

# Simulation von ORMOCER®-Materialien mit klassischen und reaktiven Kraftfeldmethoden

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Thomas Sebastian Asche, M. Sc.

2017

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Peter Behrens  
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Roland Faller  
Tag der Promotion: 18.09.2017

# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Simulation von anorganisch-organischen Hybridmaterialien mit klassischen und reaktiven Kraftfeldern. Für die Modellbildung werden ORMOCER®-I, ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-Dim01 als Beispielmaterialien verwendet, die experimentell in einem zweistufigen Verfahren über eine Sol-Gel-Reaktion und eine anschließende Polymerisation organischer funktioneller Gruppen dargestellt werden. Bei den Precursorverbindungen der Beispielmaterialien handelt es sich um organisch modifizierte Alkoxysilane und Silanole, die im ersten Syntheseschritt ein ORMOCER®-Harz aufbauen, das aus oligomeren Polysiloxanen besteht. Die organischen Modifizierungen enthalten Methacrylat- oder Styrylgruppen, über die im zweiten Syntheseschritt in einer radikalischen Polymerisation ein zusätzliches organisches Polymer aufgebaut wird. Dieses ist über die anorganischen Oligomere kovalent quervernetzt.

Ziel der Arbeit mit klassischen Kraftfeldern ist die Entwicklung einer skalierbaren Simulationsstrategie für ORMOCER®-Harze und -Polymerphasen. Die vorgestellte Simulationsstrategie basiert auf  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten, die zur Erstellung von Modellen mit gleichbleibendem Zellinhalt (*constant content*) genutzt werden. Diese sind untereinander in Dichte und Energie vergleichbar und zeigen, dass die gebildeten Oligomere, also die Bestandteile des Harzes, thermodynamisch als gleichwertig zu betrachten sind. Die Polymerisation wird mittels einer neu entwickelten *dynamischen Polymerisation* unter Nutzung von Moleküldynamiksimulationen realisiert. Die *dynamische Polymerisation* ermöglicht es, automatisiert Polymermodelle aus den Harzmodellen zu erhalten. Die Länge der organischen Polymerkette ist dabei nur durch den gewählten Polymerisationsumsatz begrenzt. In der Simulation kann das experimentell beobachtete Schrumpfungsverhalten wiedergegeben werden.

Für alle Beispielmaterialien wird der Beginn der Kondensationsreaktion des Sol-Gel-Schrittes mit reaktiven Kraftfeldmethoden erstmals in kondensierter Phase beschrieben. Um die Simulationen zu ermöglichen, wurde ein neuer Kraftfeldtyp für unreaktive Sauerstoffatome eingeführt. Die Simulationen ermöglichen in Kombination mit den in dieser Arbeit neu entwickelten Analyseverfahren einen qualitativen Einblick über die bei der Synthese ablaufenden Reaktionen. Dabei werden Analysen der chemischen Umgebung von Sauerstoff- und Siliciumatomen, der gebildeten Oligomere und deren Verknüpfungsmustern, sowie der Reaktionen vorgestellt.

**Stichworte** anorganisch-organische Hybridmaterialien; ORMOCER®; Modellierung; Kraftfeldmethoden; reaktive Kraftfeldmethoden



# Abstract

This thesis deals with the simulation of inorganic-organic hybrid materials employing classical and reactive force field methods. As examples for this class of materials, ORMOCER®-I, ORMOCER®-27sc, and ORMOCER®-Dim01 are simulated. Experimentally, these materials are synthesized in a two-step procedure consisting of a sol-gel reaction and a subsequent polymerization of organic moieties. The precursors used in the synthesis of these materials are organically modified alkoxy silanes and silanols. In the first step, the precursors react to oligomeric polysiloxanes resulting in an ORMOCER® resin. The organic moieties include methacrylate or styryl groups which are processed in a radical polymerization in the second step. Thus, an organic polymer covalently cross-linked by inorganic oligomers is obtained.

The aim was to develop a scalable simulation strategy for a reliable generation of ORMOCER® resin and polymer models. The method presented is based on  $^{29}\text{Si}$ -NMR data, which are used for the construction of *constant content* resin models. The models are comparable in density and energy. It is shown that all oligomers used in the modeling are equivalent in terms of thermodynamics. The newly developed polymerization procedure, the *dynamic polymerization*, employs molecular dynamics and can be used to obtain a polymer structure directly from resin models. The chain length of the polymer is limited by the chosen conversion degree. The experimentally observed shrinkage behavior is well reproduced in the simulations.

The initial stages of the condensation reactions in the sol-gel step are simulated with reactive force field methods for all treated materials. The reactions are described in condensed phase simulations. A new force field type for oxygen atoms not participating in the sol-gel reaction was introduced to enable the simulation of ORMOCER® materials. Newly developed analyses allow a qualitative understanding of the underlying reactions. For this purpose, the chemical environment of oxygen and silicon atoms as well as the oligomers and their linking patterns are analyzed. An algorithm for reaction detection is presented in addition.

**Keywords** inorganic-organic hybrid materials; ORMOCER®; modeling; force field methods; reactive force fields



# Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle einigen Personen danken, die mich während meiner knapp neun Jahre an der Leibniz Universität begleitet, unterstützt und gefördert haben.

Zunächst gilt mein Dank Prof. Dr. Peter Behrens, der mir in seinem Arbeitskreis die Möglichkeit gab, nach Bachelor- und Masterarbeit auch während meiner Promotion an einem Thema aus dem Bereich des Molecular Modeling zu arbeiten. Die finanzielle Unterstützung für diverse Hardwarekäufe ermöglichte unserer kleinen Untergruppe den Aufbau eines institutseigenen Clusters, der insbesondere für die Simulationen mit klassischen Kraftfeldern genutzt wurde.

Ein besonderer Dank gilt meinem Korreferenten Prof. Dr. Roland Faller. Er ermöglichte mir nicht nur einen spannenden Auslandsaufenthalt an der University of California, Davis, sondern unterstützte mich auch währenddessen und danach in einer Vielzahl von Gesprächen bei der Durchführung und Auswertung der reaktiven Kraftfeldsimulationen.

Prof. Dr. Franz Renz danke ich sowohl für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bei meiner Disputation als auch für das Korreferat meiner Masterarbeit und zusätzlich für angeregte Diskussionen nach meinen Vorträgen.

Dr. Andreas M. Schneider möchte ich an dieser Stelle für die langfristige wissenschaftliche Unterstützung danken. Von Beginn an stand er als Ansprechpartner insbesondere für Fragen im Bereich des Molecular Modeling zur Verfügung. Durch die Verlegung und flexible Planung mehrerer Praktika unterstützte er meinen Aufenthalt in Davis, wofür ich ihm an dieser Stelle erneut danken möchte.

Meinen HiWis und Forschungspraktikanten Lauritz T. Bußfeld, Henrik Bradtmüller und Sven Herbers danke ich für ihre geleistete Arbeit, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Den aktuellen und ehemaligen Simulanten des AK Behrens, namentlich Mirja Duderstaedt, Malte Schäfer, Lauritz T. Bußfeld, Sebastian Lilienthal und Sebastian Fessel, danke ich für die vielen Gespräche, Hilfestellungen und Tipps über viele Jahre.

Den fleißigsten Korrekturlesern, Dr. Wolfgang K. Asche und Dr. Andreas M. Schneider, danke ich für die zahllosen Hinweise, die sie in die Erstellung dieser Arbeit einfließen ließen.

Den guten Geistern im Sekretariat, Merle Feldt und Birgit Zekoll, danke ich für ihre immer kompetente Hilfe in vielen administrativen Fragen. Dem gesamten Arbeitskreis Behrens möchte ich unter anderem für viele schöne Stunden mit spannenden Diskus-

sionen zu Themen aus dem chemischen und nicht-chemischen Umfeld danken, aber auch für die Teilnahme an der Laufgruppe „Laufomotive Behrens“ und für weitere Aktivitäten, wie die gemeinsame Teilnahme am Chemiepokal. Es sind schöne Erinnerungen, die ich gerne mitnehme.

Durch mein gesamtes Studium haben mich Kim D. Kreisköther, Niklas Burblied und Torben Meyer begleitet. Das ist eine so lange Zeit, dass ich mich nicht mehr daran erinnern kann, euch nicht zu kennen. Glücklicherweise möchte ich das auch nicht; ich bin froh, dass ihr ein wichtiger Teil meines Lebens seid. Das gilt gleichermaßen für Jann Lippke und Fabian L. Kempf, die ebenfalls auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Noch länger kennen mich wohl nur meine Eltern Gudrun und Wolfgang, meine Großeltern Karl und Leni, mein Bruder Matthias und meine Freundin Marion. Sie alle unterstützen mich in meinem Weg, und ich bin euch dafür sehr dankbar. Einen speziellen Dank möchte ich an Lois Gail Dudman aussprechen, die mich in ihrem Haus in Davis als Fremden aufnahm. Bei meiner Abreise wenige Monate später verließ ich nicht nur ihr Haus, sondern auch eine wundervolle Person, eine Freundin, deren Unterstützung für mich und Marion nicht in Worte zu fassen ist.

Für die finanzielle Unterstützung während meines Studiums und meiner Forschung zu dieser Dissertation möchte ich mich abschließend bei der Leibniz Universität Hannover, der Sartorius Stedim Biotech SA, dem Promotionsprogramm MARIO, der Graduiertenakademie der Universität Hannover sowie dem Hochschulbüro für Internationales der Universität Hannover bedanken. Der größte Dank gebührt allerdings meinen Eltern, die mir jederzeit den Rücken freihielten, wenn es nötig war.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>13</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>15</b>
<b>2 Allgemeine Grundlagen</b>	<b>19</b>
2.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien . . . . .	19
2.1.1 ORMOCER®-Materialien . . . . .	21
2.1.2 Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen . . . . .	24
2.1.3 Radikalische Polymerisationsreaktionen . . . . .	29
2.2 Klassische Kraftfeldsimulationen . . . . .	31
2.2.1 Allgemeines . . . . .	31
2.2.2 Berechnung von Viskositäten . . . . .	36
2.3 Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern . . . . .	40
2.3.1 ReaxFF . . . . .	41
2.3.2 Kinetische Auswertungen . . . . .	48
<b>3 Methodik</b>	<b>51</b>
3.1 Klassische Kraftfeld-Simulationen . . . . .	51
3.1.1 Validierung des COMPASS-Kraftfeldes . . . . .	52
Berechnung einer Glasübergangstemperatur . . . . .	53
Berechnung einer Schmelztemperatur . . . . .	54
Berechnung von Schwingungsfrequenzen . . . . .	54
3.1.2 Entwicklung vergleichbarer Harzmodelle für ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc . . . . .	55
3.1.3 Berechnung von Viskositäten . . . . .	58
3.1.4 Entwicklung einer Strategie für die dynamische Modellbildung von Polymeren . . . . .	60
3.2 Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern . . . . .	63
3.2.1 Verwendete ReaxFF-Parameter . . . . .	65
3.2.2 Auswertungsmethodiken . . . . .	68
Analyse der Sauerstoffspezies . . . . .	69
Analyse der Siliciumspezies . . . . .	70
Analyse der Oligomere . . . . .	72
Analyse der Reaktionskinetik . . . . .	72

3.2.3	Aufbau der Simulationszellen . . . . .	74
	ORMOCER®-27sc . . . . .	75
	ORMOCER®-I . . . . .	76
	ORMOCER®-Dim01 . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>77</b>
4.1	Klassische Kraftfeldsimulationen . . . . .	77
4.1.1	Validierung des COMPASS-Kraftfeldes . . . . .	77
	Berechnung der Glasübergangstemperatur für das Kondensationsprodukt von ORMOCER®-Dim01 . . . . .	78
	Berechnung der Schmelztemperatur für das Kondensationsprodukt von ORMOCER®-Dim01 . . . . .	79
	Berechnung von Schwingungsfrequenzen der Precursorverbindungen von ORMOCER®-I . . . . .	82
4.1.2	Viskositätsberechnungen für Polydimethylsiloxane . . . . .	84
4.1.3	Modelle der ORMOCER®-Harze . . . . .	91
4.1.4	Modelle der Hybridpolymere . . . . .	97
4.1.5	Einordnung der Ergebnisse mit klassischen Kraftfeldmethoden	104
4.2	Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern . . . . .	109
4.2.1	Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc . . . . .	110
	Simulationen mit 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen . . . . .	111
	Simulationen mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen . . . . .	123
	Simulationen mit angepassten funktionellen Gruppen . . . . .	134
4.2.2	Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I . . . . .	152
	Simulationen mit 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen . . . . .	153
	Simulationen mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen . . . . .	159
	Simulationen mit angepassten funktionellen Gruppen . . . . .	171
4.2.3	Vergleich der Polykondensation von ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-I . . . . .	186
	Grundsätzlicher Vergleich . . . . .	186
	Kondensationsverhalten nach vollständiger Hydrolyse . . . . .	189
	Hydrolyseverhalten von MEMO und pSTMS . . . . .	192
	Zusammenfassung . . . . .	195
4.2.4	Kinetische Auswertung der simulierten Reaktionen . . . . .	196
	ORMOCER®-27sc . . . . .	197
	ORMOCER®-I und Vergleich . . . . .	203
	Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen . . . . .	206

4.2.5	Reaktionen von ORMOCER®-Dim01 . . . . .	212
	Das Standardmodell: 100 Precursor-, 100 Wassermoleküle . . .	213
	Veränderung der Anzahl der Wassermoleküle und des Hydro- lysegrads . . . . .	218
	Simulationen mit zusätzlichem Lösungsmittel . . . . .	226
4.2.6	Einfluss der gewählten Bindungsordnung auf die Auswertung .	230
	Einfluss auf die Analyse der Sauerstoffspezies . . . . .	230
	Einfluss auf die Analyse der Siliciumspezies . . . . .	234
4.2.7	Einordnung der Ergebnisse der reaktiven Simulationen . . . .	237
	Einordnung der Simulationstemperatur . . . . .	237
	Abbildung des pH-Wertes . . . . .	239
	Wasserzugabe in Simulationen von ORMOCER®-I und ORMO- CER®-27sc . . . . .	240
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>243</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>249</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>269</b>
7.1	Ergänzende Formeln . . . . .	269
7.2	Abbildungen zur Auswertung klassischer Simulationen . . . . .	270
7.3	Abbildungen zur Auswertung reaktiver Simulationen . . . . .	271
7.4	Abbildungen zur kinetischen Auswertung reaktiver Simulationen . . .	272
7.5	Auswertungen weiterer reaktiver Moleküldynamiken . . . . .	280
7.6	Verwendetes Kraftfeld für reaktive Simulationen . . . . .	281
7.7	Verwendete Skripte . . . . .	286
7.7.1	Berechnung von Viskositäten in Materials Studio . . . . .	286
7.7.2	Dynamische Erzeugung von Polymerstrukturen aus Harzmo- dellen . . . . .	290
7.7.3	Konvertierung von Materials Studio zu LAMMPS . . . . .	297
7.7.4	Auswertung der reaktiven Dynamiken . . . . .	300
7.8	Veröffentlichungen . . . . .	328
7.9	Lebenslauf . . . . .	330



# Abkürzungsverzeichnis

<b>aaRRDyn</b>	adaptive accelerated ReaxFF Reactive Dynamics
<b>AIREBO</b>	adaptive intermolecular reactive empirical bond order
<b>API</b>	application programming interface, Programmierschnittstelle
<b>BB</b>	Bond-Boost
<b>COMB</b>	charge-optimized many-body (potential)
<b>COMPASS</b>	condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies
<b>D</b>	1,3-bis-methacryloxymethyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DPD</b>	Diphenylsilandiol
<b>DSC</b>	differential scanning calorimetry, dynamische Differenzkalorimetrie
<b>EEM</b>	electron equilibration method
<b>EMD</b>	Equilibriums-Moleküldynamik
<b>EM</b>	Energieminimierung
<b>G-J/F</b>	Grønbech-Jensen/Farago, bei Thermostaten
<b>kMC</b>	kinetische Monte Carlo Simulationen
<b>MC</b>	Monte Carlo
<b>MD</b>	Moleküldynamik
<b>MEMO</b>	[3-(Methacryloxy)propyl]trimethoxysilan
<b>M</b>	(Methacryloxymethyl)dimethylethoxysilan
<b>NEMD</b>	Nicht-Equilibriums-Moleküldynamik
<b><i>NpT</i></b>	isotherm-isobares Ensemble, konstante Teilchenzahl, konstanter Druck, konstante Temperatur
<b><i>NVE</i></b>	mikrokanonisches Ensemble, konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen, konstante Energie
<b><i>NVT</i></b>	kanonisches Ensemble, konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen, konstante Temperatur
<b>PDMS-2</b>	Hexamethyldisiloxan
<b>PDMS-8</b>	Octadecamethyloctasiloxan
<b>PDMS</b>	Polydimethylsiloxan
<b>PES</b>	potential energy surface
<b>PRD</b>	Parallel Replica Dynamics
<b>pSTMS</b>	<i>para</i> -Styryltrimethoxysilan

## *Abkürzungsverzeichnis*

<b>PZC</b>	point of zero charge
<b>QEq</b>	charge equilibration
<b>REBO</b>	reactive empirical bond order
<b>RNEMD</b>	Reverse Nicht-Equilibriums-Moleküldynamik
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur

# 1 Einleitung

Anorganisch-organische Hybridmaterialien kombinieren organische und anorganische Bestandteile auf einem molekularen Level und sind seit vielen Jahren ein viel beachtetes Forschungsthema [1]. Solche Materialien sind insbesondere dann von Interesse, wenn durch die Kombination der organischen und anorganischen Anteile neue Eigenschaften erhalten werden, die nicht nur einer Mischung der ursprünglichen Bestandteile entsprechen [2].

Allgemein können Hybridmaterialien in zwei Klassen eingeteilt werden, die sich darin unterscheiden, ob starke, typischerweise kovalente, Bindungen zwischen den anorganischen und den organischen Bestandteilen vorliegen oder nicht [3]. Bei Klasse I-Hybridmaterialien kann letzteres zum Beispiel durch eine auf molekularer Ebene engmaschige Verwebung von zwei polymeren Komponenten erreicht werden, die nicht durch kovalente Bindungen zwischen den Komponenten gekennzeichnet ist [3, 4]. Als prominente Beispiele anorganisch-organischer Hybridmaterialien der Klasse II sind poröse Festkörper wie die metall-organischen Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*, MOFs [5] oder *porous coordination polymers*, PCPs [6]) sowie mit anorganischen Clustern modifizierte organische Polymere [7–11] oder kovalent aneinander gebundene anorganische und organische Polymere zu nennen [12]. In diesen Materialien liegen entweder kovalente oder starke koordinative Bindungen zwischen den anorganischen und organischen Teilkomponenten vor.

Historisch gesehen lag das Hauptproblem bei der Synthese von Hybridmaterialien in den üblicherweise unterschiedlichen Synthesetemperaturen anorganischer und organischer Materialien; die meisten organischen Materialien zersetzen sich bereits ab etwa 200 °C, während anorganische Gläser und keramische Werkstoffe bei Temperaturen ab 1000 °C hergestellt wurden [13–15]. Eine Lösung für das Problem der hohen Synthesetemperaturen zum Aufbau anorganischer Netzwerke liefert die Sol-Gel-Chemie, die den Aufbau von anorganischen Netzwerken, zum Beispiel durch die Hydrolyse und Kondensation von Metallalkoxiden, bereits bei Raumtemperatur ermöglicht. Eine erste Beschreibung dieser Reaktion für ein Siliciumalkoxid erfolgte bereits Mitte des 19. Jahrhunderts durch Ebelmen, der zugleich den beschleunigenden Einfluss von Säuren und Basen auf die Reaktion erkannte [16].

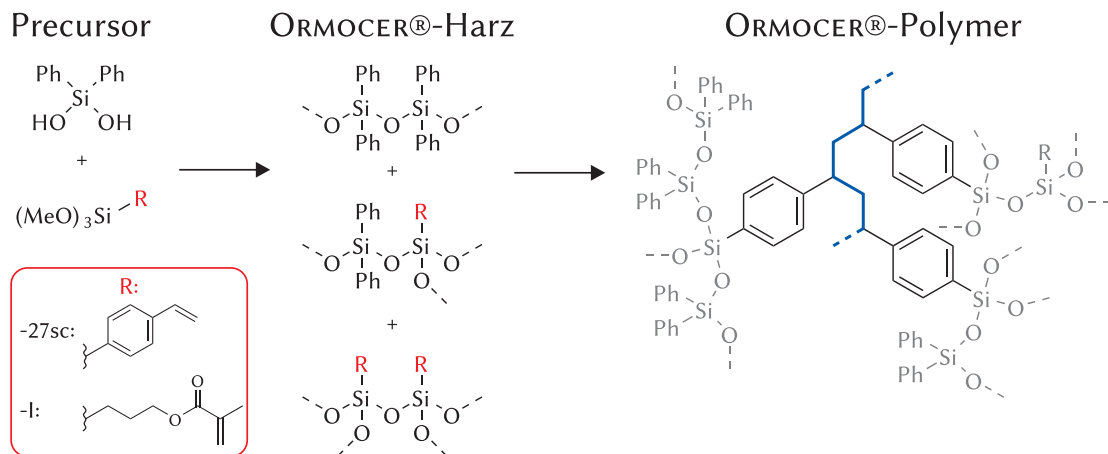
## 1 Einleitung

Eine besondere Gruppe der über Sol-Gel-Reaktionen hergestellten Hybridmaterialien der Klasse II sind die sogenannten ORMOCER®-Materialien [17]. Das Acronym ORMOCER® steht dabei für *organically modified ceramics*, also organisch-modifizierte Keramiken, und ist eine eingetragene Marke der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. in Deutschland. Charakteristisch für die ORMOCER®-Materialien ist ihr zweistufiger Herstellungsprozess: Im ersten Schritt wird aus organisch modifizierten Silanolen oder Alkoxysilanen in einer Sol-Gel-Reaktion das anorganische Polymernetzwerk aufgebaut; das resultierende Produkt wird als Harz bezeichnet. In einem zweiten Verarbeitungsschritt kann in diesem Harz eine weitere Polymerisationsreaktion ausgelöst werden, in der polymerisierbare Funktionalitäten wie Methacryl- oder Styrylgruppen, die zuvor als Substituenten über die Precursormoleküle eingebracht wurden, zur Reaktion gebracht werden. Es entsteht ein zweites, rein organisches Polymer, das mit dem anorganischen Polymer über kovalente Bindungen verbunden ist.

Die Reaktion im zweiten Schritt der Synthese kann beispielsweise durch thermische Anregung oder UV-Bestrahlung initiiert werden. Von besonderem Interesse ist jedoch die Möglichkeit, die Polymerisation durch eine Mehrphotonenabsorption zu starten [18, 19]. Eine solche Absorption mit der Auslösung einer Polymerisationsreaktion gelingt zum Beispiel im Fokus eines Femtosekundenlasers [19]. Wird der Fokuspunkt dieses Lasers durch ein zu polymerisierendes Harz bewegt, können so nahezu beliebige, dreidimensionale Strukturen direkt geschrieben werden [20, 21]. Das ORMOCER®-Harz wirkt dabei als Negativresist, der nicht belichtete Teil des Harzes kann in einem Entwicklungsschritt herausgelöst werden [22]. Auf diese Weise können beispielsweise mikrooptische Elemente [23] oder photonische Kristalle [24] erhalten werden. Weitere Anwendungen in der Optik [25, 26] oder im biomedizinischen Bereich sind möglich, als Beispiel seien hier Scaffolds für dreidimensionales Zellwachstum genannt [27, 28]. Die erreichbare Auflösung liegt dabei teilweise unter 100 nm und damit unterhalb der Beugungsbegrenzung der verwendeten Wellenlänge [27, 29]. Für diese Anwendung sind insbesondere die Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc geeignet, die sich nur in der polymerisierbaren Gruppe unterscheiden und deren Synthese schematisch in Abbildung 1.1 gezeigt ist. [30, 31].

Die im Sol-Gel-Schritt gebildeten Harze lassen sich zwar makroskopisch gut charakterisieren, die Beschreibung der Struktur auf atomistischer Ebene ist jedoch aufgrund der vielen unterschiedlichen Möglichkeiten für die gebildeten Oligomere schwierig. Aus methodischer Sicht erscheint es wünschenswert, die Struktur der zugrunde liegenden Oligomere aufzuklären, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu erkennen und für die





**Abbildung 1.1** Schematische Darstellung der Synthese von ORMOCER®-I und -27sc. Die Materialien unterscheiden sich in der polymerisierbaren Gruppe an einem Precursor (*rot markiert*), das Polymer (*rechts*) ist modellhaft für ORMOCER®-27sc abgebildet.

weitere Materialentwicklung einsetzen zu können. Atomistische Simulationen können hier helfen, einen Einblick in den molekularen Aufbau der Materialien zu erhalten. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet von Kim et al. auf der Basis von dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen (DFT-Rechnungen) an ORMOCER®-I konnten dazu bereits erste Einblicke in die Reaktionspfade zu Beginn der Polykondensationsreaktion geben, mussten sich dabei aber auf die Beschreibung der Reaktionen und Übergangszustände im Vakuum beschränken [32]. Fessel et al. zeigten später in ersten Ansätzen, dass das COMPASS-Kraftfeld [33–35] geeignet sein kann, um diese Materialien in klassischen Kraftfeldsimulationen abzubilden [36]. Dabei wurden erste Oligomerkombinationen unter periodischen Randbedingungen simuliert und somit eine kondensierte Phase abgebildet. In einem ersten, stark vereinfachten Modell wurde auch das Polymer nach dem zweiten Schritt der Synthese abgebildet.

In dieser Arbeit werden beide Ansätze aufgegriffen: Zunächst werden Simulationen mit klassischen Kraftfeldern genutzt, um eine wirklichkeitsnahe Abbildung des Hybridpolymers zu ermöglichen. Dafür müssen zunächst neue Vorgehensweisen etabliert werden, die einen Vergleich unterschiedlicher Oligomere und Harzstrukturen ermöglichen. In die Modellbildung werden dabei experimentelle Daten aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen einbezogen, um einen Bezug der Modelle zu experimentellen Daten herzustellen. Im weiteren Verlauf soll es ermöglicht werden, aus diesen Harzmodellen direkt Polymermodelle zu generieren. Im Gegensatz zum Resultat der von Fessel et al. verwendeten, simplifizierten Methode soll dabei eine realistischere Polymerstruktur gebildet werden. Im Idealfall ermöglichen die Simulationen mit klassischen Kraftfeldmethoden

## 1 Einleitung

dann zum Beispiel die Vorhersage mechanischer Eigenschaften, um direkte Struktur-Eigenschaftsbeziehungen nachweisen zu können. Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Entwicklung einer Simulationsstrategie, auf Grundlage derer im weiteren Verlauf ein besseres Verständnis der Strukturen dieser wichtigen Klasse von Werkstoffen erlangt werden kann.

Der zweite Ansatz verfolgt die Beschreibung von Reaktionen zu Beginn der Sol-Gel-Reaktion in einem Modell, das auch die Bildung größerer Oligomere in einer kondensierten Phase erlaubt. DFT-Rechnungen sind dafür aufgrund des enormen Rechenaufwandes ungeeignet, stattdessen werden Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern durchgeführt. Diese basieren auf einem kürzlich von Deetz et al. vorgestellten, reaktiven Kraftfeld für die Simulation der Polykondensation von Alkoxysilanen [37]. Der Rechenaufwand ist für diese Simulationen immer noch deutlich höher als für klassische Kraftfelder, im Gegenzug ist aber erstmals die exemplarische Beschreibung der Polykondensation in der Synthese von ORMOCER®-Materialien für kondensierte Phasen ermöglicht.

Das Ziel dieses zweiten Ansatzes liegt in der Erarbeitung von Analysemethoden, die eine Abbildung des Reaktionsverlaufes und der gebildeten Oligomere ermöglichen. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Differenzierung der Verknüpfung unterschiedlicher Precursortypen, da nach Kim et al. die unterschiedlichen Reaktionspfade deutliche energetische Unterschiede aufweisen können [32].

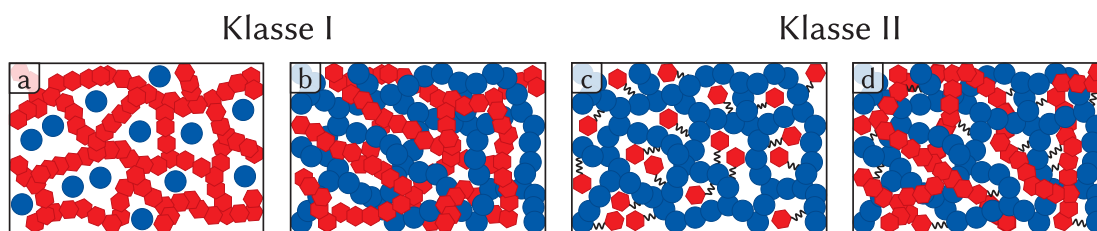
## 2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit essentiellen allgemeinen Grundlagen vorgestellt. Der erste Abschnitt widmet sich dabei den anorganisch-organischen Hybridmaterialien, insbesondere den in dieser Arbeit simulierten ORMOCER®-Materialien, sowie den Reaktionen bei deren Darstellung. In allgemeiner Form werden die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im ersten Syntheseschritt sowie die Polymerisationsreaktion im zweiten Schritt dargestellt. Im zweiten Abschnitt folgt eine kurze Einführung in die verwendeten klassischen Kraftfeldsimulationen, der dritte Abschnitt bietet abschließend eine Übersicht über die Simulation von chemischen Reaktionen mit dem reaktiven Kraftfeldansatz ReaxFF.

### 2.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, handelt es sich bei anorganisch-organischen Hybridmaterialien generell um Materialien, bei denen anorganische und organische Bestandteile auf molekularer Ebene kombiniert vorliegen [3]. Die dabei erhaltenen Eigenschaften entsprechen nicht nur der Summe der individuellen Beiträge von anorganischer und organischer Komponente, stattdessen ist häufig die Wechselwirkung zwischen beiden Teilen entscheidend für die neu gewonnenen Eigenschaften [2]. Meist werden deshalb die anorganisch-organischen Hybridmaterialien nach der Art der Wechselwirkung zwischen den Komponenten in zwei Klassen eingeteilt: Klasse I-Hybridmaterialien sind solche, bei denen nur schwache Wechselwirkungen zwischen anorganischen und organischen Anteilen auftreten, wie beispielsweise van der Waals- oder schwache Wasserstoffbrückenbindungen. Hybridmaterialien der Klasse II weisen hingegen starke Bindungen zwischen den Komponenten auf, typischerweise sind dies ionische, kovalente oder starke koordinierende Bindungen.

Abbildung 2.1 zeigt einige Beispiele von Hybridmaterialien der Klassen I und II. Das erste Beispiel für Klasse I-Hybridmaterialien (a) zeigt organische Moleküle oder Cluster, die in einer anorganischen Matrix eingebettet sind, ohne dabei eine kovalente Bindung zu dieser aufzubauen. Ein Beispiel für diese Art von Materialien sind in Silica eingebettete Farbstoffmoleküle [38, 39]. Das zweite Teilbild (b) hingegen zeigt ein



**Abbildung 2.1** Hybridmaterialien der Klasse I (*links*, a und b) haben keine kovalenten Bindungen zwischen anorganischen (*rot*) und organischen (*blau*) Bestandteilen. Hybridmaterialien der Klasse II weisen starke Bindungen (*schwarz*) zwischen anorganischen und organischen Bestandteilen auf (*rechts*, c und d). Darstellung gemäß der Klassifizierung von Kickelbick [3].

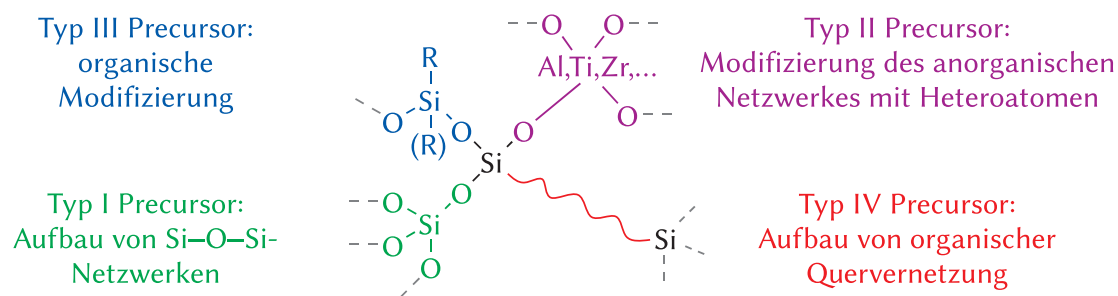
miteinander verwobenes Polymernetzwerk, bei dem ein anorganisches und ein organisches Polymer gemeinsam vorliegen, die einzelnen Netzwerke aber nicht miteinander kovalent verbunden sind. Solche Materialien lassen sich beispielsweise durch gleichzeitige Polymerisierung von zwei Monomeren [4] oder durch Zwillingspolymerisation spezieller Ausgangsverbindungen erhalten [40–42].

Die beiden rechten Darstellungen in Abbildung 2.1 zeigen hingegen Klasse II Hybridmaterialien. Diese können beispielsweise (Teilbild c) durch Anbindung von anorganischen Clustern an organische Polymere erhalten werden [7, 8, 10]. Es ist aber auch möglich, einzelne Cluster an mehrere Polymerketten anzubinden, sodass eine Quervernetzung über anorganische Cluster entsteht [9, 43, 44]. Das vierte Teilbild (d) zeigt anorganische und organische Polymerstrukturen, die über kovalente Bindungen miteinander quervernetzt sind. Solche Materialien können zum Beispiel erhalten werden, wenn zunächst anorganische Polymerstrukturen über eine Sol-Gel-Reaktion aufgebaut werden und anschließend eine Quervernetzung organischer Funktionalitäten durchgeführt wird, wie es beispielsweise in der Synthese der organisch-modifizierten Keramiken (*organically modified ceramics*, ORMOCER®s) durchgeführt wird [17, 45, 46]. Die in dieser Arbeit behandelten Materialien ORMOCER®-I [47] und ORMOCER®-27sc [30] sind dieser Gruppe von Hybridmaterialien zuzuordnen, das Material ORMOCER®-Dim01 als einfaches Modellmaterial entspricht eher einer Quervernetzung über anorganische Cluster (Teilbild c), da die anorganische Polymereinheit mit nur drei Atomen sehr kurz ist [48, 49]. Die ORMOCER®-Materialien werden in Abschnitt 2.1.1 im Einzelnen vorgestellt, im Anschluss daran erfolgt eine kurze Vorstellung der beiden Syntheseschritte in Abschnitt 2.1.2 (Sol-Gel-Schritt) und Abschnitt 2.1.3 (radikalische Polymerisation) für die hier behandelten Materialien.

### 2.1.1 ORMOCER®-Materialien

Bei den ORMOCER®-Materialien handelt es sich um eine spezielle Gruppe anorganisch-organischer Hybridmaterialien, die in einem zweistufigen Darstellungsprozess aus organisch modifizierten Alkoxysilan- oder Silanolprecursorverbindungen erhalten werden [22]. Dadurch sind bereits zu Beginn der Reaktion starke Bindungen zwischen der anorganischen und der organischen Komponente gegeben. Der erste Schritt in der Synthese dient dem Aufbau einer anorganischen Polymerstruktur über eine Sol-Gel-Reaktion (vgl. Abschnitt 2.1.2), die im Falle der ORMOCER®-Materialien allerdings nicht bis zum Gel, sondern nur bis zu einem sogenannten Harz führt [46]. Die anorganischen Netzwerke können dabei mit einer Ausdehnung von einigen Nanometern vergleichsweise klein sein und können dann am ehesten als „Oligomere“ beschrieben werden [22, 32, 50]. Durch eine andere Wahl der Edukte können aber auch gezielt größere Netzwerkstrukturen aufgebaut werden [13]. Im zweiten Schritt der ORMOCER®-Synthese erfolgt der Aufbau eines organischen Polymers durch die Vernetzung zuvor eingebrachter funktioneller Gruppen, die kovalent an das anorganische Polymer gebunden vorliegen. Die Reaktionsmöglichkeiten sind vielfältig, es können beispielsweise Methacrylat- oder Styrylgruppen für eine radikalische Polymerisation genutzt werden [31, 47, 51], weitere Optionen sind die Verwendung von anionisch polymerisierbaren Epoxidgruppen oder die Kombination von Thiol- und Vinylgruppen, die in einer radikalischen Polyaddition zu Thioethern umgesetzt werden können [46, 52].

Die unterschiedlichen Precursormoleküle, die in der Synthese von ORMOCER®-Materialien eingesetzt werden können, lassen sich nach Haas et al. nach ihrer strukturellen Ausrichtung in vier Typen einteilen [46]. Eine Übersicht über den jeweiligen Einfluss auf die Materialstruktur ist in Abbildung 2.2 gegeben. Typ I und Typ II Precursormoleküle dienen dem Aufbau eines anorganischen Netzwerks, tragen aber selbst keine organischen Modifizierungen. Es wird unterschieden zwischen dem Aufbau



**Abbildung 2.2** Übersicht des Einflusses der unterschiedlichen Precursortypen auf die Struktur von ORMOCER®-Materialien nach Haas [46].

reiner Si–O–Si-Netzwerke mit Siliciumatomen (Typ I) durch Siliciumtetraalkoxide und dem Einbringen von Heteroatomen wie Titan, Aluminium oder Zirkonium (Typ II) durch entsprechende Heteroalkoxide. Das anorganische Netzwerk kann durch Verwendung von Typ III-Precursorverbindungen mit unreaktiven organischen Gruppen modifiziert werden. Hier sind insbesondere Phenyl-, Perfluoralkan- oder Methylgruppen zu nennen, die unter anderem einen Einfluss auf die Hydrophobizität zeigen. Die entsprechenden Precursor tragen sowohl hydrolyisierbare Gruppen als auch unreaktive organische Reste am zentralen Siliciumatom. Typ IV-Precursorverbindungen bringen hingegen eine Funktionalisierung ein, die eine spätere organische Quervernetzung der anorganischen Polymere ermöglicht. Im Prinzip können die unterschiedlichen Precursortypen zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften beliebig kombiniert werden, für die Durchführung des zweistufigen Herstellungsverfahrens ist jedoch ein gewisser Anteil an Typ IV-Precursorverbindungen nötig.

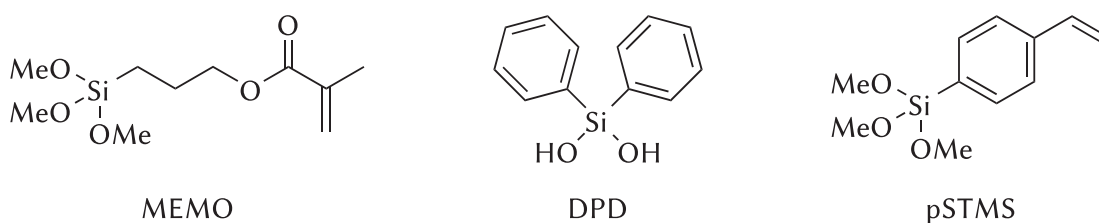
Je nach Anwendung können ORMOCER®-Materialien mit unterschiedlichen Verhältnissen von anorganischem und organischem Anteil synthetisiert werden, eine zusätzliche Beimengung anorganischer Füllstoffe ist ebenfalls denkbar [46, 53]. Die mengenmäßig wichtigsten Anwendungsbereiche für ORMOCER®-Materialien sind zahnfarbene Füllmaterialien [54–57] und Beschichtungen von verschiedensten Substraten [17, 58, 59]. Einige der Vorteile von Zahnfüllmaterialien auf ORMOCER®-Basis sind die geringen Materialschrumpfungen während der Polymerisation, die gute Ästhetik und die hohe Biokompatibilität durch einen geringeren Anteil an auswaschbaren Monomeren [60, 61]. Inzwischen sind ORMOCER®-Formulierungen auch vollständig ohne verdünnende Monomere erhältlich und klinisch erfolgreich anwendbar [57, 62]. Beschichtungen auf Basis von ORMOCER®-Materialien dienen unter anderem zur Verbesserung der Kratzbeständigkeit, zum Einfärben von Gläsern, zur gezielten Beeinflussung des Benetzungsverhaltens unterschiedlicher Oberflächen oder in Anti-Beschlag- und Anti-Statik-Beschichtungen [58, 59, 63].

Die Polymerisation im zweiten Schritt der Synthese kann auch durch Mehrphotonenabsorption ausgelöst werden, zum Beispiel im Fokus eines Lasers geeigneter Wellenlänge im nahen IR-Bereich [19]. Dabei wird ausgenutzt, dass das verwendete ORMOCER®-Harz transparent für die Laserwellenlänge ist und die Energie eines Photons nicht zur Auslösung der Polymerisationsreaktion durch die Spaltung eines Initiatormoleküls ausreicht. Im Fokus des Lasers ist die Photonendichte jedoch so hoch, dass es zur Absorption von zwei oder mehr Photonen durch ein Initiatormolekül gleichzeitig kommen kann [18]. Das Initiatormolekül wird gespalten und löst dann eine radikalische Polymerisation der funktionellen Gruppen der Typ IV-Precursorverbindungen aus [19].

Mit dieser Technik können Strukturen mit Detailauflösungen von unter 100 nm erhalten werden [29, 64]. Die ORMOCER®-Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc, deren Precursorverbindungen in Abbildung 2.3 dargestellt sind, eignen sich ebenfalls für die Darstellung solcher feiner Strukturen unterhalb des Beugungslimits [30, 31]. Beide Materialien sind dabei analog aufgebaut und basieren auf einer Kombination des Silandiols Diphenylsilandiol (DPD) und eines Trialkoxysilans mit einer polymerisierbaren Gruppe als organischer Funktionalisierung im molaren Verhältnis von 1:1. Im Falle des ORMOCER®-I ist die polymerisierbare Gruppe eine über einen Propylrest angebundene Methacrylatgruppe ([3-(Methacryloxy)propyl]trimethoxysilan, MEMO), bei ORMOCER®-27 ist es eine *para*-Styrylgruppe (*para*-Styryltrimethoxysilan, pSTMS) [31, 47].

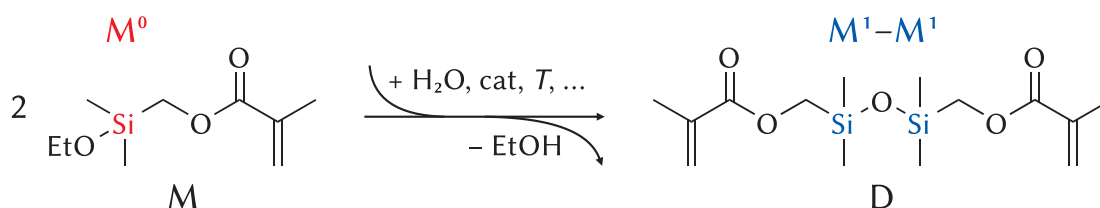
Für Strukturen in Bereichen unter 100 nm ist es denkbar, dass die individuelle Struktur der Oligomere einen größeren Einfluss auf die Polymerisation über Mehrphotonenpolymerisation hat. Im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms 1327 „Optisch erzeugte Sub-100nm Strukturen für biomedizinische und technische Applikationen“ wurden daher bereits erste Simulationen der Strukturen dieser beiden ORMOCER®-Materialien vorgenommen [36, 65]. Für die Neuentwicklung einer besseren Modellierungsstrategie in dieser Arbeit ist es daher zweckmäßig, die Simulationen zunächst an diesen beiden Materialien durchzuführen, da sowohl auf die Ergebnisse vorheriger Simulationen als auch auf bekannte experimentellen Daten zurückgegriffen werden kann.

In Ergänzung zu ORMOCER®-I und -27sc kann das Modellmaterial ORMOCER®-Dim01 für grundlegende Simulationen verwendet werden. Dieses wird nur aus einer einzigen Precursorverbindung, (Methacryloxymethyl)dimethylethoxysilan („Monomer“, M) dargestellt. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 2.4 angegeben. Da es sich bei der Ausgangsverbindung M um einen M-Typ Precursor mit nur einer hydrolysierten Gruppe am Siliciumatom handelt, kann in einer Kondensationsreaktion nur ein mögliches Kondensationsprodukt entstehen. Dieses Disiloxan, 1,3-bis-methacryloxy-



**Abbildung 2.3** Übersicht über die Precursor von ORMOCER®-I (MEMO + DPD, molares Verhältnis 1:1) und ORMOCER®-27sc (DPD + pSTMS, molares Verhältnis 1:1).

## 2 Allgemeine Grundlagen



**Abbildung 2.4** Schematische Darstellung der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01. Die M<sup>0</sup>-Precursor M werden zu M<sup>1</sup>-M<sup>1</sup>-Disiloxanen D umgesetzt.

methyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan („Dimer“, D), stellt die kleinste mögliche Einheit eines ORMOCER®-Oligomers dar und kann daher ideal in allgemeinen Validierungsrechnungen für ORMOCER®-Materialien verwendet werden [49].

### 2.1.2 Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen

Grundlage der Synthese vieler anorganisch-organischen Hybridmaterialien ist die Sol-Gel-Chemie und damit die Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen und verwandten Verbindungen. Die Sol-Gel-Reaktionen als solche sind seit den späten 1930er Jahren Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Diese Anfänge sind in umfassenden Monographien von Iler nachzuvollziehen, die sich ausschließlich mit Silica in wässrigen Systemen, der Polymerisation, Gelierung und möglichen Anwendungen befassen [66, 67]. Als Standardwerk über die Chemie des Sol-Gel-Verfahrens, insbesondere auch im Hinblick auf organische modifizierte Siliciumverbindungen, kann das ausführliche Buch von Brinker und Scherer gelten [13]. Die Vorstellung der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen beschränkt sich in diesem Abschnitt auf die für das Verständnis der Arbeit nötigen Grundlagen. Für eine detaillierte Vorstellung, die den Rahmen dieses Kapitels bei weitem übertrifft, sei auf die bereits vorgestellte Literatur verwiesen [13].

Abbildung 2.5 zeigt die Grundreaktionen der Darstellung von ORMOCER®-Harzen aus Alkoxysilan- oder Silanolprecursormolekülen über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Drei Reaktionen sind für die Bildung von Oligomeren essentiell: Erstens die Hydrolyse eines Alkoxysilans zu einem Silanol, zweitens die Kondensation zweier Silanolgruppen und drittens die Kondensation zwischen einem Alkoxysilan und einem Silanol („Alkoholkondensation“). Die Kondensationsreaktionen können auch als *Oxolation* respektive *Alkoxolation* bezeichnet werden, diese Bezeichnungen sind allerdings eher für die Reaktionen von Metallalkoxiden zu Metalloxiden geläufig. Für Siliciumverbindungen sind die Bezeichnungen (*Wasser-*)*kondensation* und *Alkoholkondensation*



Hydrolyse



Kondensation (Oxolation)



Alkoholkondensation (Alkoxolation)



**Abbildung 2.5** Darstellung der klassischen Grundreaktionen für Sol-Gel-Reaktionen, die auch im ersten Schritt der Synthese von ORMOCER®-Materialien auftreten. Die Bezeichnungen *Oxolation* und *Alkoxolation* finden sich häufiger im Zusammenhang mit Metalloxiden und -alkoxiden, in dieser Arbeit werden daher für Silanverbindungen die Bezeichnungen *Kondensation* und *Alkoholkondensation* bevorzugt [13].

häufiger und werden daher in dieser Arbeit bevorzugt verwendet, prinzipiell sind die Bezeichnungen synonym zu verwenden [13]. Alle drei Reaktionen laufen als Gleichgewichtsreaktionen ab, das Verhältnis der Reaktionsraten zueinander hängt häufig sowohl vom Verhältnis von Alkoxy-silangruppen und Wasser, als auch vom gewählten Katalysator ab. Für eine Abschätzung kann das molare Verhältnis von Wassermolekülen zu Siliciumatomen  $r$  verwendet werden:

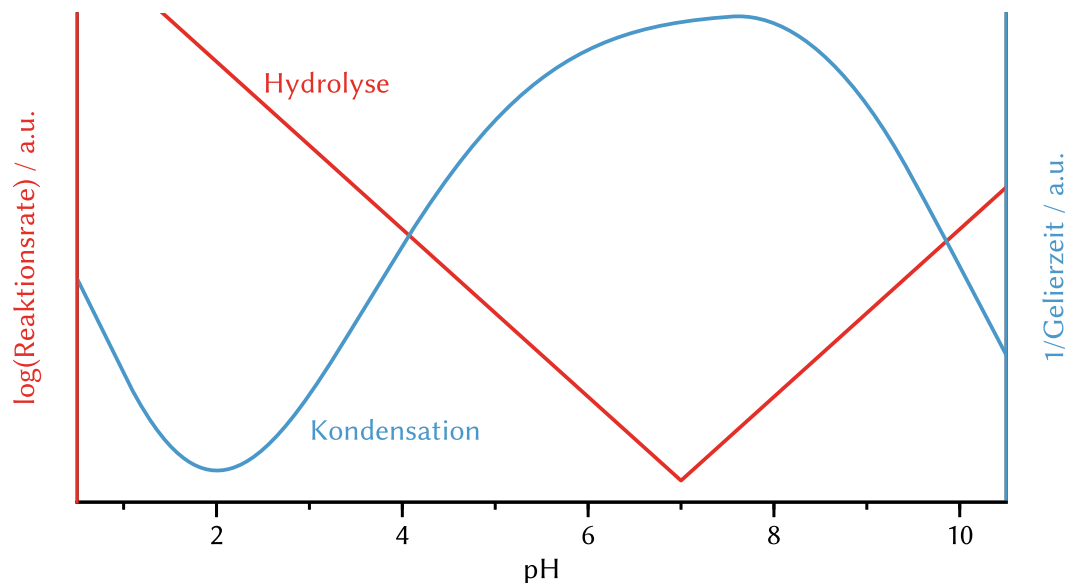
$$r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Si}}} \quad (2.1)$$

Generell ist die Hydrolyse und anschließende Kondensation bei hohen Werten von  $r$  bevorzugt gegenüber der partiellen Hydrolyse und Alkoholkondensation, die eher bei geringeren Wassermengen bevorzugt abläuft. Theoretisch ist für die vollständige Umsetzung eines Tetraalkoxysilans ein  $r$ -Wert von 2 ausreichend, da aus der anschließenden Kondensation erneut Wasser frei wird. Generell wird bei kleinen Werten für  $r$  unter saurer Katalyse ein weniger stark kondensiertes Produkt erhalten als bei großen Werten für  $r$  und basischer Katalyse; letzteres führt zu hochkondensierten, sphärischen Partikeln [68].

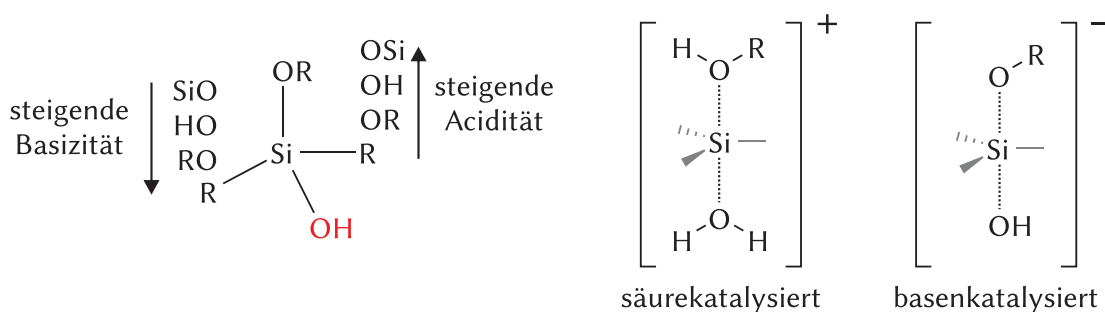
Die drei in Abbildung 2.5 dargestellten Reaktionen lassen sich generell sowohl durch Säuren oder Basen katalysieren, geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder NH<sub>3</sub> [69]. Die Hydrolysereaktion zeigt dabei ein Minimum in der Reak-

## 2 Allgemeine Grundlagen

tionsgeschwindigkeit bei einem neutralen pH-Wert ( $\text{pH} \approx 7$ ), wie in Abbildung 2.6 in rot dargestellt ist. Generell wird erwartet, dass fünffach koordinierte Übergangszustände am Siliciumatom durchlaufen werden: entweder durch den Angriff eines Wassermoleküls an ein protoniertes Alkoxysilan (saure Katalyse, positiv geladener Übergangszustand) oder durch den Angriff eines  $\text{OH}^-$ -Ions an ein unprotoniertes Alkoxysilan (basische Katalyse, negativ geladener Übergangszustand). Eine Darstellung der Übergangszustände ist in Abbildung 2.7 gegeben [13]. Die Hydrolyse zeigt sich im Bereich von  $2 \leq \text{pH} \leq 10$  häufig spezifisch säure- oder basenkatalysiert und hängt damit direkt von der Konzentration der  $\text{H}^+$ - beziehungsweise  $\text{OH}^-$ -Ionen ab. Bei höheren  $\text{OH}^-$ -Konzentrationen kann hingegen häufig keine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse beobachtet werden [71]. Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Kondensation, dargestellt in Abbildung 2.6 als reziproke Gelierzeit in blau, zeigt ein Minimum am isoelektrischen Punkt von Silica, der in etwa dem *point of zero charge* (PZC) der gebildeten Partikel entspricht. Bei pH-Werten die kleiner oder größer sind, läuft die Kondensation säurekatalysiert (Silanolgruppen am Partikel sind protoniert) beziehungsweise basenkatalysiert (Silanolgruppen am Partikel sind deprotoniert) ab, mögliche Übergangszustände sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Abnahme der reziproken Gelzeit bei pH-Werten über 10 ist unter anderem auf die



**Abbildung 2.6** Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Hydrolyse und Kondensation vom pH-Wert für  $r = 1.5$ , die Reaktionsrate und inverse Gelierzeit können als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit verstanden werden. Darstellung gemäß Daten aus [70].



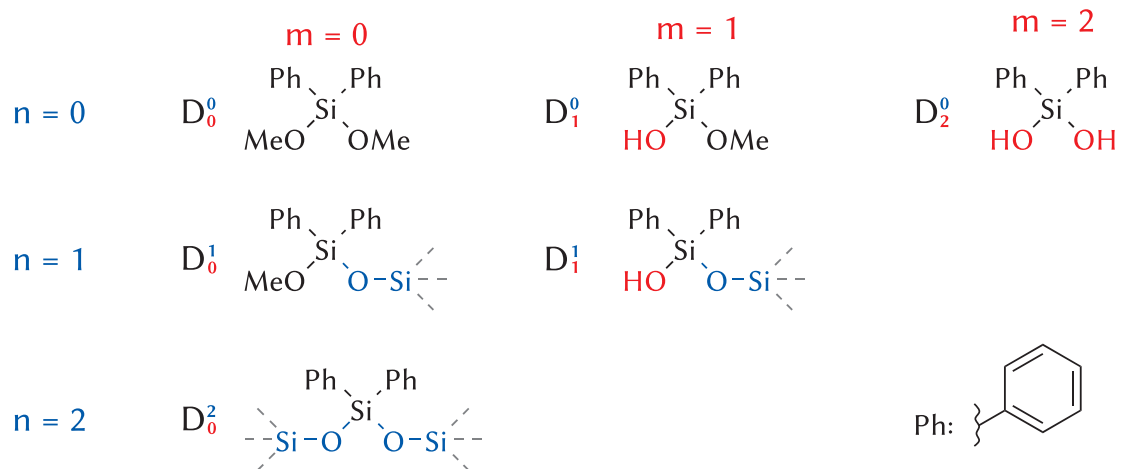
**Abbildung 2.7** Einfluss der Substituenten und der Kondensation auf die Acidität einer Silanolgruppe (rot markiert, links). Die Übergangszustände in der Hydrolyse sind für Säurekatalyse positiv, für Basenkatalyse negativ geladen (rechts). Abbildung nach [13].

Stabilisierung der geladenen Partikel in Lösung zurückzuführen, die eine weitere Kondensation behindern. In diesem Bereich werden auch die sphärischen Stöber-Partikel synthetisiert [68]. Auch können bei diesen pH-Werten Siloxane hydrolysiert werden, dies entspricht der Rückreaktion der Kondensation in Abbildung 2.5.

Ein zusätzlicher Einfluss auf die Geschwindigkeit von Hydrolyse und Kondensation haben induktive Effekte, die zum einen durch die erreichte Kondensation, aber auch durch die Substituierung der Siliciumatome auftreten. Beide haben direkten Einfluss auf die Elektronendichte am Siliciumatom. Allgemein führt eine Substituierung mit elektronenschiebenden Substituenten wie Alkylresten durch die Erhöhung der Elektronendichte am Siliciumatom zu einer Erhöhung der Basizität und einer Verringerung der Acidität der Silanolgruppen, wie in Abbildung 2.7 (links) dargestellt ist. Dadurch führt die Substitution einer Alkoxygruppe durch einen Alkylrest unter Säurekatalyse zu einer Beschleunigung der Hydrolyse, bei Basenkatalyse wird ein gegenläufiger Trend beobachtet [13]. Daraus folgt, dass unter basenkatalytischen Bedingungen durch die Hydrolyse jeder Alkoxysilangruppe die nächste Hydrolyse beschleunigt wird; die für eine Kondensation bereitstehenden Monomere sind also zumeist vollständig hydrolysiert. Unter säurekatalysierten Bedingungen ist hingegen die weitere Hydrolyse verlangsamt, für eine Kondensation stehen viele partiell hydrolysierte Monomere zur Verfügung.

Um die Precursor sowie deren individuelle Hydrolyse und Kondensation im Einzelnen zu benennen und vergleichen zu können, wird eine eindeutige Nomenklatur benötigt, die in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Es hat sich durchgesetzt, dass die Precursor anhand der Anzahl an Sauerstoffatomen am Silicium zunächst in unterschiedliche Typen von M, D, T und Q eingeteilt werden, dabei sind entsprechend 1, 2, 3 beziehungsweise 4 Sauerstoffatome am Silicium gebunden. Durch einen hochgestellten Index n wird dann die Zahl der durchlaufenen Kondensationen und damit die Zahl der über die

$X_n^m$  Sauerstoffatome am Silicium (M, D, T oder Q)  
 ... davon Siloxansauerstoffe  
 ... davon Silanolgruppen



**Abbildung 2.8** Verwendete Nomenklatur für unterschiedliche Siliciumtypen am Beispiel der in ORMOCER®-I und -27sc auftretenden D-Siliciumtypen mit Angabe des Hydrolysegrads. Die Angabe des Hydrolysegrades ist optional, sodass häufig nur eine Benennung nach dem Schema  $X^n$  erfolgt.

Sauerstoffatome verbrückten Siliciumatome (*Siloxansauerstoffatome*) angegeben. Durch einen optionalen, tiefgestellten Index  $m$  kann zusätzlich die Zahl der Silanolgruppen an diesem Siliciumatom spezifiziert werden, am Beispiel der unterschiedlichen D-Typen für ORMOCER®-I und -27sc ist dies in Abbildung 2.8 gezeigt. Die Zahl der verbleibenden Alkoxysilangruppen ergibt sich direkt aus der Angabe der Anzahl der Sauerstoffatome und der Siloxan- und Silanolgruppen, sodass eine explizite Angabe nicht nötig ist.

In dieser Arbeit wird in Zusammenhang mit Simulationen mit reaktiven Kraftfeldmethoden häufig eine weitere Definition des Kondensationsgrades genutzt, die sich gemäß Gleichung 2.2 auf die Zahl der bereits kondensierten Siliciumprecursor bezieht.

$$\text{Kondensationsgrad} = \frac{\text{Anzahl der kondensierten Siliciumatome}}{\text{Gesamtzahl der Siliciumatome}} \quad (2.2)$$

Diese Angabe bezieht sich darauf, wie viele Monomere bereits mindestens einmal kondensiert und damit Teil eines Oligomers sind, nicht auf die tatsächlich möglichen Kondensationen. An einem Beispiel von 100 Molekülen eines Q-Typ Alkoxysilans wird dies deutlich: Es sind bei 400 Alkoxygruppen zunächst 400 Hydrolysereaktionen möglich. In der folgenden Kondensation kann jedes Siliciumatom bis zu vier Siloxansauerstoffe als Nachbarn haben, aufgrund der begrenzten Anzahl an Siliciumatomen sind maximal 200 Siloxansauerstoffe möglich. In diesem Fall beträgt der Kondensationsgrad

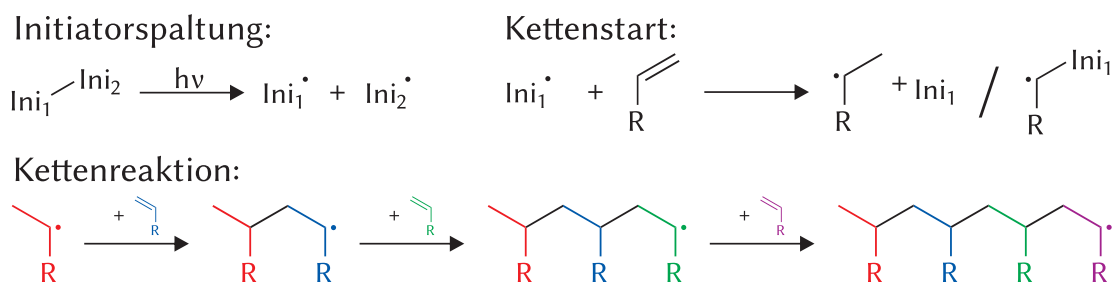
in jeder Definition 100 %. Sind hingegen nur 100 Siloxansauerstoffe vorhanden, können zwei Grenzfälle definiert werden: Im ersten Fall liegen die Hälfte der Siliciumatome vollständig kondensiert als  $Q^4$ , die andere Hälfte unkondensiert als  $Q^0$  vor; im zweiten Fall sind die Siloxane gleichmäßig zwischen allen Siliciumatomen verteilt, sodass alle Siliciumatome als  $Q^2$  vorliegen. Mit der in Gleichung 2.2 gegebenen Definition des Kondensationsgrades ergibt sich ein Kondensationsgrad von 50 % in Fall 1 und 100 % in Fall 2. Diese Definition erlaubt damit einen differenzierteren Einblick in die Reaktion zu Beginn der Kondensation, da insbesondere zu diesem Zeitpunkt die Anzahl der bereits an ein Oligomer gebundenen Siliciumatome entscheidend ist. Für einen Einblick in die Kondensation jedes Siliciumatoms werden die Siliciumtypen bestimmt, die die *individuelle Kondensation* jedes Siliciumatoms (zum Beispiel  $D^0$ ,  $D^1$ ,  $D^2$ ) wiedergeben können, diese wird jedoch in dieser Arbeit nicht als *Kondensationsgrad* bezeichnet.

### 2.1.3 Radikalische Polymerisationsreaktionen

Der zweite Schritt in der Synthese der hier vorgestellten ORMOCER®-Materialien ist die radikalische Polymerisation von Methacrylat- oder Styrylgruppen [30, 47]. Diese wird üblicherweise durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Mehrphotonenabsorption ausgelöst. Dafür sind entsprechende Radikalstarter nötig, die nach der Absorption einer gewissen Energiemenge Radikale freisetzen können [72]. Zwar sind auch hoch sensitive Radikalstarter für die Mehrphotonenabsorption entwickelt worden [73], klassische UV-Radikalstarter eignen sich jedoch ebenfalls. Ein Beispiel für einen solchen Radikalstarter, der in der Polymerisation von ORMOCER®-Harzen eingesetzt wird, ist Irgacure®-369 aus der Gruppe der  $\alpha$ -Aminoketone [74]. Bei der Bestrahlung entsteht ein Benzoylradikal, das die Polymerisation der Methacrylat- oder Styrylgruppen starten kann.

Im Allgemeinen läuft eine radikalische Polymerisation gemäß der in Abbildung 2.9 dargestellten Reaktionen ab [75, 76]. Nach der Spaltung des Initiators wird das Radikal auf eine der polymerisierbaren Gruppen übertragen. Von dort findet eine Kettenreaktion statt, bei der in jedem Schritt eine weitere polymerisierbare Gruppe verbraucht wird. Die Reaktion wird beendet durch Rekombination von zwei Radikalen, zum Beispiel zweier Kettenenden. Der Polymerisationsumsatz  $U$  gibt dabei an, wie viele der zu Beginn vorhandenen polymerisierbaren Gruppen bereits umgesetzt sind; der Polymerisationsumsatz wird zumeist in Prozent angegeben. Er enthält daher keine Informationen über die tatsächliche Größe der Polymerketten.

## 2 Allgemeine Grundlagen



**Abbildung 2.9** Schematische Darstellung einer radikalischen Polymerisation. Der Initiator  $\text{Ini}_1-\text{Ini}_2$  wird homolytisch durch Bestrahlung gespalten, ein Initiatorfragment (oder beide) führen dann zur Bildung eines Radikals auf einer polymerisierbaren Gruppe und damit zum Kettenstart. In der Kettenreaktion werden weitere polymerisierbare Gruppen verbraucht und jeweils das Radikal übertragen, die neu gebildeten Bindungen sind in schwarz dargestellt.

$$\text{Polymerisationsumsatz} = U = \frac{\text{Umgesetzte polymerisierbare Gruppen}}{\text{Polymerisierbare Gruppen bei Beginn}} \quad (2.3)$$

Im Gegensatz dazu gibt der Polymerisationsgrad  $X$  an<sup>1</sup>, wie das Verhältnis der Molmasse des Polymers zur Molmasse der Monomereinheit ist. Bei einem Polymerisationsgrad von 1 liegt ein Monomer vor, bei einem Polymerisationsgrad von 100 beträgt die Kettenlänge 100 Monomereinheiten. Der Polymerisationsgrad ist entscheidend für die finalen Eigenschaften eines Polymers und hängt für radikalische Polymerisationen nicht direkt vom Polymerisationsumsatz  $U$  ab.

$$\text{Polymerisationsgrad} = X = \frac{\text{Molmasse der Polymers}}{\text{Molmasse der Monomereinheit}} = \frac{M}{M_0} \quad (2.4)$$

Für ORMOCER®-Materialien ist die Bestimmung des Polymerisationsgrades nicht ohne weiteres möglich, da als „Monomere“ in der Polymerisation die Oligomere des Harzes verwendet werden; deren Molmasse ist jedoch zumeist nicht bekannt. Es wird daher häufig nur der Polymerisationsumsatz  $U$  angegeben. Dieser kann aus IR- oder Raman-Spektren über die Abnahme der Intensität der  $\text{C}=\text{C}$ -Bande ermittelt werden [30, 74, 76]. Der Polymerisationsgrad und damit die Kettenlänge des organischen Polymers lässt sich durch die Konzentration des Photoinitiators steuern; hohe Konzentrationen des Initiators führen dabei zu eher kurzen Ketten, niedrige Initiatorkonzentrationen führen entsprechend zu längeren Ketten [74, 76]. In der Praxis wird die Initiatorkonzentration

<sup>1</sup>Im weiteren Verlauf auch:  $\bar{X}_n = X_n = \frac{M_n}{M_0}$  als Zahlenmittel des Polymerisationsgrades.

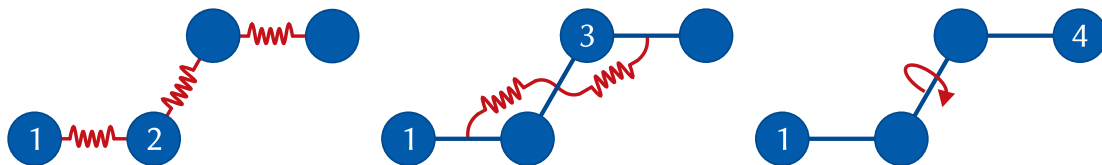
häufig so gewählt, dass ein ausreichend hoher Umsatz in der Mehrphotonenpolymerisation erreicht werden kann.

## 2.2 Klassische Kraftfeldsimulationen

Die klassischen Kraftfeldmethoden sind eine seit vielen Jahren gut etablierte Möglichkeit zur Simulation von Materialien auf einer atomistischen Ebene. Ausführliche Einleitungen in dieses Thema finden sich beispielsweise in [65, 77] oder in entsprechenden Monographien [78–81]. An dieser Stelle werden nur die allgemeinen Grundlagen der durchgeführten Simulationen (vgl. Abschnitt 2.2.1) vorgestellt. In Abschnitt 2.2.2 folgen Verfahren zur Bestimmung von Viskositätswerten mit klassischen Kraftfeldmethoden, die in Abschnitt 4.1.2 angewendet werden.

### 2.2.1 Allgemeines

Klassische Kraftfeldmethoden basieren auf der Annahme, dass sich die durch Elektronen zwischen Atomkernen ausgebildeten chemischen Bindungen in erster Näherung durch klassische, mechanische Ansätze wie Federkräfte hinreichend gut beschreiben lassen. Für solche Ansätze ist daher synonym der Ausdruck „Molekülmechanik“ (*molecular mechanics*) geläufig, solange ein statisches Modell betrachtet wird [81]. Von diesem Ansatz wird normalerweise in der Hinsicht abgewichen, dass auch Potentiale verwendet werden, die keine mechanische Entsprechung haben. Beispiele sind hier das Morse-Potential [82] für die Veränderung einer Bindungslänge oder verschiedene Spezialfälle des Mie-Potentials [83] für die Beschreibung von van der Waals-Wechselwirkungen. Abbildung 2.10 zeigt die in einem vieratomigen Molekül mit drei kovalenten Bindungen üblicherweise definierten Wechselwirkungen. Dabei werden Atomen im Abstand



**Abbildung 2.10** Ein vieratomiges Molekül mit drei kovalenten Bindungen kann in klassischen Kraftfeldern mit drei Potentialen für Bindungslängen (*links*), zwei für Bindungswinkel (*mittig*) und einem für die Torsion um die mittlere Bindung (*rechts*) beschrieben werden. Exemplarisch ist jeweils für ein Potential der Abstand der äußeren Atome angegeben, für eine 1–4-Wechselwirkung wie die Torsion sind entsprechend vier Atome nötig. Die Potentiale sind in dieser Beschreibung unabhängig voneinander.

## 2 Allgemeine Grundlagen

von ein bis drei Bindungen Potentiale für Bindungslängen (zusammengefasst als  $V_{\text{str}}$ ), Bindungswinkel ( $V_{\text{bend}}$ ) und Torsionen ( $V_{\text{tors}}$ ) zugeordnet. Gemäß der Anzahl der beteiligten Atome werden diese als 1-2-, 1-3- und 1-4-Wechselwirkungen bezeichnet. Zusätzliche Potentiale für *out-of-plane*-Schwingungen ( $V_{\text{oop}}$ ) sind möglich, ebenso die Berücksichtigung der Beeinflussung der Potentiale untereinander in Form von Kreuztermen ( $V_{\text{cross}}$ ). Letztes führt, in Verbindung mit der Verwendung von anharmonischen Potentialen für Bindungslängen und -winkel, zu sogenannten *class II forcefields* [84–86]. In den Kreuztermen kann zum Beispiel berücksichtigt werden, dass eine Torsion vereinfacht ist, wenn die zentrale Bindung gegenüber der Ruhelage verlängert ist. Für Atome, die innerhalb eines Moleküls mehr als drei Bindungen voneinander entfernt sind oder in unterschiedlichen Molekülen vorliegen, werden üblicherweise van der Waals-Wechselwirkungen definiert ( $V_{\text{vdW}}$ ). Zusätzlich können den Atomen Partialladungen zugewiesen werden, beispielsweise über Ladungsequilibrierungsmethoden oder kraftfeldeigene Inkrementmodelle [35, 87]. In diesem Fall werden zusätzlich elektrostatische Wechselwirkungen ( $V_{\text{es}}$ ) über entsprechende Coulomb-Potentiale definiert. Der resultierende Ausdruck für die potentielle Energie  $V_{\text{pot}}$  eines durch ein Kraftfeld beschriebenen Systems ergibt sich als Summe aller Potentiale und ist in Gleichung 2.5 vereinfacht gegeben:

$$V_{\text{pot}} = V_{\text{str}} + V_{\text{bend}} + V_{\text{tors}} + V_{\text{oop}} + V_{\text{cross}} + V_{\text{vdW}} + V_{\text{es}} \quad (2.5)$$

Im Allgemeinen werden die Bindungen innerhalb eines Systems zu Beginn der Simulation festgelegt und währenddessen nicht verändert, sodass keine chemischen Reaktionen beschrieben werden können.

Alle verwendeten Potentiale müssen für die Verwendung in einem Kraftfeld parametrisiert werden. Dafür wird zumeist auf quantenchemische Berechnungen oder experimentelle Daten eines sogenannten *Training-Sets* von Molekülen zurückgegriffen [35]. Die Parametrisierung erfolgt dabei für jede Kombination von *Kraftfeldtypen* der Atome, die im Kraftfeld vorgesehen sind. Ein Kraftfeldtyp fasst dabei ähnliche chemische Umgebungen der Atome zusammen;  $sp^3$ - und  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffe werden beispielsweise immer mit unterschiedlichen Kraftfeldtypen abgebildet, sodass für eine C=C-Bindung andere Parameter als für eine C–C-Bindung verwendet werden können.

In dieser Arbeit wurde in den klassischen Kraftfeldsimulationen mit dem COMPASS [33–35] und dem COMPASS II Kraftfeld [88] gearbeitet.<sup>2</sup> Diese Kraftfelder sind insbeson-

---

<sup>2</sup>Das Acronym COMPASS steht dabei für *condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies*.



dere im Hinblick auf die Beschreibung kondensierter Phasen parametrisiert und wurden erfolgreich für die Simulation von den ORMOCER®-Materialien ähnlichen Systemen verwendet, darunter Polysiloxane [33], organische Polymere [89–94], Nanokomposite [95, 96] und mit polyhedralen Silsequioxanen (POSS) verstärkte Polymere [11, 97, 98]. Auch erste Simulationen von ORMOCER®-Materialien wurden mit dem COMPASS-Kraftfeld durchgeführt [31, 36, 65].

**Energieminimierung.** Die potentielle Energie (Gleichung 2.5) ist eine Funktion aller Atompositionen  $q_i$ . Es ergibt sich eine Hyperfläche der potentiellen Energie (*potential energy surface*, PES), die im Normalfall ein oder mehrere Minima aufweist. Die Minima der Energiehyperfläche korrelieren mit Atompositionen energetisch günstiger Strukturen, die häufig mit experimentell beobachteten Strukturen vergleichbar sind. Es wird unterschieden zwischen dem *globalen Minimum*, das den niedrigsten Energiewert auf der PES beschreibt und *lokalen Minima*. Das Auffinden solcher Minima ist eine häufige Aufgabe bei der Rechnung mit Kraftfeldern. Üblicherweise kann dieses Problem nicht analytisch gelöst werden, sodass verschiedene numerische Minimierungsmethoden genutzt werden. Für Kraftfeldrechnungen werden häufig derivative Minimierungsverfahren verwendet, also solche, bei denen die erste oder zweite Ableitung der Funktion genutzt wird, um die Suchrichtung vorzugeben [79]. Ein einfaches Beispiel ist der *steepest-descent* Algorithmus, bei dem entlang der Richtung des steilsten Abstieges nach neuen Minima gesucht wird [99, 100]. Die nächste Suchrichtung wird dabei orthogonal zur bisherigen gewählt. Geschickter ist es, die nächste Suchrichtung konjugiert zur bisherigen zu wählen, sodass in Richtung des nächsten Minimums iteriert wird (*konjugierte Gradienten*, [101–103]). Die Matrix der zweiten Ableitungen (Hesse-Matrix) kann ebenfalls zur Bestimmung der Suchrichtung verwendet werden, allerdings ist der Speicherbedarf sowie der Rechenaufwand vergleichsweise groß. Um die Neuberechnung der Hesse-Matrix zu umgehen, können die einzelnen Elemente nach einem Minimierungsschritt numerisch aktualisiert werden, beispielsweise nach der Variante von Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno (BFGS, [104–107]). Allen numerischen Minimierungsmethoden ist gemein, dass sie üblicherweise nur zum nächstgelegenen lokalen Minimum führen, an dem der Gradient der PES Null wird. Für die Suche nach einem globalen Minimum müssten prinzipiell alle lokalen Minima gefunden und nach der Energie sortiert werden, dies kann über unterschiedliche Startstrukturen für die einzelnen Minimierungen gelingen. Diese können beispielsweise über Monte-Carlo- [108] oder Moleküldynamiksimulationen generiert werden, letztere werden im Folgenden kurz vorgestellt.

**Moleküldynamik-Simulationen.** Einer der größten Vorteile von Kraftfeldmethoden ist die Möglichkeit, atomistische Simulationen von Materialien bei beliebigen Temperaturen und Drücken bei vergleichsweise kleinem Rechenaufwand in Form von Moleküldynamikrechnungen (MD-Rechnungen) durchführen zu können. Dafür wird die Newtonsche Bewegungsgleichung für ein Atom  $i$  der Masse  $m_i$

$$F_i = m_i \ddot{q}_i \quad (2.6)$$

mit der Kraft  $F_i$  und der zweiten zeitlichen Ableitung der Atomkoordinaten  $\ddot{q}_i$  (der Beschleunigung) für alle simulierten Atome numerisch gelöst. Dies geschieht für die Simulationszeit in Bereichen einiger Nano- bis Mikrosekunden in kleinen Zeitschritten  $\Delta t$  von typischerweise um 1 fs. Dieser Wert ist bedingt durch die Schwingungsdauer der schnellsten Schwingung, die im simulierten System auftritt. Bei atomistischen Simulationen handelt es sich dabei zumeist um C–H-Schwingungen mit Schwingungsdauern von etwa 10 fs, die mit einem Zeitschritt von 1 fs hinreichend genau abgebildet werden können [81].

Die Zeitintegration kann zum Beispiel über den Verlet-Algorithmus oder Varianten davon realisiert werden [109, 110]. Aus den erhaltenen MD-Trajektorien lassen sich anschließend auf Grundlage der statistischen Mechanik prinzipiell alle Eigenschaften berechnen, die auch experimentell zugänglich sind; Beispiele sind Diffusionskonstanten, Viskositäten, Dichten, radiale Verteilungsfunktionen oder mechanische Eigenschaften.

Die gemäß Gleichung 2.6 erhaltenen Trajektorien entsprechen dem mikrokanonischen Ensemble ( $NVE$ -Ensemble), die Zahl der Teilchen  $N$ , das Volumen der Simulationszelle  $V$  und die Energie  $E$  sind konstant. Häufig ist eine konstante Temperatur von Interesse, um diese zu erreichen, werden sogenannte Thermostaten verwendet. Im Prinzip können Thermostaten als ein externes Wärmereservoir mit der Zieltemperatur  $T$  verstanden werden, mit dem Energie ausgetauscht wird. Dazu muss Gleichung 2.6 manipuliert werden, zum Beispiel in der Form der Langevin-Gleichung [111]:

$$\ddot{q}_i = \frac{F_i}{m_i} - \lambda_i \dot{q}_i + \frac{R_i}{m_i} \quad (2.7)$$

Dabei kann  $\lambda_i$  als Reibungskoeffizient verstanden werden,  $R_i$  ist eine statistische, zusätzliche Kraft. Die Beschleunigung  $\ddot{q}_i$  hängt dann sowohl von der Kraft  $F_i$ , die sich aus den Atompositionen ergibt, als auch von der aktuellen Atomgeschwindigkeit  $\dot{q}_i$  ab. In dieser Formulierung ist  $\lambda_i$  immer positiv, der Erwartungswert von  $R_i$  ist Null. Zusätzlich gilt gemäß

$$\langle R_i(t)R_i(t') \rangle = 2\lambda_i k_B T \delta(t - t') \quad (2.8)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der Zieltemperatur  $T$  und einem vorherigen Zeitpunkt  $t'$ , dass die Größe der statistischen Kraft von  $\lambda_i$  und der Zieltemperatur abhängt. Anschaulich wird im Gleichgewicht kinetische Energie über den Reibungsterm  $\lambda_i \dot{q}_i$  entnommen und über  $R_i$  an anderer Stelle wieder in das System gegeben. Solche MD-Simulationen werden auch als Langevin-Dynamiksimulationen bezeichnet. Problematisch ist bei diesen Simulationen vor allem die Bestimmung von  $R_i$  aufgrund dessen nicht analytisch lösbaren Form gemäß Gleichung 2.8 [112].

Die häufig verwendeten Thermostaten nach Nosé-Hoover [113–115] und Berendsen [116] können im Sinne einer Vereinfachung der Langevin-Gleichung (2.7) verstanden werden. Sie verzichten auf die stochastische Kraft  $R_i$ , gleichzeitig verliert  $\lambda_i$  die physikalische Bedeutung eines Reibungskoeffizienten und kann sowohl positiv als auch negativ sein. Ein Energieaustausch mit dem Wärmereservoir ist dadurch in beide Richtungen möglich. Häufig wird nur ein globales  $\lambda$  genutzt, dass in jedem Zeitschritt neu berechnet wird. Der Berendsen-Thermostat erwirkt die Temperaturkonstanz durch die Skalierung aller Atomgeschwindigkeiten um einen Faktor  $\lambda_{\text{Berendsen}}$  über eine schwache Kopplung an das Wärmereservoir. Diese ist von der Abweichung der instantanen Temperatur  $T^*$  von der Zieltemperatur  $T$  abhängig. Dabei gilt

$$\lambda_{\text{Berendsen}} = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T^* - T}{T^*} \right)} \quad (2.9)$$

für den Skalierungsfaktor,  $\Delta t$  ist der Zeitschritt der Moleküldynamik und  $\tau$  die Abklingkonstante, über die die Stärke der Kopplung angepasst werden kann. Ist  $\tau$  sehr klein ( $\approx \Delta t$ ), sind keine Fluktuationen der Temperatur möglich. Wird  $\tau$  hingegen sehr groß gewählt, wird keine Temperaturkontrolle erreicht. Der Nosé-Hoover Thermostat erreicht die Temperaturkontrolle über die Einführung eines zusätzlichen Freiheitsgrades, mit dem Energie ausgetauscht werden kann [114]. Diesem wird eine Masse und eine Geschwindigkeit zugeordnet. Im Gegensatz zum Berendsen-Thermostaten ist beim Nosé-Hoover-Thermostaten die MD-Trajektorie zeitreversibel; es können jedoch zum Teil große Oszillationen der instantanen Temperatur  $T^*$  auftreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn sich das betrachtete System noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet. Eine ausführliche Übersicht über typische Thermostaten findet sich in [111].

Analog zu den Thermostaten können Algorithmen zur Wahrung der Druckkonstanz (Barostaten) eingesetzt werden. Diese verändern das Volumen der Simulationszelle, beim Berendsen-Barostaten zum Beispiel durch isotrope Skalierung der Atomkoordinaten und der Zellgröße [116].

Für viele MD-Rechnungen gilt, dass zu Beginn der Simulation zunächst eine Equilibrierungsphase eintritt, in der sich unter anderem Energien, Temperatur und Zellvolumen einem konstanten Gleichgewichtswert nähern. Eine MD-Simulation kann daher in diese Equilibrierungsphase und eine anschließende Produktionsphase eingeteilt werden, in der üblicherweise die Daten für die Auswertung aufgenommen werden. Für unterschiedliche physikalische Größen sind auch die Equilibrierungszeiten unterschiedlich; Energien und Temperaturen equilibrieren normalerweise schneller als Zellvolumina und damit Dichten. Die Equilibrierungszeit steigt mit der Größe der simulierten Moleküle [117], es muss daher für jedes System im Einzelnen überprüft werden, ob eine gewählte Equilibrierungszeit ausreichend ist.

### 2.2.2 Berechnung von Viskositäten

Die Viskosität eines Fluids ist ein Maß für deren Zähfließverhalten und hängt in erster Linie von der Größe und Struktur der untersuchten Moleküle in der Flüssigkeit ab, wie bereits früh an Siloxanen unterschiedlicher Länge und Struktur gezeigt wurde [118]. Generell kann die (dynamische) Viskosität  $\eta$  als Verhältnis zwischen der Schubspannung  $\tau$  und der Scherrate  $\dot{\gamma}$  definiert werden [119]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.10)$$

Für die Bestimmung von Viskositäten über Moleküldynamik-Simulationen (MD-Simulationen) können entweder MD-Simulationen im Gleichgewicht (Equilibriums-MD, EMD) oder im Nicht-Gleichgewicht (Nicht-Equilibriums-MD, NEMD) [120]. Als eine Variante der NEMD-Simulationen können inverse Nichtgleichgewichtsdynamiken (RNEMD) betrachtet werden [121]. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der EMD- und NEMD-Simulationen werden im Folgenden kurz vorgestellt.

EMD-Simulationen sind dabei, wie der Name bereits erkennen lässt, Simulationen, die einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entsprechen. Es wirken dabei keine Kräfte von außen auf die Simulationszelle; als thermodynamische Ensembles eignen sich beispielsweise das mikrokanonische Ensemble (*NVE*-Ensemble, konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen, konstante Energie) oder das kanonische Ensemble (*NVT*-Ensemble, konstante Teilchenzahl, konstantes Volumen, konstante Temperatur). In letzterem wird die Temperatur durch einen Thermostaten konstant gehalten. Die Grundidee der Bestimmung der Viskosität aus diesen EMD-Simulationen basiert darauf, dass der oft als Skalar verstandene, makroskopische Druck  $p$  ein Tensor ist, der makroskopische Druck ergibt sich aus der Spur des Tensors. Der atomare Drucktensor

$\mathbf{P}$  (siehe auch S. 269) ist definiert als [122]:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Der erste Index steht dabei für die Richtung des Normalenvektors der Ebene; der zweite Index für die Richtung der wirkenden Kraft. Im ideal isotropen Fall gilt der Zusammenhang

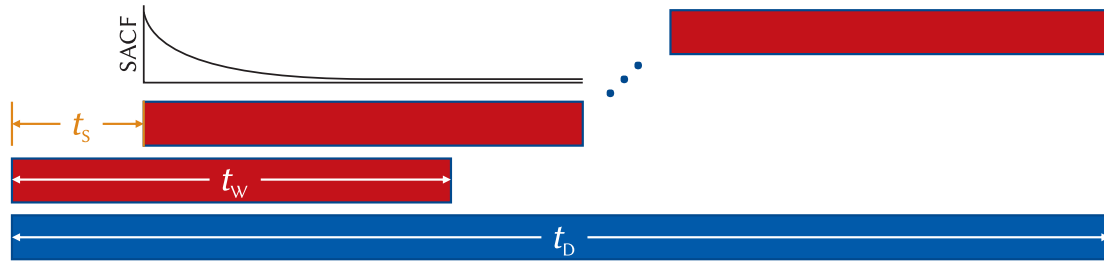
$$\mathbf{P} = p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

ohne Beitrag der Außerdiagonalelemente des Drucktensors. Anschaulich bedeutet dies, dass auf die Flächen eines Würfels nur senkrecht zur jeweiligen Fläche stehenden Kräfte wirken. Reibung innerhalb des Systems führt dazu, dass außer diesen normalen Druckbeiträgen (aus der Spur von  $\mathbf{P}$ ) auch Scherbeiträge als Außerdiagonalelemente auftreten. Diese hängen direkt von der in dem Fluid wirkenden Reibung ab und sind damit auf die Viskosität des Fluides zurückzuführen. Die Green-Kubo-Gleichung [123–125] ermöglicht es, über die Autokorrelationsfunktion dieser Außerdiagonalelemente<sup>3</sup> die Viskosität zu berechnen.

$$\eta = \frac{V}{3k_B T} \int_0^\infty \left\langle \sum_{x<y} P_{xy}(t) P_{xy}(0) \right\rangle dt \quad (2.13)$$

Für die Berechnung der Viskosität über diesen Ansatz ist entscheidend, dass die Auswertzeit passend gewählt wird, also die obere Grenze des Integrals in Gleichung 2.13. Generell können die Dauer der gesamten EMD ( $t_D$ ), die Auswertzeit ( $t_W$ ) und der Abstand der Ausgangspunkte ( $t_S$ ) definiert werden [125]. Die Auswertzeit  $t_W$  sollte dabei so gewählt werden, dass sie größer als die Korrelationszeit im System ist. Wie in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt ist, klingt die Autokorrelationsfunktion (SACF) auf null ab, schwankt dann aber leicht um diesen Wert. Die Korrelationszeit ist dabei die Zeit, die zum Abklingen der Autokorrelationsfunktion benötigt wird. Die folgenden Fluktuationen der Autokorrelationsfunktion können zu größeren statistischen Fehlern führen, wenn die Auswertzeit ( $t_W$ ) zu groß gewählt wird;  $t_W$  muss aber auch lang genug gewählt werden, um das Abklingen der Autokorrelationsfunktion vollständig zu erfassen. An einer Simulation von geschmolzenem NaCl wurde bereits gezeigt, dass

<sup>3</sup>Die Autokorrelationsfunktion ist der Integrand der Green-Kubo-Gleichung:  $\langle \sum_{x<y} P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle$



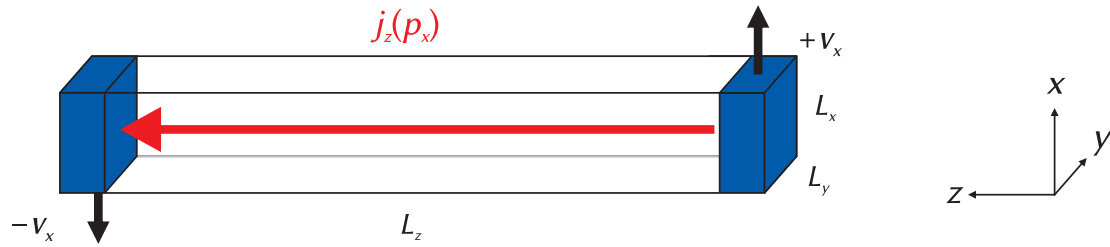
**Abbildung 2.11** Wahl der Auswerteparameter für Green-Kubo Auswertungen in EMD-Simulationen zur Berechnung der Viskosität. In *blau* ist die gesamte Länge  $t_D$  der EMD-Dynamik dargestellt; die Auswertung über die Stress-Autokorrelationsfunktion (SACF) erfolgt für Abschnitte der Länge  $t_W$  (*rot*), deren jeweilige Startpunkte in Abständen von  $t_S$  (*orange*) gewählt werden. Darstellung nach [125].

sowohl die gewählte Auswertezeit  $t_W$ , als auch die Zahl der insgesamt ausgewerteten Korrelationen  $n_O$  sich entscheidend auf die Präzision der Viskositätsberechnung auswirkt [125]. Die Anzahl der Startpunkte  $n_O$  ist gegeben durch:

$$n_O = 1 + \left\lceil \frac{t_D - t_W}{t_S} \right\rceil \quad (2.14)$$

Je länger also  $t_D$  gewählt wird, desto mehr Einzelwerte können in die Berechnung der Viskosität einfließen; dies hat einen direkten Einfluss auf die beobachtete Standardabweichung des Messwertes. Typische Werte sind  $t_D$  im Bereich weniger Nanosekunden,  $t_W$  abhängig vom Verlauf der SACF im Bereich einiger Picosekunden und  $t_S$  in der Größenordnung des Abstandes der abgespeicherten Frames [125]. Methodisch ist daran zu bemängeln, dass durch ein kleines  $t_S$  die einzelnen Startpunkte der Viskositätsauswertungen durch Gleichung 2.11 nicht unabhängig voneinander sind. Das bedeutet, dass die Einzelwerte, über die später gemittelt wird, nicht unabhängig voneinander sind und daher die Standardabweichung der schlussendlich berechneten Viskosität zu gering bestimmt wird. In der praktischen Anwendung spielt diese Überlegung jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da der Fehler durch die großen Druckfluktuationen in MD-Simulationen ohnehin deutlich größer ist [126].

Bei NEMD-Rechnungen wird im Gegensatz zu den EMD-Rechnungen auf die Simulationszelle eine externe „Kraft“ angewendet, die eine Scherung simuliert. Schematisch ist dies in Abbildung 2.12 dargestellt. Statt der Anwendung einer zusätzlichen Kraft werden üblicherweise die Atomgeschwindigkeiten so manipuliert, dass entlang einer Richtung der Simulationszelle das gewünschte Geschwindigkeitsprofil  $\partial v_x / \partial z$  entsteht.



**Abbildung 2.12** Schematische Übersicht einer NEMD-Simulation. Durch die Veränderung der Atomgeschwindigkeiten in  $x$ -Richtung  $v_x$  entlang der  $z$ -Achse wird ein Impulsaustausch  $j_z(p_x)$  induziert. Darstellung nach [121].

Das Geschwindigkeitsprofil führt zu einem Impulsaustausch gemäß:

$$j_z(p_x) = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (2.15)$$

Häufig wird dies durch eine kontinuierliche Deformation der Zelle und Nutzung des SLLOD-Algorithmus realisiert [126, 127]. Die durch die Scherung entstehende Wärme wird mit einem Thermostaten aus dem System entfernt. Aus der gewählten Scherrate und der aus dem Drucktensor  $\mathbf{P}$  zu erhaltenden Scherspannung der entsprechenden Ebene lässt sich dann nach Gleichung 2.10 direkt die Viskosität berechnen, diese Gleichung ist äquivalent zu Gleichung 2.15. Problematisch kann bei diesen Rechnungen sein, dass die in der Simulation verwendeten Scherraten um viele Größenordnungen von experimentellen Bedingungen abweichen; es muss in jedem Fall mit verschiedenen Scherraten experimentiert werden. Zum Vergleich mit experimentell ermittelten Viskositäten ist üblicherweise eine Grenzwertbetrachtung der Nullscherviskosität gemäß

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.16)$$

sinnvoll, da die Viskosität für nicht-newtonsche Flüssigkeiten von der Scherrate abhängig ist.

In RNEMD-Simulationen, die aufgrund einer fehlenden Implementierung nicht mit dem COMPASS-Kraftfeld durchgeführt werden können, erfolgt die Änderung der Simulation durch einen (unphysikalischen) Impulstransfer zwischen Unterelementen der Elementarzelle in  $z$ -Richtung. Anschaulich lässt sich dies als eine Umkehr der für NEMD-Simulationen beschriebenen Vorgehensweise verstehen: Statt der Vorgabe eines Geschwindigkeitsprofils und der anschließenden Messung des Impulsaustausches wird der Impulsaustausch vorgegeben und das resultierende Geschwindigkeitsprofil ausgewertet. Details dieser Methode finden sich in der Literatur [121, 128]. Häufig

werden vergleichbare Ergebnisse für NEMD- und RNEMD-Simulationen beobachtet.

### 2.3 Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern

Im Unterschied zu den als „klassisch“ bezeichneten Kraftfeldern, bei denen Bindungen meist über die gesamte Simulationszeit fest definiert sind, können in reaktiven Kraftfeldern Bindungsbruch und Bindungsbildung auftreten. Im Grunde genommen ist die Möglichkeit zur Abbildung von Bindungsbildungen und -brüchen (chemisch: „Reaktionen“) den MD-Simulationen inhärent, bereits in der ersten MD-Simulation von Alder und Wainwright wurde ein Potential genutzt, das auf Grundlage des Abstandes zweier Atome eine Bindung definierte [129]. Auch die Simulationen von Verlet, anhand derer die Zeitintegration über den Verlet-Algorithmus demonstriert wurden, kamen ohne explizit definierte Bindungen aus, stattdessen wirkten die gewählten Potentiale zwischen allen Partikeln [109]. Beide Simulationen teilen die Einschränkung, dass es sich bei den ausgebildeten Bindungen nicht um echte kovalente Bindungen, sondern um van der Waals-Wechselwirkungen handelt. Kovalente Bindungen können ebenfalls so definiert werden, dass die Bindungsenergie bei großen Abständen gegen Null geht, ein typisches Beispiel ist das Morse-Potential [82]. Problem dabei ist die konsistente Definition einer geeigneten Konnektivität, ohne dass Singularitäten beim Brechen und Bilden kovalenter Bindungen auftreten. Die Verwendung von aufwändig berechneten Potentialhyperflächen in MD-Rechnungen kann für die Abbildung einer Reaktivität genutzt werden, wie beispielsweise am  $H + H_2$ -System von Karplus et al. gezeigt wurde [130, 131]. Das einfache Ersetzen von harmonischen gegen Morse-Potentiale für die Beschreibung einer kovalenten Bindung führt hingegen nicht dazu, dass ein Kraftfeld die Simulation von Reaktionen ermöglicht, da zum Beispiel die Definition von Bindungswinkeln und Torsionen bei Bindungsbruch verändert werden muss, ohne dass Singularitäten oder Unstetigkeiten der Potentialhyperfläche auftreten.

Ein Lösungsansatz für die dynamische Definition von Bindungen sind sogenannte *bond order*-Potentiale, bei denen die Bindungsordnung als Funktion des Abstandes zweier Atome definiert wird. Der Ansatz der Definition einer Bindungsordnung kann auf Penney und Pauling zurückgeführt werden [132, 133]. Die Bindungsenergie kann als Funktion der Bindungsordnung und der lokalen Koordination eines Atoms, vereinfacht der Gesamtbindungsordnung, definiert werden. Eine erste empirische Pseudopotentialtheorie auf dieser Grundlage wurde von Abell für molekulare und metallische Bindungen vorgeschlagen [134], später von Tersoff aufgegriffen und für die Beschreibung unterschiedlicher Siliciumstrukturen angewendet [135–137]. Der Ansatz von



Tersoff diente später als Grundlage für die Entwicklung des COMB-Potentials (*charge-optimized many-body* Potential), mit dem sich beispielsweise Hafnium/Hafniumoxid oder Zirkonium beschreiben lassen [138, 139]. Das Brenner-Potential ermöglichte schließlich die Beschreibung von Kohlenwasserstoffen, Fullerenen und Graphit und damit auch die Beschreibung von molekularen Strukturen [140–142]. Die größten Einschränkungen des auch als REBO (*reactive empirical bond order*) bekannten Brenner-Potentials sind, dass es in der ersten Formulierung keine intermolekularen Wechselwirkungen beinhaltet und die Bindungsdissoziation relativ ungenau beschreiben wird. Das später vorgestellte AIREBO-Potential (*adaptive intermolecular REBO*) führte zwar die intermolekularen Wechselwirkungen für das REBO-Potential ein [143], die Bindungsdissoziation wird jedoch weiterhin ungenau beschrieben. Eine Lösung für diese Probleme bietet das von van Duin et al. entwickelte ReaxFF, in dem van der Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen grundlegend berücksichtigt sind und in dem die Bindungsdissoziation und Reaktionsenthalpien anhand von quantenchemischen Rechnungen parametrisiert werden [144]. Für die reaktiven Simulationen in dieser Arbeit wurde der ReaxFF-Ansatz verwendet, im folgenden Abschnitt werden daher die entsprechenden Grundlagen vorgestellt.

### 2.3.1 ReaxFF

ReaxFF ist ein reaktives *bond order*-Potential, dass für alle Atome im System einen stufenlosen Übergang zwischen gebundenen, teilweise gebundenen und nicht gebundenen Zuständen mit jedem anderen Atom erlaubt. Die funktionale Form von ReaxFF wurde 2001 von van Duin et al. publiziert [144] und wurde seitdem in Teilen angepasst und erweitert [145–147].

**Anwendungen.** Auf der Grundlage von ReaxFF konnten bereits diverse Parametersets für unterschiedliche Systeme entwickelt und erfolgreich angewendet werden; eine umfassende Übersicht geben Senftle et al. in [148]. Viele Simulationen mit ReaxFF dienen der Beschreibung von Systemen unter dem Einfluss hoher Temperaturen und teilweise auch hoher Drücke, so zum Beispiel Verbrennungs- und Zersetzungssimulationen [149–154], die auch von Metallen oder Metalloxiden katalysiert sein können [155, 156]. Zersetzungsreaktionen besonders reaktiver Spezies wie Nitramine lassen sich auch bei Raumtemperatur beobachten, sofern die nötige Aktivierungsenergie in anderer Form aufgewendet wird, zum Beispiel durch Stöße zweier Materialschichten gegeneinander [146, 157, 158]. Die Wahl dieser Systeme ist darin begründet, dass sich besonders einfach Reaktionen beobachten lassen; entweder weil die Reaktionen niedri-

ge Aktivierungsenergien aufweisen oder die Temperatur hoch genug ist, dass diese oft überwunden werden kann. Ähnlich gut lassen sich auch Grenzflächenreaktionen simulieren, die instantan bei Kontakt einer Oberfläche mit einem Medium, beispielsweise Wasser, ablaufen können [159, 160].

**Simulationen von seltenen Reaktionen.** Die Simulation von „seltenen“ Reaktionen mit ReaxFF ist eine große Herausforderung; auf der zugänglichen Zeitskala von einigen Nanosekunden sind die meisten chemischen Reaktionen als „selten“ anzusehen. In reaktiven Simulationen werden daher allgemein häufig erhöhte Simulationstemperaturen verwendet, um höhere Reaktionsraten zu erzwingen [161–164]. Dies kann auch bei Simulationen mit ReaxFF angewendet werden [37, 165–167], es entstehen aber einige Nachteile, die bei der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden müssen. So wird einer der größten Vorteile von ReaxFF aufgegeben: Sobald Atome im System vorhanden sind, die bei erhöhter Temperatur reagieren würden, aber an der erwarteten Reaktion bei niedrigeren Temperaturen nicht teilnehmen, muss die Reaktivität dieses Teils aufgegeben werden. Für die Simulation der Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen betrifft dies die organischen Reste und insbesondere die Si–C-Bindung. Deetz et al. lösen diese Problematik durch zusätzliche harmonische Potentiale auf den als unreaktiv betrachteten Bindungen [165–167]. Eine weitere Problematik ergibt sich daraus, dass unterschiedliche Reaktionen und Reaktionswege unterschiedlich stark durch die Temperaturerhöhung beschleunigt werden können (vgl. Gleichung 2.23). Es ergeben sich teilweise unterschiedliche Produktzusammensetzungen [168]. Durch Temperaturerhöhung herbeigeführte Reaktionen müssen daher immer vor dem Hintergrund ausgewertet werden, dass eine solche Beeinflussung möglich ist und können eher qualitativ als *proof of principle* betrachtet werden. Lösungsansätze für diese Problematik sind durch *Parallel Replica Dynamics* (PRD, [168–171]) und *adaptive accelerated ReaxFF Reactive Dynamics* (aaRRDyn, [172]) gegeben. Die Anwendung auf die in dieser Arbeit simulierte Reaktion wird in Abschnitt 4.2.7 diskutiert.

**Funktionelle Form.** Die in der verwendeten Version von *LAMMPS* genutzte funktionelle Form entspricht der 2008 von Chenoweth et al. publizierten [149], entsprechend wird hier diese Version vorgestellt. Diese funktionelle Form ist die Grundlage für nahezu alle ReaxFF-Simulationen [148]. Die Darstellung beschränkt sich auf die zum Verständnis der Methode notwendigen Teile, Details der funktionellen Form finden sich in den Supporting Information von [149].

Die Definition der Gesamtenergie  $E_{\text{system}}$  ist in Gleichung 2.17 gegeben.

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C2}} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{es}} \quad (2.17)$$

Die einzelnen Terme werden im Folgenden kurz erläutert. Generell sind alle Teilenergien der bindenden Wechselwirkungen eine Funktion die Bindungsordnung; die van der Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen ( $E_{\text{vdW}} + E_{\text{es}}$ ) sind eine Funktion des Atomabstandes.

Die unkorrigierte Bindungsordnung  $BO'_{ij}$  zwischen zwei Atomen  $i$  und  $j$  im Abstand von  $r_{ij}$  berechnet sich aus den Bindungsordnungen der  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\pi\pi$ -Bindung<sup>4</sup>, die jeweils Werte zwischen 0 und 1 annehmen können;  $p_{\text{bo}}$  sind Parameter, die jeweils für eine bestimmte Kombination von Atomtypen spezifisch parametrisiert sind:

$$BO'_{ij} = BO'_{ij}{}^{\sigma} + BO'_{ij}{}^{\pi} + BO'_{ij}{}^{\pi\pi} \\ = \exp\left(p_{\text{bo}1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}}\right)^{p_{\text{bo}2}}\right) + \exp\left(p_{\text{bo}3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}}\right)^{p_{\text{bo}4}}\right) + \exp\left(p_{\text{bo}5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}}\right)^{p_{\text{bo}6}}\right) \quad (2.18)$$

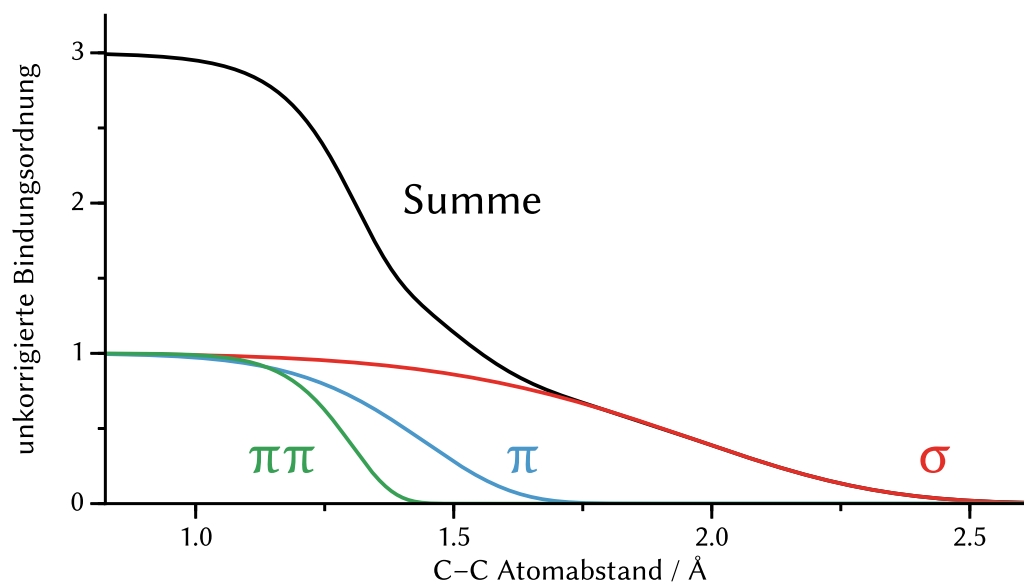
Für Bindungen von Wasserstoffatomen ist nur  $BO'_{ij}{}^{\sigma}$  definiert. Diese Formulierung erlaubt es, dass die Bindungsordnung für eine C–C-Bindung stufenlos von null bis drei definiert ist. Abbildung 2.13 zeigt beispielhaft die unkorrigierte Bindungsordnung einer C–C-Bindung in Abhängigkeit des Atomabstandes  $r_{ij}$ .

Die unkorrigierten Bindungsordnungen werden einzeln einer Bindungsordnungskorrektur unterzogen, der Effekt dieser Korrektur ist in Abbildung 2.14 beispielhaft für ein Ethanmolekül dargestellt. Die Bindungsordnungskorrektur ist dabei eine Funktion der unkorrigierten Überkoordination  $\Delta'_i$  (und  $\Delta'_j$ ), die sich für Atom  $i$  aus der Anzahl der bindenden Elektronen  $val_i$  und den unkorrigierten Bindungsordnungen aller Bindungen dieses Atoms ergibt:

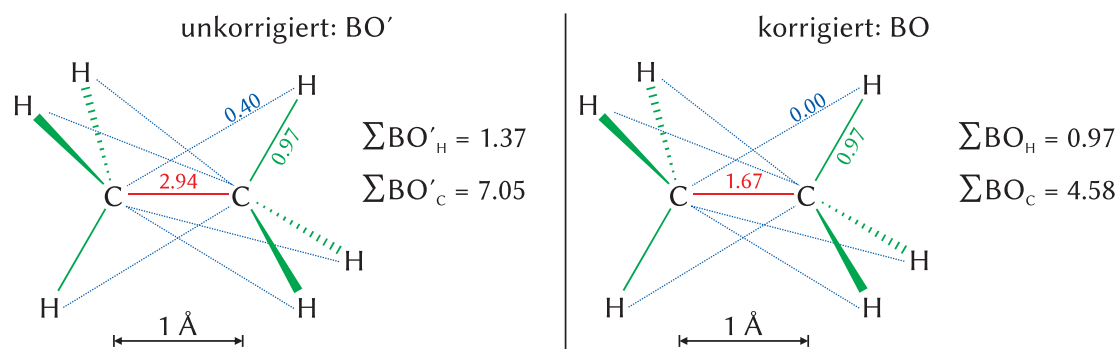
$$\Delta'_i = -val_i + \sum_{j=1}^{\text{Nachbarn}(i)} BO'_{ij} \quad (2.19)$$

Durch die Korrektur der Bindungsordnungen wird gewährleistet, dass nur Bindungen, für die Bindungselektronen vorhanden sind, einen energetischen Beitrag liefern können. Das Beispiel des Ethanmoleküls in Abbildung 2.14 zeigt, dass durch die Korrektur die Bindungsordnung zwischen den nicht gebundenen Kohlenstoff und Wasserstoff-

<sup>4</sup>Die  $\pi\pi$ -Bindung ist die zweite  $\pi$ -Bindung in Dreifachbindungen.



**Abbildung 2.13** Beispielhafte Darstellung der unkorrigierten Bindungsordnungen  $BO'_{ij}$  in Abhängigkeit des Atomabstandes für zwei Kohlenstoffatome; Parameter aus [144].



**Abbildung 2.14** Einfluss der Korrektur der Bindungsordnung am Beispiel eines Ethanmoleküls, bei dem die C–C-Bindung auf 1 Å verkürzt wurde. Die übrigen Bindungslängen und -winkel entsprechen der Struktur im Minimum, gleiche Bindungsordnungen sind mit gleichen Farben markiert. Abbildung nach [144].

atomen auf null gesenkt wird. Auch die Bindungsordnung der C–C-Bindung wird deutlich reduziert, es bleibt aber eine Überkoordination am Kohlenstoff erhalten. Aus den korrigierten Bindungsordnungen kann anschließend sowohl die korrigierte Überkoordination  $\Delta_i$  analog Gleichung 2.19 bestimmt, als auch die Bindungsenergie  $E_{\text{bond},ij}$  berechnet werden:

$$E_{\text{bond},ij} = -D_e^\sigma \cdot BO_{ij}^\sigma \cdot \exp \left[ p_{\text{be}1} \cdot \left( 1 - \left( BO_{ij}^\sigma \right)^{p_{\text{be}2}} \right) \right] - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (2.20)$$

Dadurch ergibt sich ein minimaler Wert für  $E_{\text{bond},ij}$  bei maximalen Bindungsordnungen von jeweils eins, es wird also kein Minimum bei einem Gleichgewichtsabstand erhalten. Dieses ergibt sich erst später durch Kombination mit den übrigen Energiebeiträgen, insbesondere der van der Waals-Energie  $E_{\text{vdW}}$  (vgl. Abbildung 2.15). Die Gesamtbindungsenergie  $E_{\text{bond}}$  wird als Summe aller  $E_{\text{bond},ij}$  erhalten.

Der Energieterm  $E_{\text{lp}}$  sorgt dafür, dass freie Elektronenpaare, die zum Beispiel an einem normal koordinierten Sauerstoffatom auftreten, für die Ausbildung weiterer Bindungen zur Verfügung stehen. Das Aufbrechen des freien Elektronenpaares erfordert jedoch den Energiebetrag  $E_{\text{lp},i}$ , der sich aus der vorgegebenen Anzahl von freien Elektronenpaaren im Grundzustand und der aktuellen Anzahl an freien Elektronenpaaren am Atom  $i$  ergibt.

Der Energieterm  $E_{\text{over}}$  führt zu einer energetischen Benachteiligung von überkoordinierten Zuständen ( $\Delta_i > 0$ ), diese werden mit einer Strafenergie belegt. Diese wird jedoch reduziert, wenn für die Bildung eines überkoordinierten Zustandes ein freies Elektronenpaar verwendet wurde.

Für unterkoordinierte Atome kann eine Resonanzenergie auftreten ( $E_{\text{under}}$ ), die allerdings nur dann von null abweicht, wenn am unterkoordinierten Atom  $\pi$ -Bindungen auftreten. Dieser Energiebeitrag ist immer negativ und ermöglicht eine Resonanzstabilisierung von unterkoordinierten Zuständen.

Die Valenzenergie  $E_{\text{val}}$  enthält die Energiebeiträge aus Bindungswinkeln. Die Definition ist dabei so ausgelegt, dass der bevorzugte Winkel, also die Position des Minimums der Winkelenergie, von der Anzahl an  $\pi$ -Bindungen am Zentralatom abhängt. So wird ermöglicht, dass der Gleichgewichtswinkel von  $109^\circ$  für ein  $\text{sp}^3$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom über  $120^\circ$  ( $\text{sp}^2$ ) zu  $180^\circ$  ( $\text{sp}$ ) übergeht und Übergänge dazwischen möglich sind. Die Energieterme  $E_{\text{pen}}$  und  $E_{\text{coa}}$  ermöglichen die korrekte Beschreibung von speziellen Winkelsituationen;  $E_{\text{pen}}$  sorgt für eine Verringerung der Stabilität von Allenen, während  $E_{\text{coa}}$  die Resonanzstabilisierung von  $-\text{NO}_2$ -Gruppen ermöglicht.

Die Korrekturterme  $E_{\text{C}2}$  und  $E_{\text{triple}}$  sorgen für eine verringerte Stabilität der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung im  $\text{C}_2$ -Diradikal ( $\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$ ), respektive für eine erhöhte Stabilität des CO-Mole-

küls. Beide spielen für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen keine Rolle.

Die Torsionsenergie  $E_{\text{tors}}$  ist ähnlich wie die Winkelenergie definiert und so gewählt, dass die Energiebeiträge einer Torsion gegen null gehen, wenn die Bindungsordnung der entsprechenden Bindung gegen null geht; zusätzlich ist die Torsionsenergie vom  $\pi$ -Bindungscharakter der zentralen Bindung abhängig. So kann sichergestellt werden, dass die Torsion um eine C–C-Bindung vergleichsweise einfach möglich ist, für die Torsion um eine C=C-Bindung jedoch eine erhebliche Energiebarriere besteht.

Die Konjugationsenergie  $E_{\text{conj}}$  sorgt für die Stabilisierung von konjugierten Doppelbindungen und ist maximal, wenn aufeinanderfolgende Bindungen Bindungsordnungen von 1.5 aufweisen. Dies ist beispielsweise in Benzol und anderen Aromaten der Fall.

Die Energie für Wasserstoffbrückenbindungen  $E_{\text{H-bond}}$  vom Typ X–H $\cdots$ Z ist so definiert, dass sie einerseits vom Bindungswinkel, aber auch von der Bindungsordnung der X–H-Bindung abhängig ist. Zusätzlich fließt der Abstand H $\cdots$ Z ein.

Die beiden letzten Teilenergien aus Gleichung 2.17,  $E_{\text{vdW}}$  und  $E_{\text{es}}$ , beschreiben die nicht-bindenden Wechselwirkungen und werden, im Gegensatz zu der üblichen Definition von klassischen Kraftfeldern, zwischen *allen* Atompaaren innerhalb der cut-off-Distanz berechnet und nicht nur zwischen den nicht gebundenen. So wird vermieden, dass für die Berechnung dieser Wechselwirkungen erst die Bindungssituation bestimmt werden muss; auch ist die Definition bei Bindungsdissoziation kontinuierlich. Beide Energieterme benutzen jeweils ein abgeschirmtes Potential, das zu hohe Abstoßungen bei kurzen Kern-Kern-Abständen vermeidet. Die Definition einer van der Waals-Wechselwirkung erfolgt über ein modifiziertes Morse-Potential:

$$E_{\text{vdW},ij} = \text{tap} \cdot D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[ \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdW}}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[ \frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{\text{vdW}}} \right) \right] \right\}$$

$$\text{mit } f_{13}(r_{ij}) = \left[ r_{ij}^{p_{\text{vdW}1}} + \left( \frac{1}{\gamma_w} \right)^{p_{\text{vdW}1}} \right]^{\frac{1}{p_{\text{vdW}1}}} \quad (2.21)$$

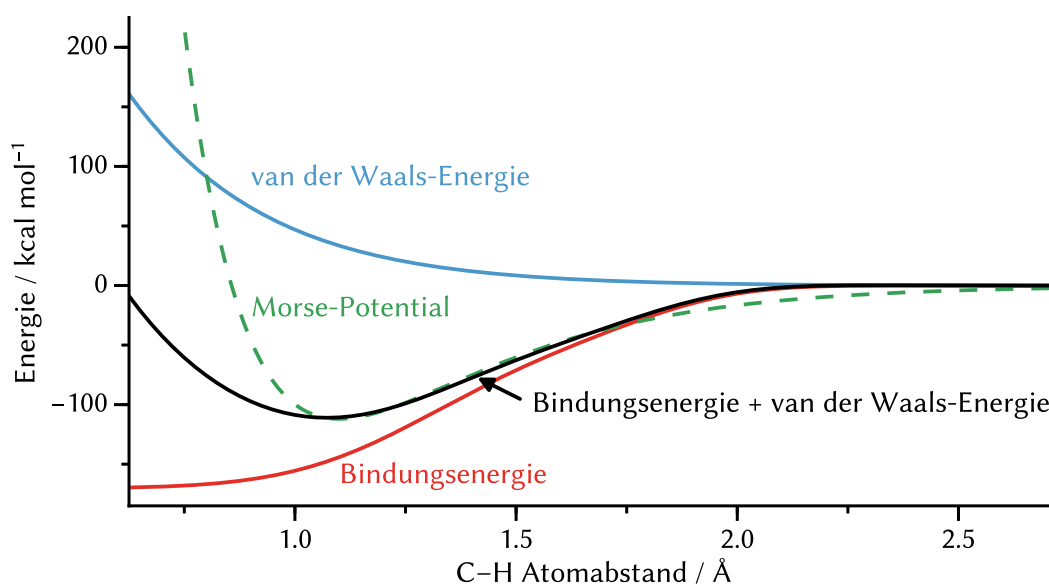
Dabei sind  $\alpha_{ij}$ ,  $r_{\text{vdW}}$ ,  $D_{ij}$  und  $\gamma_w$  Parameter des Kraftfeldes für die van der Waals-Wechselwirkung zwischen Atom  $i$  und  $j$ ,  $p_{\text{vdW}1}$  ist ein generischer Parameter für alle Wechselwirkungen und  $\text{tap}$  ist die verwendete „Taper-Funktion“, die das Potential so verändert, dass die Energie sowie die erste, zweite und dritte Ableitung nach  $r$  davon an der cut-off-Distanz  $R_{\text{cut}}$  von 10 Å exakt null werden (vgl. Gleichung 7.4, S. 270). Die Definition der elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgt unter Einsatz derselben

„Taper-Funktion“ über ein Coulomb-Potential:

$$E_{es,ij} = \text{tap} \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[ r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij})^3 \right]^{1/3}} \quad (2.22)$$

So definiert können Unstetigkeiten in der Energie beim Ein- und Austritt geladener Spezies in der Nähe der cut-off-Distanz vermieden werden. Die Ladungen  $q_i$  und  $q_j$  werden über die *Electron Equilibration Method* (EEM) zugewiesen [173, 174]. Diese ist mit der von Rappé et al. entwickelten *Charge Equilibration* (QEq, [87]) vergleichbar und kann in der genutzten Implementierung so angewendet werden, dass gleiche Werte für die Ladungen erhalten werden [144]. Beide Equilibrierungsmethoden können prinzipiell als Minimierung der elektrostatischen Energie unter Randbedingungen verstanden werden.

Abbildung 2.15 zeigt die typische resultierende Potentialform am Beispiel einer C–H-Bindung. Aus der Kombination der van der Waals-Energie  $E_{vdW,ij}$  und der Bindungsenergie  $E_{bond,ij}$  ergibt sich ein Potentialverlauf, der insbesondere um den Gleichgewichtsabstand  $r_0$  einem Morse-Potential entspricht. Diese Darstellung ist insoweit vereinfacht, als dass die übrigen Bindungsbeiträge, die sich durch die Dissoziation einer Bindung ebenfalls ändern, nicht dargestellt sind. Insbesondere bei größeren Aus-



**Abbildung 2.15** Beispielhafte Kombination der van der Waals-Energie  $E_{vdW,ij}$  (blau) und der Bindungsenergie  $E_{bond,ij}$  (rot) zu einer Gesamtenergie (schwarz) im Vergleich zu einem normalen Morse-Potential (grün, gestrichelt, [82]) für eine C–H-Bindung im verwendeten ReaxFF-Kraftfeld [165].

lenkungen entstehen dadurch größere Abweichungen in dieser Darstellung. In der Kombination aller Energieterme ergibt sich daher üblicherweise eine gute Übereinstimmung zwischen quantenchemischen Rechnungen und dem ReaxFF-Modell [37, 144, 145]. Bei der Ausbildung einer Bindung spielt dabei das energetische Minimum in der van der Waals-Energie keine Rolle mehr. Zum einen liegt dieses bei größeren Abständen als das energetische Minimum einer kovalenten Bindung, zum anderen ist die Bindungsenergie der van der Waals-Wechselwirkung etwa zwei Größenordnungen kleiner als die der kovalenten Bindung.

### 2.3.2 Kinetische Auswertungen

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  einer Reaktion hat nach Arrhenius direkten Einfluss auf die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  von der Temperatur  $T$ :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.23)$$

Experimentell lassen sich Aktivierungsenergien durch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, genauer der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmen. Durch Auftragung von  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  wird eine Gerade der Steigung  $E_A/R$  erhalten. Für die Simulationen ist eine Bestimmung der Aktivierungsenergie prinzipiell analog möglich, wenn Stoßfaktor  $A$  und die Aktivierungsenergie selbst nicht von  $T$  abhängen.

Die Auswertung der Kinetik der simulierten Reaktionen ist vergleichsweise ungenau, da insgesamt nur wenige Reaktionsereignisse auftreten. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung von  $k$  anhand von Konzentrationsprofilen nicht möglich. Für die Analyse wird daher eine Näherung verwendet, die der Methode der Anfangsgeschwindigkeit entspricht. Dabei wird näherungsweise angenommen, dass die Veränderung der Anzahl einer bestimmten Sauerstoffspezies in dem betrachteten Zeitintervall linear verläuft. Für die Simulationsserie mit modifizierter Simulationstemperatur trifft dies auf den betrachteten Zeitraum von 1 ns in etwa zu. Somit ergibt sich für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $v_0$ :

$$v_0 = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{re}{\Delta t} = \frac{\text{Reaktionsereignisse}}{\text{Zeitraum}} \quad (2.24)$$

Mit einem allgemeinen Zeitgesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion,



die nur von der Konzentration einer Komponente abhängt

$$v_0 = k \cdot c_0^n \quad (2.25)$$

ergibt sich folgender Zusammenhang für die Geschwindigkeitskonstante  $k$ :

$$k = \frac{re}{\Delta t \cdot c_0^n} \quad (2.26)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Anfangskonzentration, die Reaktionsordnung und der betrachtete Zeitraum für alle untereinander verglichenen Simulationen gleich sind, wird eine veränderte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{sim}}$  eingeführt:

$$k_{\text{sim}} = k \cdot \Delta t \cdot c_0^n = re \quad (2.27)$$

Diese Geschwindigkeitskonstante hat zwar eine andere Einheit als die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante, verhält sich jedoch beim Logarithmieren bis auf einen weiteren Summanden analog zur tatsächlichen Geschwindigkeitskonstante und kann damit zur Auswertung in Arrhenius-Plots eingesetzt werden:

$$\ln k_{\text{sim}} = \ln k + n \ln (\Delta t \cdot c_0) \quad (2.28)$$

Hierbei entfällt bei der Berechnung der Steigung der zusätzliche Summand, da er für alle Simulationen konstant ist. Es kann also die Arrhenius-Aktivierungsenergie direkt über das Zählen der entsprechenden Reaktionsereignisse in der Simulation bei verschiedenen Temperaturen und anschließende Auftragung von  $\ln(k_{\text{sim}})$  gegen  $1/T$  abgeschätzt werden.



## 3 Methodik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden atomistische Simulationen an drei verschiedenen ORMOCER®-Materialien durchgeführt. Dabei handelte es sich um Simulationen, die sowohl mit klassischen als auch mit reaktiven Kraftfeldern durchgeführt wurden. Da die Herangehensweise für die beiden Methoden grundsätzlich verschieden ist, wird dieser Abschnitt in zwei Teile gegliedert. In Abschnitt 3.1 werden die Grundzüge der Simulationen mit klassischen Kraftfeldern vorgestellt, die Vorstellung der reaktiven Simulationen erfolgt im Abschnitt 3.2.

### 3.1 Klassische Kraftfeld-Simulationen

Die klassischen Kraftfeld-Simulationen wurden vollständig mit dem Programmpaket *Materials Studio* in den Versionen 7.0, 8.0, 2016 und 2017 durchgeführt, das von der Firma BIOVIA (ehemals *Accelrys*) vertrieben wird. Dabei bietet die Programm-Suite in erster Linie den Vorteil einer grafischen Oberfläche, die den Einstieg in die Simulation von Materialien erleichtert. Die Oberfläche kann zum Beispiel zur Verwaltung von unterschiedlichen Simulationsprojekten und zur Erstellung einfacher molekularer Strukturen und Polymere genutzt werden. Auch wird eine Vielzahl von Auswertungswerkzeugen bereitgestellt, die der Analyse von Strukturen und Molekulardynamik-Trajektorien dienen.

*Materials Studio* bietet Zugriff auf die Module *Forcite* und *Forcite Plus*, in denen Methoden für klassische Kraftfeldsimulationen zur Verfügung gestellt werden. Dazu gehören unter anderem verschiedene Minimierungsmethoden und ein Moleküldynamik-Code, sowie eine Auswahl an Kraftfeldern. Moleküldynamik-Simulationen (MD-Simulationen) in *Forcite* nutzen dabei grundsätzlich einen Velocity-Verlet Integrator. Zusätzlich werden von *Materials Studio* verschiedene Thermo- und Barostaten bereitgestellt; diese können zur Berechnung von Moleküldynamik-Simulationen in verschiedenen Ensembles wie zum Beispiel *NVT*, *NpT* oder *NVE* verwendet werden. Für die Simulation von ORMOCER®-Materialien wurde bereits mehrfach das COMPASS-Kraftfeld verwendet [31, 36, 48, 65], das in dieser Arbeit auch für Moleküldynamik-Rechnungen validiert wurde (vgl. Abschnitt 3.1.1). Als Weiterentwicklung des COMPASS-Kraftfeldes [33–35] steht in

den neueren Programmversionen zusätzlich das COMPASS II-Kraftfeld zur Verfügung [88], das für die hier gezeigten Simulationen analog genutzt werden kann.

Das Modul *Amorphous Cell*, das ebenfalls in Materials Studio enthalten ist, wurde zur Erstellung von periodischen Simulationszellen von Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern genutzt. Für Flüssigkeiten werden dabei die Positionen der Moleküle einem Monte-Carlo-Sampling (MC-Sampling) unterzogen und die neuen Positionen über den Metropolis-Algorithmus angenommen oder abgelehnt [108]. Die Moleküle werden dabei nacheinander der Simulationszelle hinzugefügt, sodass diese sukzessive aufgefüllt wird. Beim Hinzufügen der Moleküle werden dabei die Position und Orientierung der Moleküle variiert, nicht aber die Konformation des hinzugefügten Moleküls. Für Polymere ist es möglich, in einer Polymerkette ein sogenanntes „Backbone“ zu definieren; in diesem Fall kann die Torsion entlang dieses „Backbone“ dem Monte-Carlo-Sampling unterzogen werden. Dies führt dazu, dass ein Polymerstrang nicht vollständig in einem Schritt, sondern in Abschnitten von Wiederholeinheiten der Simulationszelle hinzugefügt wird. So kann vermieden werden, dass durch die Größe der Polymerkette in endlicher Zeit keine Position in der Zelle gefunden wird, die nicht durch einen starken Überlapp der beteiligten Atome gekennzeichnet ist.

Bei *Materials Studio* handelt es sich um eine kommerzielle Software, die keinen offenen Quellcode besitzt. Es ist damit zumeist nicht möglich, die zugrunde liegenden Potentiale und Algorithmen direkt einzusehen oder zu manipulieren. Dies trifft vor allem auch für die verwendeten Potentiale und Potentialparameter der Kraftfelder COMPASS und COMPASS II zu, die nicht in andere Software übertragen werden können und nur teilweise veröffentlicht sind [33–35, 88]. Auch ist die Erweiterung um andere Thermostaten durch den Nutzer nicht möglich.

#### 3.1.1 Validierung des COMPASS-Kraftfeldes

Das COMPASS-Kraftfeld wurde bereits in vorherigen Arbeiten der klassischen Simulation von ORMOCER®-Materialien verwendet [31, 36, 49, 175], dabei kamen auch Moleküldynamik-Rechnungen zum Einsatz. Erste Validierungen des COMPASS Kraftfeldes für die Simulation von ORMOCER®-Materialien finden sich in den Arbeiten von Sebastian Fessel, in denen ausschließlich Kristallstrukturen strukturell ähnlicher Verbindungen mit den energieminierten Strukturen aus dem COMPASS Kraftfeld verglichen wurden [36, 65]. In diesen Arbeiten wird häufig die in Moleküldynamik-Simulationen im  $NpT$ -Ensemble bestimmte Dichte als Qualitätskriterium der Modelle herangezogen, eine Abschätzung der Eignung dieses Parameters findet sich allerdings erst in späterer Literatur [31]. In dieser wird die benötigte Mindestgröße der Simulationszellen für eine

solche Abschätzung mit einigen tausend Atomen abgeschätzt.

In dieser Arbeit wird, zusätzlich zu diesen ersten Abschätzungen, eine Validierung des COMPASS Kraftfeldes für die Nutzung in der Vorhersage von Schmelz- und Glasübergangstemperaturen durchgeführt. So kann überprüft werden, ob der thermische Einfluss während der Moleküldynamik-Simulationen korrekt skaliert. Diese Arbeiten zur Validierung des COMPASS Kraftfeldes in Moleküldynamik-Simulationen sind auch in [49] veröffentlicht.

Die Simulation von Schmelz- und Glasübergangstemperatur wurde an Modellen des Kondensationsproduktes von ORMOCER®-Dim01, 1,3-bis-methacryloxymethyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (D), durchgeführt. Dabei wurde das Vorgehen von Watt et al. adaptiert [176].

Eine zusätzliche Validierungsmöglichkeit ergibt sich über die Berechnung von Schwingungsfrequenzen für Precursorverbindungen von ORMOCER®-Materialien [175] und den Vergleich mit entsprechenden Schwingungsspektren, die beispielsweise über Infrarot-Spektroskopie erhalten werden können.

#### **Berechnung einer Glasübergangstemperatur**

Die Simulation eines Glasübergangs wurde in einer Simulationszelle mit 60 Molekülen D mit einer Kantenlänge von etwa 3.2 nm durchgeführt. Üblicherweise wird die Voraussage einer Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) über eine Serie von Moleküldynamik-Simulationen durchgeführt, die einen Kühlprozess abbilden [94, 96, 176]. Die Startstruktur des amorphen Modells wurde im  $NpT$ -Ensemble mit einem Zeitschritt von 1.0 fs für 0.5 ns auf 300 K aufgeheizt, aufgeteilt in eine Equilibrierungsphase von 0.4 ns und eine Produktionsphase von 0.1 ns; aus letzterer wurde das durchschnittliche Volumen der Simulationszelle bei dieser Temperatur bestimmt. Die Equilibrierungszeit von 0.4 ns wurde in diesem Falle als ausreichend befunden, da das simulierte Zellvolumen im Bereich von 0.3 – 0.4 ns und 0.4 – 0.5 ns jeweils konstant war. Die Temperatur und der Druck wurden jeweils von einem Berendsen Baro- und Thermostaten kontrolliert. Anschließend wurde diese Prozedur bei Temperaturen zwischen 280 K und 100 K in 20 K Schritten wiederholt, dabei diente die finale Struktur der höheren Temperatur als Startpunkt für die nächste Rechnung bei niedrigerer Temperatur. Somit ergibt sich ein simulierter Kühlvorgang, der allerdings im Vergleich zu experimentellen Kühlraten sehr schnell abläuft.

#### **Berechnung einer Schmelztemperatur**

Die Berechnung der Schmelztemperatur ( $T_m$ ) wurde analog der Arbeit von Watt et al. durchgeführt [176]. Dabei wird zunächst eine kristalline Superzelle der bereits experimentell ermittelten Kristallstruktur [48] erstellt, in diesem Fall wurde eine  $4 \times 3 \times 3$  Superzelle mit 72 Molekülen und einer Kantenlänge von etwa  $3 \times 3 \times 4$  nm verwendet. In Richtung der  $c$ -Achse der Struktur wurde der mittlere Teil der Simulationszelle fixiert, um die Kristallinität zu erhalten. Aus der Schicht darüber und darunter wurde jeweils ein Molekül entfernt und die übrigen in ihrer Beweglichkeit nicht eingeschränkt. Diese frei bewegliche Schicht wird in einer folgenden, kurzen *NVT*-Moleküldynamik bei hoher Temperatur (1200 K, 150 ps) vollständig aufgeschmolzen und damit amorphisiert. Eine anschließende Energieminimierung erfolgte zunächst unter Beibehalten der Fixierung der kristallinen Schicht und schließlich mit freigegebenen Koordinaten für alle Atome.

Die so erhaltene Startstruktur wurde einem simulierten Heizvorgang unterzogen, der mit den gleichen Parametern wie die Berechnungen zum Glasübergang durchgeführt wurde. Jedoch wurde hier der Temperaturbereich von 160 – 320 K betrachtet und die Moleküldynamik-Simulationen in der Reihenfolge steigender Temperatur durchgeführt. In unmittelbarer Umgebung des Schmelzpunktes wurden die einzelnen Moleküldynamik-Simulationen verlängert, um eine bessere Equilibration der Struktur zu ermöglichen, die Details dazu sind im Ergebnisteil beschrieben.

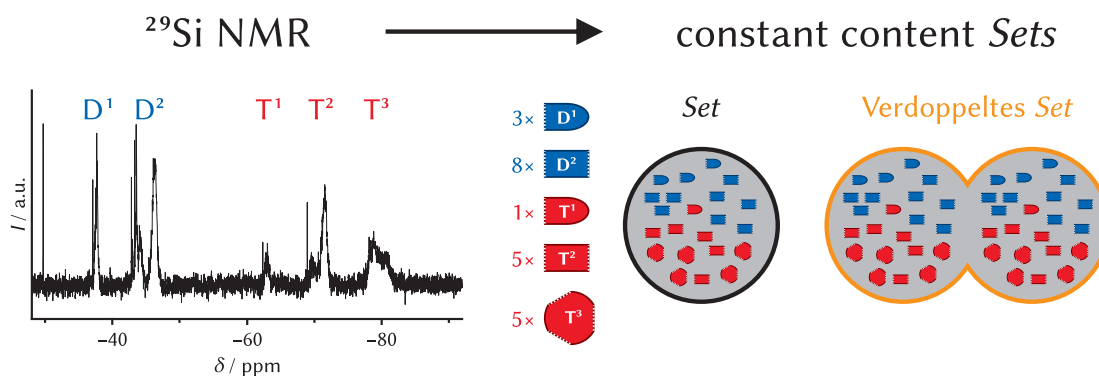
#### **Berechnung von Schwingungsfrequenzen**

Eine wichtige Eigenschaft von gut parametrisierten Kraftfeldern ist die Fähigkeit, experimentell beobachtbare Schwingungsfrequenzen vorherzusagen. Für die Validierung des COMPASS II-Kraftfeldes wurden Schwingungsfrequenzen für die Precursorverbindungen von ORMOCER®-I berechnet; für diese beiden Moleküle sind Spektren aus der Literatur verfügbar. Es wurden die Strukturen der beiden Moleküle DPD und MEMO erstellt und eine Energieminimierung durchgeführt. Anschließend wurde durch eine Quenched-Dynamics Simulation überprüft, ob ein energetisch günstigeres Minimum der Struktur gefunden werden kann. Eine Schwingungsanalyse unter Berechnung der Hesse-Matrix liefert dann  $3N - 6$  mögliche Schwingungen für  $N$  Atome. Auf diese Weise können die Wellenzahlen möglicher Schwingungen berechnet werden, die in direktem Zusammenhang mit den im Kraftfeld vorgegebenen Kraftkonstanten der Bindungs-, Winkel- und Kreuzterme stehen. Eine gute Übereinstimmung der berechneten Frequenzen ist ein Beleg einer hohen Qualität des verwendeten Kraftfeldes, insbesondere wenn die betrachteten Moleküle nicht Teil des Traininssets des Kraftfeldes sind.

### 3.1.2 Entwicklung vergleichbarer Harzmodelle für ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc

Erste Moleküldynamik-Simulationen der Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc wurden von Sebastian Fessel im Rahmen seiner Promotion durchgeführt [36, 65]. Die genutzten Simulationszellen für die oligomeren Kondensationsprodukte, die makroskopisch das photopolymerisierbare Harz ergeben, waren dabei aus jeweils vier Oligomeren aufgebaut. Diese wurden dann variiert und für jede Zelle über vergleichsweise kurze Moleküldynamik-Simulationen von maximal 100 ps die Dichte berechnet. Dieser Ansatz ist zwar in der Methodik einfach und bietet einen guten ersten Anhaltspunkt, jedoch ändert sich mit der Größe der einzelnen Oligomere auch die atomare Zusammensetzung der Simulationszelle und ihre Größe. Damit verbunden ist, dass sich die Ergebnisse der einzelnen Zellen nicht in ihrer Energie vergleichen lassen. Ein Vergleich der berechneten Dichten ist generell möglich; es muss jedoch bedacht werden, dass bei stark unterschiedlichen Zellgrößen die Ergebnisse untereinander nur wenig Aussagekraft haben, da Größeneffekte nicht ausgeschlossen werden können. Die verwendeten Parameter in [65] legen dabei nahe, dass es aufgrund der relativ geringen Zellgröße und hoher Genauigkeit in der Ewald-Summation dazu kommt, dass eine Wechselwirkung von Oligomeren mit dem translatierten Bild desselben Oligomers auftritt. Diese Wechselwirkung ist genau genommen unphysikalisch, da sie eine real nicht vorhandene, regelmäßige Anordnung von nur wenigen Oligomeren suggeriert. Die Interpretation der Ergebnisse wird dadurch stark eingeschränkt.

Ein wichtiger Punkt dieser Arbeit war die Entwicklung einer Strategie zur Simulation von ORMOCER®-Harzen, bei der die unterschiedlichen Simulationszellen untereinander eine hohe Vergleichbarkeit aufweisen. Zu diesem Zweck wurde die Methode der *constant content*-Modelle neu entwickelt, deren grundlegende Idee in Abbildung 3.1 dargestellt ist. In den *constant content*-Modellen wird stets von einem festen Minimalatz an Precursor-Verbindungen ausgegangen, dieser wird als *Set* bezeichnet. Dieses *Set* wird aus den integrierten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten bestimmt und so gewählt, dass das Verhältnis der unterschiedlichen Silicium-Typen mit möglichst wenigen Atomen wiedergegeben werden kann. Für ORMOCER®-27sc bestand diese kleinste Simulationseinheit aus jeweils 11 Monomeren DPD und pSTMS, dabei waren 3 DPD-Moleküle einfach kondensiert ( $\text{D}^1$ ), die restlichen DPD-Moleküle wurden an beiden möglichen Stellen kondensiert ( $\text{D}^2$ ). Bei den pSTMS-Molekülen lag ein Molekül einfach kondensiert vor ( $\text{T}^1$ ), sowie jeweils 5 zwei- beziehungsweise dreifach kondensiert ( $\text{T}^2$ ,  $\text{T}^3$ ). Von diesem kleinsten *Set* wurden Vielfache verwendet, aus denen dann die Oligomere entsprechend zusammengesetzt wurden. Die nicht kondensierten Methoxy- und Hydroxygruppen wurden



**Abbildung 3.1** Erstellung von *constant content*-Modellen am Beispiel von ORMOCER<sup>®</sup>-27sc. Aus dem integrierten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wird ein Minimalsatz (*Set*) gebildet, der die Verteilung der Siliciumtypen wiedergibt. Das *Set* wird für größere Simulationen vervielfacht.

dabei nicht verändert, sodass ein D<sup>1</sup> Precursor noch eine Hydroxygruppe aufweist, ein T<sup>1</sup> Precursor jedoch zwei Methoxygruppen. Eine Simulationszelle für ORMOCER<sup>®</sup>-27sc bestand aus jeweils 88 Precursormolekülen und damit insgesamt 1970 Atomen. Dabei ergaben sich Simulationszellen mit einer Größe von etwa  $2.8 \times 2.8 \times 2.8 \text{ nm}^3$ , sodass ein Cut-off von 1.25 nm für die van der Waals-Wechselwirkungen verwendet werden konnte.

Für die Simulationen an ORMOCER<sup>®</sup>-I wird die kleinste Simulationseinheit aus jeweils 17 Precursormolekülen gebildet. Das Verhältnis von D<sup>1</sup> zu D<sup>2</sup> Silicium betrug 2:15, das Verhältnis T<sup>1</sup>:T<sup>2</sup>:T<sup>3</sup> der von dem Precursor MEMO gebildeten T-Silicium-Zentren wurde mit 4:7:6 festgelegt. Dies entspricht einer Näherung an bereits veröffentlichte  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten zur Synthese von ORMOCER<sup>®</sup>-I [47]. Die kleinsten erstellten Zellen für ORMOCER<sup>®</sup>-I hatten somit einen Zellinhalt von 861 Atomen, der verdoppelte Zellinhalt ergab Simulationszellen mit 1722 Atomen. Diese hatten eine Seitenlänge von etwa 2.6 nm und wurden ebenfalls mit einer Cut-off-Länge von 1.25 nm für die van der Waals-Wechselwirkungen gerechnet. Eine Übersicht über die jeweils gewählte, kleinste Simulationseinheit ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Der generelle Ablauf der Strukturzeugung für ein beliebiges *constant content* Harzmodell ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Zunächst wurde aus dem *Set* oder ganzzahligen Vielfachen davon ein Vorschlag für eine Oligomerzusammensetzung erstellt (Schritt 1). Nach der Erstellung der Simulationszellen mit dem Modul *Amorphous Cell* (Schritt 2) wurden die erstellten Zellen einer Energieminimierung (Schritt 3) unterzogen. Dabei wurden für eine Zusammensetzung zunächst mindestens 10 unterschiedliche Startstrukturen mit *Amorphous Cell* erstellt und anschließend die energieminierten Strukturen verglichen. Diese Energieminimierung diente in

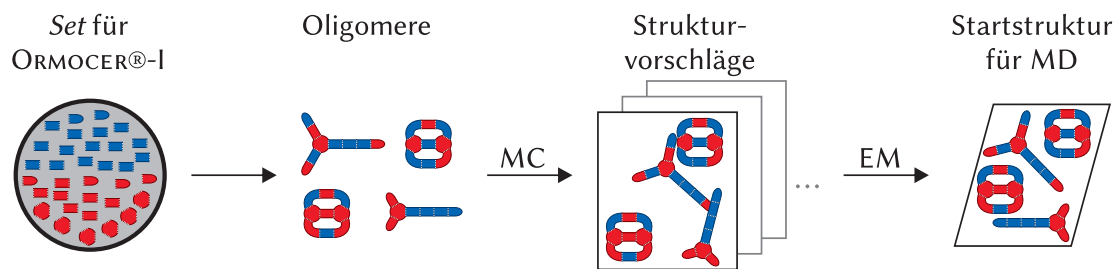


**Tabelle 3.1** Kleinste Simulationssätze und prozentuale Verteilung innerhalb eines Precursorstyps für die Simulation der Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc im Vergleich zur experimentell ermittelten Verteilung aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten ([47], vgl. Abbildung 3.1).

Material		D <sup>1</sup>	D <sup>2</sup>	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>
ORMOCER®-I	Kleinster Satz	2	15	4	7	6
	Prozentuale Verteilung	12 %	88 %	24 %	41 %	35 %
	Experimentelle Verteilung	12 %	88 %	24 %	40 %	36 %
ORMOCER®-27sc	Kleinster Satz	3	8	1	5	5
	Prozentuale Verteilung	27 %	73 %	10 %	45 %	45 %
	Experimentelle Verteilung	22 %	78 %	9 %	45 %	46 %

erster Linie dazu, eine darauffolgende Moleküldynamik-Rechnung zu ermöglichen und Strukturen mit stark erhöhten Startenergien auszuschließen. Dabei wurde der *smart*-Algorithmus von Materials Studio über maximal 5000 Minimierungsschritte verwendet, die Gitterparameter waren für die Optimierung freigegeben. Es wurde immer mindestens die Zelle mit der niedrigsten Gesamtenergie im weiteren Verlauf verwendet. Diese Zelle entspricht nicht einem globalen Minimum, sondern stellt vielmehr eine brauchbare Startstruktur für eine Moleküldynamik dar; das heißt, dass keine unphysikalisch großen Spannungen oder Bindungslängen vorliegen. Dieses Verfahren wurde für jedes weitere *constant content*-Modell wiederholt, innerhalb eines Materials blieb das *Set* blieb dabei unverändert.

Die anschließenden Moleküldynamik-Rechnungen im  $NpT$ -Ensemble wurden über



**Abbildung 3.2** Schematischer Ablauf der Strukturierung für *constant content*-Modelle am Beispiel von ORMOCER®-I. Aus dem *Set* wird eine Oligomierzusammensetzung erstellt, die das Verhältnis der unterschiedlichen Siliciumtypen wiedergibt. Mit dem Modul *Amorphous Cell* werden über ein Monte-Carlo-Sampling (MC) Strukturvorschläge generiert, aus denen nach einer Energieminimierung (EM) aller Strukturvorschläge die Struktur mit niedrigster Gesamtenergie als Startpunkt für die folgenden Moleküldynamiken (MD) ausgewählt wird.

eine Zeit von 5 ns durchgeführt, als Zeitschritt wurde grundsätzlich 1.0 fs gewählt. Es wurden verschiedene Kombinationen von Baro- und Thermostat verwendet; als Barostaten kamen der Parrinello- [177, 178] und der Berendsen-Barostat [116] zum Einsatz, verwendete Thermostaten waren der Berendsen- [116] und der Nosé-Thermostat [113, 114]. Da die Moleküldynamik-Rechnungen hier jedoch nur für die Berechnung der makroskopischen Dichte bei Raumtemperatur eingesetzt wurden, sind die Ergebnisse bei ausreichend langer Equilibrationszeit vergleichbar. Als Equilibrationszeit für die Dichteberechnung wurden 2.5 ns verwendet und die Dichte aus den verbleibenden 2.5 ns Simulationszeit gemittelt. In analoger Form wurden auch für die potentielle Energie zeitliche Mittelwerte gebildet. Innerhalb eines Materials und einer Zellgröße sind diese Mittelwerte dann vergleichbar, sodass die Oligomerzusammensetzungen nach ihrer korrekten Wiedergabe der experimentellen Dichte bei gleichzeitig möglichst kleiner potentieller Energie bewertet werden können. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei dem simulierten Harz nicht um eine thermodynamische Phase handelt, die eine möglichst geringe potentielle Energie aufweisen muss; vielmehr ist der Prozess der Hydrolyse und Kondensation kinetisch kontrolliert. Daher kann hier nur eine Abschätzung erfolgen, ob sich eine Simulationszelle in die Gesamtheit der simulierten Zellen einfügt oder aber aufgrund von größeren Abweichungen in der potentiellen Energie als unwahrscheinlichere Repräsentation des Harzes ausgeschlossen werden muss.

#### 3.1.3 Berechnung von Viskositäten

Während der Reaktion der Precursor zum Harz steigt die Viskosität der ORMOCER®-Harze an. Somit ist es denkbar, dass sich diese Reaktion über die Messung beziehungsweise Berechnung der Viskosität sowohl experimentell als auch in der Simulation direkt verfolgen lässt. Es wurden daher verschiedene Ansätze getestet, mit denen sich die Viskosität mit Hilfe von Molekulardynamiken in klassischen Kraftfeldern berechnen lässt. Das Ziel war es, einen weiteren Parameter für die Validierung der Modelle der ORMOCER®-Harze zu finden. Sollte sich der Parameter als sensitiv genug erweisen, ist auch eine Abschätzung des Reaktionsweges denkbar.

Erste Rechnungen wurden an Polydimethylsiloxanen (PDMS) unterschiedlicher Kettenlänge durchgeführt, die endständigen Siliciumatome wurden jeweils mit drei Methylgruppen erstellt. Das PDMS-System eignet sich für diese grundlegenden Rechnungen besonders gut, da hier die Viskositäten für Systeme mit Polymerketten unterschiedlicher Länge aus der Literatur bekannt sind [179].

Die Berechnung der Viskosität kann bei der Verwendung des COMPASS- oder COM-

PASS II-Kraftfeldes in *Materials Studio* über Moleküldynamik-Simulationen im Gleichgewicht (Equilibriums-MD, EMD) als auch über Rechnungen im Nichtgleichgewicht (Non-Equilibrium-MD, NEMD) erfolgen. Die Berechnung über inverse Nichtgleichgewichtsdynamiken (Reverse Non-Equilibrium-MD, RNEMD) ist in *Materials Studio* nicht implementiert und kann daher mit den COMPASS-Kraftfeldern nicht durchgeführt werden.

Für die Simulation von Viskositäten mit EMD-Rechnungen wurde ein Perl-Script verwendet. Dieses Skript ist in seiner finalen Version im Anhang dieser Arbeit in Abschnitt 7.7.1 angefügt. Dabei wird zunächst eine Moleküldynamik im  $NpT$ -Ensemble berechnet. Aus der Trajektorie dieser Dynamik werden, nach der eingestellten Equilibrationszeit, Strukturen als Startpunkte für einzelne Equilibriumsdynamiken entnommen. Die  $NpT$ -Dynamik dient damit als Equilibrierung und zur Generierung von möglichst wenig korrelierten Startstrukturen. Die folgenden EMDs können dann entweder unter Beibehaltung der aktuellen Atomgeschwindigkeiten oder mit neuen, zufällig verteilten Geschwindigkeiten durchgeführt werden. Die Simulation erfolgte entweder im  $NVE$ - oder im  $NVT$ -Ensemble unter Verwendung eines Thermostaten. Eine Übersicht über alle durchgeführten Simulationen ist in Tabelle 3.2 gegeben.

Berechnungen mit konstanter Schergeschwindigkeit (NEMD) wurden nur an Modellen mit kürzeren Ketten der PDMS-Familie durchgeführt, die aus zwei oder fünf Wiederholeinheiten bestanden. Für die Simulation der Ketten mit zwei Siliciumatomen, Hexamethyldisiloxan, wurden Zellen mit 100 Molekülen und damit 2700 Atomen verwendet. Für die Simulation der Oligomere mit 5 Siliciumatomen wurden 40 Moleküle

**Tabelle 3.2** Durchgeführte EMD-Simulationen zur Bestimmung der Viskosität unterschiedlich langer PDMS-Systeme mit zwei (PDMS-2) bis acht Siliciumatomen (PDMS-8) in der linearen Kette. Die Zahlen in Klammern geben die Anzahl der Simulationen an unterschiedlichen Startpunkten an, jeweils unter Beibehaltung der aktuellen Atomgeschwindigkeiten (links) oder unter Vergabe von neuen randomisierten Geschwindigkeiten (rechts).

Material	Moleküle	$NpT$ -MD <sup>†</sup>	$NVE$ -MD	$NVT$ -MD
PDMS-2	20	5 ns + 150 ps	2 ns (10+0)	2 ns (3+3)
PDMS-3	20	5 ns + 150 ps	2 ns (10+0)	2 ns (3+3)
PDMS-4	20	5 ns + 150 ps	2 ns (10+0)	2 ns (3+3)
PDMS-5	20	5 ns + 150 ps	2 ns (10+0)	2 ns (3+3)
PDMS-6	20	5 ns + 150 ps	2 ns (10+0)	2 ns (3+3)
PDMS-7	20	5 ns + 150 ps	2 ns (10+0)	2 ns (3+3)
PDMS-8	20	5 ns + 150 ps	2 ns (10+0)	2 ns (3+3)

<sup>†</sup> Zur Erzeugung von Startstrukturen für  $NVE$ - (links) und  $NVT$ -MD-Simulationen (rechts).

verwendet, die Atomanzahl beträgt damit 2280. Es wurden verschiedene Schergeschwindigkeiten verwendet, um einen Einfluss der verwendeten Schergeschwindigkeit auf den Zahlenwert der Viskosität und die Standardabweichung bestimmen zu können (Tabelle 3.3). Diese Berechnungen erfolgten ebenfalls an zuvor im  $NpT$ -Ensemble equilibrierten Modellen; die eigentliche Simulation der Scherung erfolgte im  $NVT$ -Ensemble.

**Tabelle 3.3** Übersicht der durchgeführten NEMD-Simulationen zur Bestimmung der Viskosität von PDMS-2 (Hexamethyldisiloxan) und PDMS-5 (Dodecamethylpentasiloxan). Die  $NpT$ -Simulation wurde zur Equilibrierung der Struktur und des Zellvolumens eingesetzt.

Material	Moleküle	Scherraten / $-\log(\dot{\gamma}/\text{ps}^{-1})$	$NpT$ -MD	$NVT$ -NEMD
PDMS-2	100	1, 2, 3, 4	5 ns	5 ns
PDMS-5	40	1, 2, 3, 4	5 ns	5 ns

Die Einzelrechnungen für EMD und NEMD wurden mit Simulationszeiten von 2 – 5 ns durchgeführt. Die Simulationstemperatur wurde mit einem Nosé-Hoover-Thermostaten [113–115] konstant gehalten, sofern ein Thermostat zum Einsatz kam. Die Ergebnisse aus den EMD- und NEMD-Rechnungen werden verglichen, um die generelle Eignung der Viskosität als Güteparameter für die Modellbildung von ORMOCER®-Harzen abzuschätzen und abschließend zu bewerten.

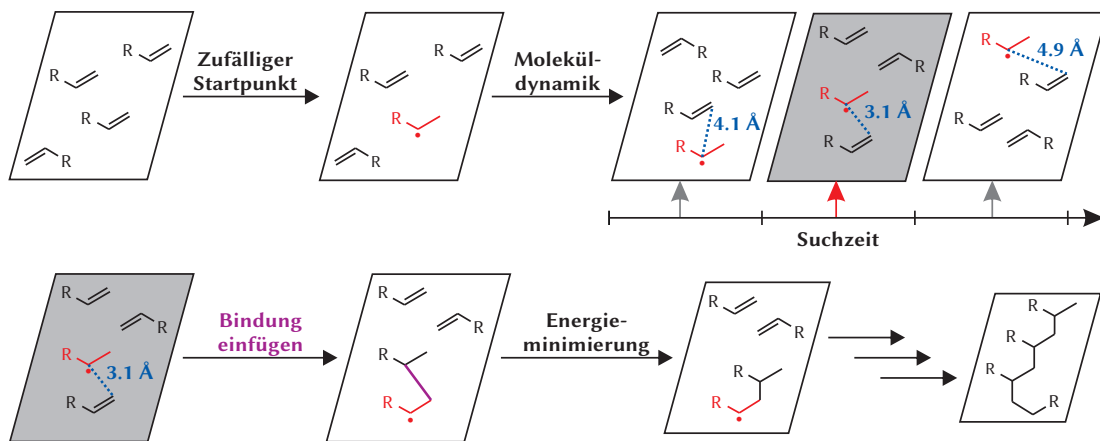
### 3.1.4 Entwicklung einer Strategie für die dynamische Modellbildung von Polymeren

Erste Polymermodelle für die Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc wiesen als Charakteristikum jeweils zwei einzelne polymerisierbare Einheiten auf, die untereinander verknüpft wurden [31, 36, 65]. Auch wenn dies insgesamt die Anzahl an Bindungen erhöht und gleichzeitig die Anzahl an polymerisierbaren Gruppen reduziert, wird dennoch kein brauchbares Polymermodell erhalten. Dieses besteht vielmehr aus einer Verknüpfung vieler polymerisierbarer Einheiten, sodass insgesamt Moleküle mit einer hohen Molmasse entstehen. Erste Ansätze am simpleren System ORMOCER®-Dim01, die in Richtung realistischer Polymerstrukturen gehen, wurden in Vorarbeiten zu dieser Arbeit gezeigt [48]. Auch in der Publikation zur Validierung des COMPASS Kraftfeldes wurden Strukturen verwendet, die mit etwa 100  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Polymerkette zumindest ansatzweise einen polymeren Charakter aufweisen [49]. Ein Hauptziel dieser Arbeit bestand daher darin, auch für die komplexeren Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc eine Möglichkeit zu entwickeln, realistische Polymermodelle zu erhalten. Im Idealfall sollte die Methodik es erlauben, direkt aus Simulationszellen

des Harzes Polymermodelle zu erhalten, um einen direkten Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Harzes und den Eigenschaften des erhaltenen Polymers erkennen zu können.

Eine große Herausforderung bei der Simulation von anorganisch-organischen Hybridpolymeren wie den ORMOCER®-Materialien ist der vergleichsweise geringe Anteil an polymerisierbaren Gruppen pro Simulationszelle. So kommt für ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc beispielsweise eine polymerisierbare Einheit auf etwa 60 simulierte Atome. Das bedeutet, dass für die Simulation von nur einer Polymerkette mit einer Länge von beispielsweise 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen bei einem durchschnittlichen Polymerisationsumsatz von 60 % etwa 10 000 Atome eingebracht werden müssen. Für eine Simulation, die sich zur Berechnung von mechanischen Daten nutzen ließe, müssten allerdings deutlich längere Polymerketten verwendet werden. Zudem muss durch die Simulation von mehreren Polymerketten in einer Simulationszelle gewährleistet sein, dass sich eine anorganisch vernetzte, polymeres Netzwerk ausbilden kann. Die nötige Mindestgröße für die Simulation von mechanischen Eigenschaften von anorganisch-organischen Hybridpolymeren in atomistischen Simulationen kann daher mit mindestens 100 000 – 200 000 Atomen abgeschätzt werden. Diese Größe liegt außerhalb der Möglichkeiten der zur Verfügung stehenden Hardware, sodass sich diese Arbeit im Teil der klassischen Kraftfeldmethoden auf die Entwicklung eines skalierbaren Ansatzes für die Polymerisation von Harzzellen fokussiert.

Im Folgenden wird die gewählte Polymerisationsstrategie vorgestellt, die einen sukzessiven Aufbau von Polymerstrukturen in nahezu beliebigen Simulationszellen erlaubt und dabei an den tatsächlichen Reaktionsmechanismus der radikalischen Po-



**Abbildung 3.3** Schemadarstellung der dynamischen Polymerisation unter Verwendung einer Sequenz von Moleküldynamik-Simulationen.

lymerisation angelehnt ist. Dennoch ist es keine Abbildung einer echten Reaktion, sondern vielmehr eine Technik zur Strukturierung. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.3 gegeben. Als Startpunkt dient ein Modell eines ORMOCER®-Harzes, das durch eine ausreichend lange Moleküldynamik unter Standardbedingungen hinreichend equilibriert ist. Für die in dieser Arbeit verwendeten Modelle wurde die Equilibrierung für 5 ns im  $NpT$ -Ensemble bei einer Temperatur von 298 K und 1 bar Druck durchgeführt. Anschließend wird von allen vorhandenen polymerisierbaren Gruppen eine zufällig ausgewählt, die als Startpunkt für die Polymerisation dient. An der als Startpunkt gewählten, polymerisierbaren Gruppe wird am endständigen Kohlenstoff ein Wasserstoffatom hinzugefügt und die Doppelbindung zu einer Einfachbindung reduziert. Das Radikal am „inneren“ Kohlenstoff wird durch den Atomtyp „c3“ repräsentiert, der im Grundzustand zu einer planaren Geometrie führt. Aufgrund der zufälligen Auswahl des Startpunktes sind die erhaltenen Modelle auch bei gleicher Startstruktur nicht identisch; wird das Skript mehrfach auf die gleiche Struktur angewendet, entstehen unterschiedliche Polymermodelle. Im Ergebnisteil in Abschnitt 4.1.4 kann nachvollzogen werden, wie sich diese unterschiedlichen Modelle in Bezug auf die beobachtete Dichte verhalten.

Nach der Erzeugung des Radikals wird eine vergleichsweise kurze Moleküldynamik mit einer Länge von wenigen hundert Picosekunden im  $NpT$ -Ensemble durchgeführt, in der dem System thermische Energie zugeführt wird. Während dieser Moleküldynamik werden die Abstände des „c3“-Kohlenstoffs zu allen endständigen Kohlenstoffatomen der polymerisierbaren Gruppen innerhalb eines vorher festgelegten Suchradius überwacht. Nach dem Abschluss der Dynamik werden diese Abstände ausgewertet und die Struktur, in der der kürzeste Abstand auftrat, für den nächsten Schritt verwendet. In diesem wird eine neue Bindung definiert und der Atomtyp des Radikals übertragen. Nach einer Energieminimierung, in der vor allem unphysikalisch große Bindungslängen reduziert werden, wird mit der nächsten Moleküldynamik gestartet.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedlich lange Suchzeiten für die Moleküldynamik verwendet, 100 ps beziehungsweise 500 ps. Dabei wurde untersucht, in wie weit die Suchzeit einen Einfluss auf die erzeugten Strukturen hat. Je nach Größe der Simulationszelle waren somit über 10 ns Moleküldynamik nur für die Strukturierung notwendig. Für die anschließende Auswertung der Strukturen wurden zusätzlich an jedem Punkt der Strukturierung Moleküldynamik-Simulationen über die Dauer von 1 – 5 ns durchgeführt, jeweils nach Absättigung des Radikals mit einem Wasserstoffatom und einer kurzen Energieminimierung. Die Endpunkte beim experimentell ermittelten Umsatz und alle Simulationen von ORMOCER®-I wurden dabei für 5 ns

simuliert; für ORMOCER®-27sc wurde an den dazwischenliegenden Punkten nur die kürzere Simulationszeit von 1 ns verwendet. Die so ermittelten Daten eignen sich nur für einen Vergleich der Energien und nur qualitativ für den Vergleich von Zellvolumina und Dichten, da letztere üblicherweise langsamer equilibrieren. Für die Bestimmung des Schrumpfungsverhaltens wurden nur Simulationen mit 5 ns Simulationszeit genutzt. Es wurde jeweils die erste Hälfte für die Equilibrierung, die zweite Hälfte für die Auswertung verwendet.

Eine Möglichkeit zur Optimierung dieser Strukturzeugung liegt darin, die Suchzeit dynamisch anzupassen. Dabei wird ein „Polymerisationsabstand“ definiert, der für die Bildung einer neuen Bindung unterschritten werden soll. Wird dieser Abstand zwischen dem Radikal und einer polymerisierbaren Gruppe während der Moleküldynamik erstmals unterschritten, wird sofort eine Bindung gezogen und die nächste Moleküldynamik gestartet. Bei dieser Methode ist es jedoch zusätzlich nötig, den „Polymerisationsabstand“ dynamisch verlängern zu können, um unendlich lange Simulationszeiten zu vermeiden. Alternativ kann die Polymerisation beendet werden, wenn in einer bestimmten Suchzeit das Radikal keiner polymerisierbaren Gruppe nah genug kommt. Diese Methode wurde in Zusammenarbeit mit Mirja Duderstaedt entwickelt und ist, wie auch das Vorgehen mit statischer Suchzeit, für anorganisch-organische Hybridpolymere bereits veröffentlicht [175].

## 3.2 Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern

Die reaktiven Simulationen der Kondensation an den drei Materialien ORMOCER®-Dim01, ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-I wurden mit der Moleküldynamik-Software LAMMPS in der stabilen Version 7Dec2015 durchgeführt. LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) ist eine frei verfügbare und quelloffene Software, die von den Sandia National Laboratories bereitgestellt wird [180]. Durch die Verwendung von LAMMPS ist es möglich, auch auf großen Clustersystemen Berechnungen durchzuführen, da nicht für jede Rechnung eine gekaufte Lizenz zur Verfügung stehen muss, wie es bei *Materials Studio* der Fall ist. Die Rechnungen in dieser Arbeit konnten daher auf dem Scientific Computing Clustersystem der Leibniz Universität Hannover (LUH), auf dem Cluster hpc1 an der University of California, Davis (UC Davis) und am AK-eigenen Cluster durchgeführt werden. Das Clustersystem der LUH bietet dabei Zugriff auf über 200 unterschiedliche Rechenknoten mit überwiegend 12–16 Prozessorkernen in unterschiedlichen Geschwindigkeiten; an der UC Davis standen mehrere Rechenknoten mit maximal 32 Threads auf 16 Prozessorkernen zur

Verfügung. Der AK-eigene Cluster bietet 12 Rechenknoten mit jeweils 4 schnellen Prozessorkernen, die gut für rechenintensive Anwendungen genutzt werden können; allerdings sind hier durch die geringe Anzahl von Prozessorkernen pro Rechenknoten und eine langsame Vernetzung der Knoten untereinander nur maximal 4 Prozessorkerne pro Rechnung gleichzeitig verwendbar. Die maximal erreichbare Simulationsgeschwindigkeit liegt auf den Clustersystemen der UC Davis und der LUH daher etwa um Faktor 2 höher als am AK-eigenen Cluster. Da die Anzahl der Atome in den reaktiven Simulationen vergleichsweise klein ist, benötigen die Rechnungen nur eine geringe Menge an Arbeitsspeicher.

Generell wird in *LAMMPS* die Simulationszelle räumlich auf die genutzte Anzahl an Prozessoren aufgeteilt (*domain decomposition*). Dies ermöglicht, insbesondere bei weniger langreichweitigen Wechselwirkungen in einem simulierten System, eine nahezu lineare Skalierung der Simulationsgeschwindigkeit mit der Anzahl an Prozessoren, unter der Voraussetzung, dass die erhaltenen Domänen hinreichend groß sind. Die in *LAMMPS* verwendeten Methoden für die Parallelisierung von reaktiven Moleküldynamik-Simulationen wurden von Aktulga et al. entwickelt und zur freien Verwendung bereitgestellt [181].

Die Software stellt nur den reinen MD-Code zur Verfügung und bietet nur rudimentäre Funktionen für die Auswertung der erhaltenen Trajektorien; eine grafische Oberfläche steht nicht zur Verfügung. Für die Vor- und Nachbereitung der Simulationen wird daher auf andere Software zurückgegriffen.

Die Strukturierung erfolgte in *Materials Studio* mit dem Modul *Amorphous Cell*, um eine gleichmäßige, aber nicht vorgeordnete Verteilung der Moleküle zu erreichen. Es wurden jeweils 10 Strukturen erzeugt und die Struktur mit der niedrigsten van der Waals-Energie (im COMPASS II Kraftfeld [88]) für die Simulationen verwendet. Für die Dichte wurde der massengewichtete, arithmetische Mittelwert der beteiligten Precursorverbindungen und Wasser verwendet. An dieser Stelle wurde keine Energieminimierung durchgeführt, da das vorliegende ReaxFF Kraftfeld nicht in *Materials Studio* verwendet werden kann. Es ging vielmehr darum, zu kleine interatomare Abstände über die Berechnung der van der Waals-Energie ausschließen zu können. Die Konvertierung der Startstruktur erfolgte über ein in Perl geschriebenes Script unter Verwendung der entsprechenden Programmierschnittstelle (API), die mit *Materials Studio* geliefert wird. Das vollständige Skript ist im Anhang in Abschnitt 7.7.3 angegeben.

Für die Simulationen in *LAMMPS* wurde die Startstruktur zunächst einer kurzen Energieminimierung unterzogen, bei der zunächst maximal 100 Schritte mit einem *steepest-descent* Algorithmus und anschließend maximal 1000 Schritte mit der Polak-



Ribière Variante des Algorithmus unter Verwendung konjugierter Gradienten minimiert wurde [103]. Diese Minimierung diente ausschließlich dazu, die Moleküldynamik im folgenden Schritt problemlos starten zu können. Die Moleküldynamik-Simulationen wurden unter Verwendung des Grønbech-Jensen/Farago-Thermostaten (G-J/F Thermostat) mit einem Zeitschritt von 1.0 fs und einer Dämpfungskonstante von 25.0 ps durchgeführt [112]. Dieser Thermostat ermöglicht die Verwendung von größeren Zeitschritten, ohne dabei das thermodynamische Ensemble zu beeinflussen [182, 183]; Simulationen mit anderen Thermostaten konnten nur mit kürzeren Zeitschritten stabil durchgeführt werden.

Über den gesamten Zeitraum der Moleküldynamik wurden im Abstand von jeweils einer Picosekunde die Struktur und die Bindungsinformationen abgespeichert. Für diese Zeitpunkte wurde anschließend in einem post-processing Schritt die Bindungsordnung mit einem Python-Script ausgewertet, das im Anhang in Abschnitt 7.7.4 zu finden ist. Die Methodik der Auswertung ist in Abschnitt 3.2.2 erklärt.

#### 3.2.1 Verwendete ReaxFF-Parameter

Die verwendeten ReaxFF-Parameter basieren auf Vorarbeiten von Joshua D. Deetz aus der Arbeitsgruppe von Prof. Faller [37, 165]. Das von ihm entwickelte Kraftfeld enthält jeweils einen parametrisierten Atomtyp für die Elemente Kohlenstoff, Silicium und Sauerstoff, sowie zwei Atomtypen für die Simulation von Wasserstoffatomen. Dabei werden Wasserstoffatome, die zu Beginn der Simulation an Kohlenstoff oder Silicium gebunden sind, dem Atomtyp „H<sub>c</sub>“ zugeordnet; an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatome, die an den Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen teilnehmen können, erhalten den Atomtyp „H“. Durch die zusätzlichen Freiheitsgrade in der Optimierung des Kraftfeldes kann die individuelle Chemie der unterschiedlichen Wasserstoffatome einfacher abgebildet werden; es muss allerdings sichergestellt sein, dass die Zuordnung für die beobachtete Reaktion konstant bleibt. Das bedeutet, dass Kondensationsreaktionen unter Beteiligung von Methylwasserstoffatomen ausgeschlossen werden müssen, dies entspricht jedoch auch den Erwartungen an die Reaktion.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen werden bei einer erhöhten Temperatur von 1000 K simuliert. Die hohe Temperatur ist nötig, um während der Simulationszeit im Bereich weniger Nanosekunden die gewünschten Reaktionen beobachten zu können. Bei Raumtemperatur laufen Hydrolyse und Kondensation typischerweise innerhalb von Minuten bis Stunden ab, sodass innerhalb weniger Nanosekunden keine Reaktion beobachtet werden kann. Dies liegt vor allem an der vergleichsweise hohen Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) von 5 – 15 kcal mol<sup>-1</sup> [184], die nach der Arrhenius-Gleichung (vgl.

Gleichung 2.23, S. 48) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  beeinflusst.

Ein zusätzlicher Aspekt, der bei der Simulation der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Alkoxysilanen beachtet werden muss, ist die experimentell zu beobachtende Abhängigkeit der Reaktionen vom eingestellten pH-Wert, wie bereits in Abschnitt 2.1.2 angeführt. Dabei liegen zum einen die Minima in der Reaktionsgeschwindigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit nicht bei dem gleichen pH-Wert, zum anderen wird der Reaktionsverlauf und damit die erhaltenen Oligomere durch den pH-Wert beeinflusst. Es gibt jedoch keine Möglichkeit, in einem reaktiven System mit nur wenigen Wassermolekülen einen homogenen pH-Wert über die gesamte Reaktionszelle einzustellen. In dieser Arbeit enthalten die größten Simulationszellen 300 Wassermoleküle, das Hinzufügen von nur einem Proton (mit geeignetem Anion) würde den pH-Wert also nominell auf einen Wert von unter 1 absenken, für die Zugabe von Basen gilt dies analog. Dennoch wäre die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, um in reaktiven Moleküldynamik-Simulationen bei Raumtemperatur die Reaktionen beobachten zu können, da auch unter diesen Bedingungen die Reaktion experimentell innerhalb von Minuten bis Stunden abläuft. Daher wurde in dieser Arbeit ausschließlich, wie für vergleichbare Systeme üblich, eine erhöhte Simulationstemperatur gewählt [37, 165–167], um die Beobachtung einer Reaktion zu ermöglichen. Im Umkehrschluss bedeutet dies jedoch auch, dass die erhaltenen Ergebnisse daraufhin untersucht werden können, ob die Reaktion eher einen Reaktionsverlauf zeigt, der mit der sauer-katalysierten Reaktion vergleichbar ist, oder eher einer basisch-katalysierten Reaktion ähnelt. Es ist wichtig dabei zu beachten, dass die Definition des pH-Wertes unter diesen Bedingungen nur eine begrenzte Aussagekraft hat, da zum einen die Autoprotolyse des Wassers durch die hohe Temperatur stark beeinflusst ist, zum anderen es sich aufgrund der molaren Verhältnisse und des Massenanteils des Wassers strenggenommen nicht mehr um eine wässrige Lösung handelt.

Die hohe Temperatur führt jedoch zusätzlich zu dem Problem, dass sich unter normalen Bedingungen der organische Anteil der ORMOCER®-Materialien zersetzen würde, vermutlich analog zu Simulationen an PDMS zu SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und kleineren organischen Fragmenten [147]. Für die reaktiven Simulationen der Kondensationsreaktion in der Synthese von ORMOCER®-Materialien wurden daher zusätzliche Potentiale auf den Bindungen verwendet, die unter den tatsächlichen Reaktionsbedingungen keine Reaktion zeigen, wie zum Beispiel Si–C-, C–C- und C–H-Bindungen. Dabei wurden harmonische Potentiale in der Form

$$E = K (r - r_0)^2 \quad (3.1)$$

mit einer Kraftkonstante  $K$  von  $50 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  für alle Bindungen außer Si–C verwendet, für Si–C-Bindungen wurde diese auf  $100 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  erhöht. Die verwendeten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

Für die Simulation von ORMOCER®-Materialien wurde das Kraftfeld um einen weiteren Atomtyp für Sauerstoff erweitert. Es zeigte sich, dass die zusätzlichen Sauerstoffatome, die Teil der Methacrylatgruppe sind, bei den hohen Simulationstemperaturen dazu neigen, sich an Siliciumatome anzulagern. Eine ähnliche Beobachtung kann bereits bei Raumtemperatur gemacht werden [186], jedoch führt dies, im Gegensatz zur reaktiven Simulation bei hohen Temperaturen, nicht zu einer Reaktion. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die hohe Sauerstoffaffinität des Siliciums durch die zusätzlichen Bindungspotentiale nicht ausgeglichen werden kann. Es wurde daher der Atomtyp „O<sub>u</sub>“ für nicht reagierende Sauerstoffatome erstellt, der ausschließlich über van der Waals-Kräfte mit Silicium wechselwirken kann, jedoch nicht in der Lage ist, eine kovalente Si–O<sub>u</sub>-Bindung auszubilden. Dafür wurde die Dissoziationsenergie der  $\sigma$ -Bindung  $D_{\text{E}}^{\sigma}$  in der Berechnung der Bindungsenergie in ReaxFF (siehe Gleichung 2.20, S. 45) für eine Si–O<sub>u</sub>-Bindung um  $220 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgesenkt, die Dissoziationsenergie der  $\pi$ -Bindung  $D_{\text{E}}^{\pi}$  wurde um  $77 \text{ kcal mol}^{-1}$  reduziert. Damit wird effektiv verhindert, dass ein als „unreaktiv“ gekennzeichnetes Sauerstoffatom Bindungen zu Silicium eingehen kann. Zusätzlich wurde für alle C=O<sub>u</sub>-Bindungen der RATTLE-Algorithmus [185] verwendet, der in jedem Zeitschritt der Simulation die Bindungslänge und damit Bindungsordnung auf den vorgegebenen Wert fixiert, da es ansonsten zu häufigen Protonierungen der Carbonylgruppe kommt. Alle anderen Parameter wurden aus der Parametrisierung von Deetz et al. für Sauerstoffatome übernommen [37]. Aus dieser Literatur wurde auch

**Tabelle 3.4** Verwendete Bindungsparameter für die zusätzlichen harmonischen Bindungen in den reaktiven Simulationen.

Bindung	Bindungsordnung	$r_0$ in $\text{\AA}$	$K$ in $\text{kcal mol}^{-1} \text{\AA}^{-2}$
Si–C	1.0	1.86	100
C–C	1.0	1.54	50
C $\equiv$ C	1.5	1.38	50
C=C	2.0	1.24	50
C–O	1.0	1.38	50
C–O <sub>u</sub>	1.0	1.38	50
C=O <sub>u</sub> <sup>†</sup>	2.0	1.18	50
C–H <sub>c</sub>	1.0	1.10	50

<sup>†</sup> Diese Bindung wurde mit dem RATTLE-Algorithmus fixiert [185].

das Vorgehen übernommen, in der Simulation eine Protonenmasse von  $3 \text{ g mol}^{-1}$  zu verwenden. Dadurch werden effektiv alle Schwingungen mit Beteiligung eines Protons verlangsamt, sodass ein längerer Zeitschritt bei gleichbleibender Simulationstemperatur ermöglicht wird. Die Reaktionskinetik wird dabei nicht bedeutend beeinflusst, zumindest nicht im Rahmen der mit dieser Methode erzielbaren Genauigkeit [165].

Das vollständige neue Kraftfeld ist im Anhang in Abschnitt 7.6 gegeben. Es ermöglicht die Simulation der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-Materialien mit und ohne zusätzliche Sauerstoffatome und ist daher grundsätzlich für die hier betrachteten Materialien ORMOCER®-Dim01, ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-I ohne spezifische Anpassungen gleichermaßen nutzbar.

#### 3.2.2 Auswertungsmethodiken

Im Gegensatz zu Simulationen mit klassischen Kraftfeldern, bei denen häufig die Konformation von Molekülen oder makroskopische Parameter wie die Dichte von Interesse sind, beschränkt sich die hier durchgeführte Auswertung der reaktiven Simulationen auf die Analyse der Bindungsordnung und Bindungspartner von Silicium- und Sauerstoffatomen in der jeweiligen Simulationszelle. Dies ermöglicht es, die Reaktion der unterschiedlichen Siliciumprecursoren detailliert und pseudo-zeitaufgelöst nachzuverfolgen. Des Weiteren ist zu bedenken, dass die Simulation im kanonischen Ensemble ( $NVT$ ) durchgeführt wird und somit keine Änderungen der Dichte während der Reaktion auftreten.

Standardmäßig werden in *LAMMPS* bei der Ausgabe von Bindungsinformationen aus ReaxFF-Rechnungen Atome als gebunden betrachtet, wenn die Bindungsordnung größer ist als 0.3 [187]. In der Literatur werden für die Auswertung von Molekülen unterschiedliche Schwellenwerte verwendet; Chenoweth et al. nutzten beispielsweise einen generellen Schwellenwert von 0.2 [149], Budzien et al. hingegen für jede Atomkombination unterschiedliche Werte zwischen 0.3 und 0.65 [157]. Für die in dieser Arbeit gezeigten Auswertungen wurde ein generischer Schwellenwert für die Auswertung von 0.5 gewählt. Das bewirkt, dass in der Auswertung Übergangszustände noch nicht als abgeschlossene Reaktionen erkannt werden. Wird der Schwellenwert auf 0.7 erhöht, zerfallen tatsächliche Moleküle in der Analyse in kleinere Fragmente, da insbesondere die durchschnittliche Bindungsordnung einer Si–C-Bindung kleiner als 0.7 werden kann. In Abschnitt 4.2.6 kann nachvollzogen werden, wie sich der gewählte Schwellenwert für die Bindungsordnung auf die Analyse auswirkt und warum für die Auswertung der Wert von 0.5 verwendet wurde.

Im Folgenden wird das Vorgehen bei der Auswertung der reaktiven Simulationen

vorgestellt, welches in dem in Abschnitt 7.7.4 angegebenen Python-Script verwendet wird. Als zusätzliche Module wurden *numpy*, *scipy* und *itertools* verwendet. Alle Daten aus den im Folgenden vorgestellten Auswertungen werden leicht mit einem Savitzky-Golay-Filter aus dem *scipy* Modul mit einem Polynom ersten Grades über jeweils 21 Datenpunkte geglättet. Dies vermeidet, dass rasch zerfallende Übergangszustände die Analyse erschweren; auch können Speicherfehler, die vereinzelt in einzelnen Frames auftreten, einfach und effektiv für das Erstellen von Abbildungen gefiltert werden.

### Analyse der Sauerstoffspezies

Die Sauerstoffatome mit dem Atomtyp „O“ werden in jedem abgespeicherten Schritt einzeln analysiert. Zunächst wird die Koordinationszahl des Sauerstoffs mit dem gewählten Schwellenwert für die Bindungsordnung bestimmt, dabei werden die Sauerstoffatome nach ihrer Anzahl an Bindungspartnern selektiert. Anschließend werden die Atomtypen der gebundenen Atome abgefragt und daraus die chemische Umgebung des Sauerstoffs bestimmt. Die wichtigsten Sauerstoffspezies sind in Tabelle 3.5 tabellarisch dargestellt.

Für einfach gebundene Sauerstoffatome ergibt sich formal immer eine negative Ladung und somit zum Beispiel für ein Proton als Bindungspartner ein  $\text{OH}^-$ -Ion und mit Si als Bindungspartner ein  $\text{Si-O}^-$ -Zustand, ein Kohlenstoff als Bindungspartner wird als Alkoholat ( $\text{C-O}^-$ ) interpretiert. Die Sauerstoffatome mit zwei Bindungspartnern sind die wichtigste Gruppe, da an ihnen auch die Reaktion verfolgt werden kann. So kann zwischen Silanol ( $\text{Si-O-H}$ ), Alkoxysilan ( $\text{Si-O-C}$ ) und Siloxan ( $\text{Si-O-Si}$ ) unterschieden werden; auch der Wasser- ( $\text{H-O-H}$ ) und Alkoholtyp ( $\text{C-O-H}$ ) fallen in diese Gruppe. Die Gruppe der Sauerstoffatome mit drei Bindungspartnern wird hauptsächlich von protonierten Spezies der genannten gebildet, aber auch die theoretisch auftretenden „Alkoxysilan-Brücken“, also Sauerstoffatome mit zwei Silicium und einem

**Tabelle 3.5** Übersicht über die Zuordnung verschiedener Bindungssituationen von Sauerstoffatomen in chemische Spezies für Sauerstoffatome mit einem oder zwei Bindungspartnern.

	...Si	...C	...H
Si-O...	Siloxan	Alkoxysilan	Silanol
C-O...		Ether <sup>†</sup>	Ethanol
H-O...			Wasser
O...	Silanolat-Ion	Alkoholat-Ion	Hydroxid-Ion

<sup>†</sup> Der Ether-Typ tritt in den Simulationen nicht auf.

Kohlenstoff als Bindungspartner, werden so erfasst. Die erste Analyse der Sauerstofftypen für eine reaktive Simulation von ORMOCER®-27sc findet sich in Abbildung 4.18 auf Seite 113.

### Analyse der Siliciumspezies

Für die Analyse der Siliciumspezies wurden zwei verschiedene Auswertungen verwendet. Zum einen wurde die Koordinationszahl, zum anderen der Siliciumtyp ausgewertet. Die beiden Ansätze geben dabei Aufschluss über verschiedene Aspekte der Simulation: Über die Koordinationszahl und die Bindungspartner lässt sich die „chemische“ Stabilität der Simulation abschätzen, also ob alle Si–C-Bindungen erhalten bleiben; die Auswertung des Siliciumtyps erlaubt hingegen eine Abschätzung über den bereits erreichten Kondensationsgrad.

Die Analyse der Koordinationszahl erfolgt analog zum Vorgehen für die Sauerstoffatome, es wird für jedes Siliciumatom mit Hilfe des gewählten Schwellenwertes für die Bindungsordnung zunächst die Koordinationszahl bestimmt; anschließend erfolgt eine Zuordnung zu den D, T, oder M Precursorverbindungen über die Anzahl an Kohlenstoffbindungspartnern. Ein Siliciumatom mit der Koordinationszahl 4, das an drei Sauerstoffatome und ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wird zum Beispiel als T-Precursor interpretiert. Sollte also die Si–C-Bindung eine Bindungsordnung unter dem Schwellenwert aufweisen, würde dieses Siliciumatom als unterkoordiniertes Q-Zentrum interpretiert. Dauerhaft gebrochene Si–C-Bindungen können daher leicht in Plots dieser Daten erkannt werden. Eine Übersicht der verschiedenen Zuordnungen ist in Tabelle 3.6 gegeben, die erste Analyse dieser Art in Abbildung 4.25 auf Seite 122.

Die Analyse der Siliciumtypen kann nicht bereits beim Einlesen der Daten erfolgen, da es für die Bestimmung des Siliciumtyps notwendig ist, den Zustand aller Sauerstoffatome bereits zu kennen. Die Siliciumtypen werden daher nach dem Einlesen aller

**Tabelle 3.6** Übersicht über die Zuordnung verschiedener Bindungssituationen von Siliciumatomen in Abhängigkeit der Koordinationszahl und der Anzahl an Si–C-Bindungen.

Koordinationszahl <sup>†</sup>	1 Si–C	2 Si–C	3 Si–C
3	cn <sub>T</sub> = 3	cn <sub>D</sub> = 3	cn <sub>M</sub> = 3
4	cn <sub>T</sub> = 4	cn <sub>D</sub> = 4	cn <sub>M</sub> = 4
5	cn <sub>T</sub> = 5	cn <sub>D</sub> = 5	cn <sub>M</sub> = 5
6	cn <sub>T</sub> = 6	cn <sub>D</sub> = 6	cn <sub>M</sub> = 6

<sup>†</sup> Die Koordinationszahl ist hier die Zahl der Bindungen am Siliciumatom mit einer Bindungsordnung größer der gewählten Analysegrenze, meistens 0.5.

Daten aus den vorherigen Ergebnissen berechnet, eine Übersicht über die möglichen Siliciumtypen ist in Tabelle 3.7 dargestellt.

Es wird zunächst in der ersten Struktur (zum Zeitpunkt  $t = 0$ ) und den zeitlichen Mittelwert der Anzahl der Si–C-Bindungen für jedes Siliciumatom anhand der gebundenen Kohlenstoff- und Siliciumatome der Precursortyp bestimmt. Kann dieser nicht zweifelsfrei ermittelt werden, kann eine manuelle Zuordnung erfolgen oder das Atom wird für die gesamte Simulation von der Analyse ausgeschlossen. Die Zuordnung eines Siliciumatoms zu einem der Precursortypen wird gespeichert und bleibt über die gesamte Analyse erhalten. Im nächsten Schritt werden für jedes Siliciumatom für alle gebundenen Sauerstoffatome die Ergebnisse der Sauerstoffspeziesanalyse abgefragt und ausschließlich unprotonierte Siloxanbrücken für die Zählung verwendet. Wird beispielsweise für ein Siliciumatom, das als T-Precursor abgespeichert und an drei Sauerstoffatome gebunden ist, festgestellt, dass zwei dieser Sauerstoffatome vom Siloxan-Typ sind, handelt es sich um einen T<sup>2</sup>-Zustand. Für die Analyse werden nur Siliciumatome verwendet, die eine Koordinationszahl von 4 aufweisen, alle anderen Koordinationszahlen werden als Übergangszustände klassifiziert. Die erste Analyse dieser Art findet sich in Abbildung 4.23 auf Seite 119.

Um weitere Struktur motive erkennen zu können, kann anschließend für alle Siliciumatome, die mindestens ein Siloxansauerstoffatom als Nachbarn haben, der Siliciumtyp der benachbarten Siliciumatome abgefragt werden. Somit kann beispielsweise unterschieden werden, ob ein D<sup>2</sup>-Siliciumatom durch die Kondensation an zwei weitere D-Typ-Precursormoleküle (Strukturmotiv: D–D<sup>2</sup>–D) oder durch die Kondensation an zwei unterschiedliche Precursortypen, beispielsweise ein T- und ein D-Typ-Precursormolekül (Strukturmotiv D–D<sup>2</sup>–T), gebildet wird. Diese Unterschiede in der chemischen Umgebung wirken sich experimentell auf die chemische Verschiebung der Siliciumatome aus, sodass hier die Möglichkeit einer besseren Vergleichbarkeit mit <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren erreicht werden kann. Eine beispielhafte Auswertung findet sich in Abbildung 4.24 auf Seite 120.

**Tabelle 3.7** Übersicht über die Zuordnung der Siliciumtypen anhand der Anzahl der gebundenen Siloxan(Si–O–Si)-Sauerstoffatome für Siliciumatome mit einer Koordinationszahl von 4. Für Siliciumatome mit einer Koordinationszahl  $\neq 4$  wird ein Übergangszustand angenommen.

Precursortyp	0 Si–O–Si	1 Si–O–Si	2 Si–O–Si	3 Si–O–Si
M	M <sup>0</sup>	M <sup>1</sup>		
D	D <sup>0</sup>	D <sup>1</sup>	D <sup>2</sup>	
T	T <sup>0</sup>	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>

#### **Analyse der Oligomere**

Die Analyse der Oligomere erfolgt ebenfalls erst nach dem Einlesen aller Daten. Es wird für jedes Frame so vorgegangen, dass zunächst für alle Sauerstoffe im Siloxan-Typ die beiden gebundenen Siliciumatome lokalisiert und als Set abgespeichert werden. Anschließend wird überprüft, ob ein Siliciumatom in mehreren dieser Sets auftaucht. Ist dies der Fall, handelt es sich um ein verbrückendes Siliciumatom, die beiden beteiligten Sets werden daher vereinigt. Immer wenn zwei Sets zusammengeführt wurden, wird der Vergleich der Sets von vorne begonnen, bis in einem Durchlauf über alle Sets keine Schnittmenge zwischen den Sets mehr gefunden wird. Eine erste beispielhafte Analyse erfolgt in Abbildung 4.20 auf Seite 116.

Die erhaltenen Sets können zusätzlich darauf überprüft werden, welche Precursor jeweils zu einem Oligomer zusammengefasst wurden, also beispielsweise ob ein gebildetes Dimer aus zwei D-Typ-Precursorverbindungen, oder einer D- und einer T-Typ-Precursorverbindung aufgebaut ist. Dazu werden die in den Sets abgespeicherten Siliciumatome auf ihre Zuordnung zu einem Precursortyp überprüft. Es wird dann die Gesamtzusammensetzung eines Clusters erhalten, nicht jedoch, in welcher Reihenfolge die einzelnen Precursormoleküle kondensiert sind. Zumeist ist diese Art der Analyse nur für kleinere Oligomere sinnvoll, ein Beispiel sind die in Abbildung 4.21 auf Seite 117 gezeigten Auswertungen der gebildeten Disiloxane. Für größere Oligomere ergibt sich das Problem, dass es meist in einer Simulationszelle nur jeweils ein einziges Oligomer pro Zusammensetzung gibt, sodass eine Auftragung der Anzahl jeweiliger Oligomere keinen Erkenntnisgewinn liefert.

In einer weiteren Analyse, die zusätzliche Informationen über die Verknüpfungsmuster innerhalb aller Oligomere liefert, werden die von einem Siloxansauerstoffatom verbundenen Siliciumatome abgefragt und für diese jeweils der bereits bekannte Precursortyp ermittelt. So ergeben sich Informationen darüber, ob die Siloxansauerstoffatome eher Precursor desselben Typs, also zum Beispiel zwei D-Typ-Siliciumatome, oder unterschiedlichen Typs verbinden. Eine erste beispielhafte Analyse findet sich in Abbildung 4.22 auf Seite 118.

#### **Analyse der Reaktionskinetik**

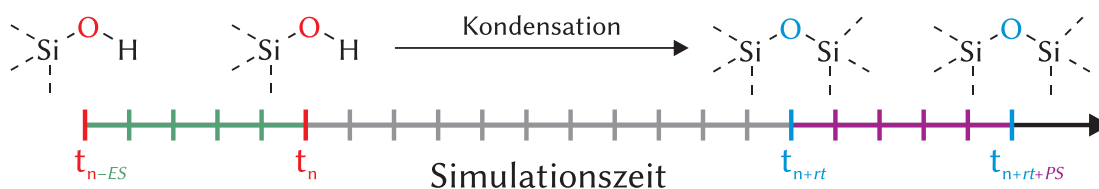
In den betrachteten Reaktionen in der Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen und Silanolen sind immer Sauerstoffatome beteiligt, deren Bindungssituation sich während der Reaktion ändert. Somit ist es zweckmäßig, den Übergang zwischen zwei Zuständen als Reaktion zu werten. Da diese Analyse erst im *post-processing* Schritt erfolgt, ist der kleinstmögliche, zeitliche Abstand dieser zwei Zustände der Abstand zwischen



den abgespeicherten Punkten (Frames) der reaktiven Moleküldynamik-Simulationen; in dieser Arbeit beträgt er also mindestens 1 ps. Schematisch ist die Auswertung eines Reaktionsereignisses in Abbildung 3.4 dargestellt. Es wird für jeden Zeitpunkt  $t_n > t_{ES}$  eine Analyse für jedes Sauerstoffatom durchgeführt. Dabei können drei Parameter unabhängig voneinander verändert werden: Zum einen die Reaktionszeit  $rt$ , diese gibt die Zeit an, die zwischen dem Edukt- und dem Produktzustand liegt. Zum anderen die als Produktstabilität  $PS$  sowie die Eduktstabilität  $ES$  bezeichneten Parameter; über diese wird kontrolliert, ob es sich bei Edukt und Produkt jeweils um stabile Zustände handelt. Dafür wird im Abstand von  $-ES$  beziehungsweise  $+PS$  Frames erneut überprüft, ob das Sauerstoffatom im gleichen Zustand wie vor, beziehungsweise nach der Reaktion vorliegt.

Während die Werte für  $ES$  und  $PS$  ohne weitere Anpassungen verändert werden können, ist bei der Reaktionszeit  $rt$  zu beachten, dass diese nur unter der Voraussetzung verändert werden darf, dass eine Reaktion nicht mehrfach gezählt wird. Liegt beispielsweise ein Sauerstoffatom für 5 Frames als Silanol und anschließend 5 Frames als Siloxan vor, würde die Reaktion bei einer Reaktionszeit von 5 Frames fünffach gezählt. Um dies zu verhindern, werden nach einer detektierten Reaktion an einem Sauerstoffatom innerhalb der Reaktionszeit keine weiteren Reaktionen des gleichen Typs an diesem Sauerstoffatom gezählt.

Über die Wahl der Parameter lässt sich das Ergebnis der Analyse deutlich beeinflussen, wie in Abschnitt 4.2.4 diskutiert wird. Dabei liefert die Auswahl unterschiedlichen Ergebnissen, die mit unterschiedlichen Werten der Parameter erhalten werden,

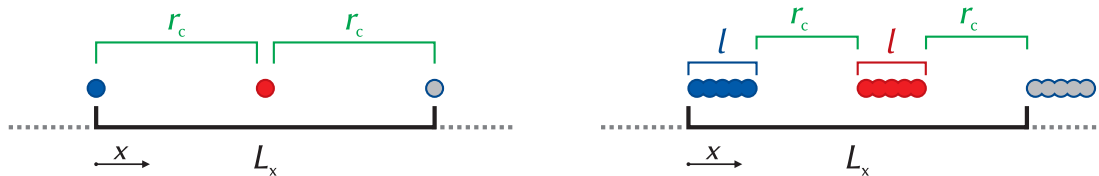


**Abbildung 3.4** Detektion eines Reaktionsereignisses in reaktiven Simulationen am Beispiel einer Kondensation eines Silanolsauerstoffatoms zu einem Siloxan-sauerstoffatom. Eine Reaktion zum Zeitpunkt  $t_n$  wird detektiert, wenn das Edukt bereits zum Zeitpunkt  $t_{n-ES}$  bestanden hat, es nach der Reaktionszeit  $rt$  zum Zeitpunkt  $t_{n+rt}$  in das Produkt übergegangen ist, das nach  $t_{n+rt+PS}$  noch immer vorliegt. Die Eduktstabilität  $ES$  und die Produktstabilität  $PS$  sind in grün beziehungsweise violett hervorgehoben, die Zeitpunkte der Abfrage der Sauerstoffspezies sind in rot (Silanole) und blau (Siloxane) dargestellt. Nach der Detektion einer bestimmten Reaktion wird diese Reaktion für die Dauer einer Reaktionszeit an diesem Sauerstoffatom nicht weiter berücksichtigt (grau).

eine Vergleichbarkeit, die im Endeffekt für eine korrekte Auswertung genutzt werden kann.

### 3.2.3 Aufbau der Simulationszellen

Im folgenden Abschnitt sind die verwendeten Simulationszellen für die reaktiven Simulationen der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Materialien vorgestellt. Die Simulationszellen sind dabei jeweils so aufgebaut, dass alle Kantenlängen gleich sind, die Winkel zwischen den Achsen betragen immer  $90^\circ$ . Dies ermöglicht zum einen eine einfache Umrechnung der Koordinaten, zum anderen wird bei ausreichender Zellgröße vermieden, dass Selbst- oder Mehrfachwechselwirkungen auftreten. An einem eindimensionalen Beispiel ist dies in Abbildung 3.5 dargestellt. Für die Vermeidung der doppelten Wechselwirkung zwischen punktförmigen Partikeln, wie beispielsweise in einem Lennard-Jones-Fluid, ist eine Cut-off-Distanz  $r_c$  von weniger als der halben Simulationszelllänge ( $L_x$ ) nötig. Sollen doppelte Wechselwirkungen für gesamte Moleküle mit einer Ausdehnung  $l$  verhindert werden, reduziert sich die mögliche Cut-off-Distanz um  $l$ . Da das verwendete Kraftfeld mit der „Taper-Funktion“ (vgl. Gleichung 7.4) auf eine Cut-off-Distanz von 1 nm festgelegt ist, muss die Simulationszelle in Abhängigkeit dieser Distanz entsprechend groß gewählt werden. Bei konstantem Volumen ist es aus geometrischen Überlegungen günstig, die Kantenlängen gleich lang zu wählen. Im Allgemeinen ist die kürzeste Kantenlänge für den Vergleich von Kantenlänge, Molekülgröße und Cut-off-Distanz entscheidend.



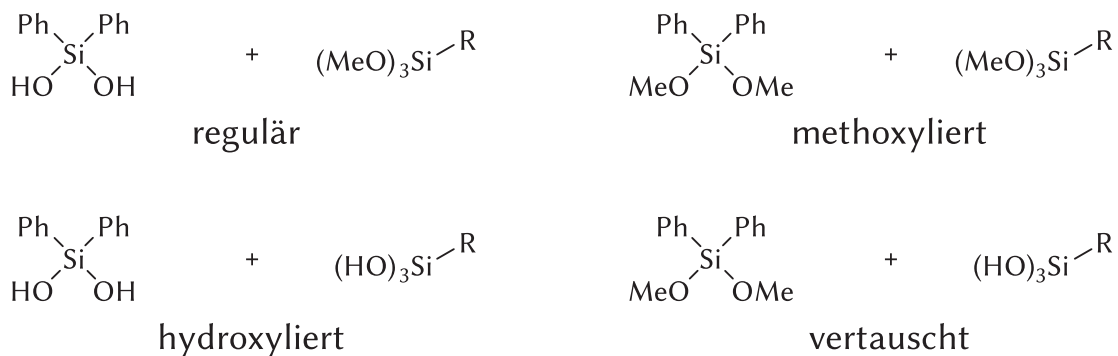
**Abbildung 3.5** Schematische Darstellung der maximalen Cut-off-Distanz ( $r_c$ ) für verschiedene Molekülgrößen, vereinfacht für den eindimensionalen Fall unter periodischen Randbedingungen. Für punktförmige wechselwirkende Partikel beträgt die maximal erlaubte Cut-off-Distanz die halbe Boxlänge  $L_x$  (*links*), bei größerem  $r_c$  würde das rote dargestellte Teilchen mit dem blau dargestellten Teilchen und seinem translatierten Bild (grau dargestellt) wechselwirken. Das maximal mögliche  $r_c$  verkürzt sich um die Länge  $l$  des größten Teilchens im System (*rechts*), wenn doppelte Wechselwirkungen für ganze Moleküle vermieden werden sollen.

**ORMOCER®-27sc**

Die reaktiven Simulationen für das Material ORMOCER®-27sc wurden in Simulationen zellen mit zwei unterschiedlichen Größen durchgeführt. Für eine Abschätzung der Reaktion über einen möglichst langen Zeitraum wurden kleine Simulationen zellen mit jeweils 50 Precursormolekülen und 150 Wassermolekülen genutzt, die bei 1000 K für 20 ns simuliert wurden. Die Zellgröße betrug dabei etwa  $3.3 \times 3.3 \times 3.3 \text{ nm}^3$ . Die größeren Simulationen zellen wurden mit dem doppelten Inhalt von jeweils 100 Precursormolekülen und 300 Wassermolekülen erstellt und bei 1000 K für 10 ns simuliert, diese Zellen hatten eine Größe von  $4.2 \times 4.2 \times 4.2 \text{ nm}^3$ .

Für die Untersuchung der Kondensationsreaktion in Abhängigkeit von der erfolgten Hydrolyse wurden Simulationen mit modifizierten Precursormolekülen durchgeführt (Abbildung 3.6). Insgesamt wurden drei verschiedene Änderungen untersucht. Im ersten Fall wurden die Hydroxygruppen des DPD durch Methoxygruppen, die Methoxygruppen am pSTMS durch Hydroxygruppen ersetzt. Die weiteren Simulationen bestanden aus Zellen, in denen die Precursormoleküle ausschließlich Hydroxy- beziehungsweise Methoxygruppen aufwiesen. Die Dichte der Simulationen zellen wurde von den Simulationen des tatsächlichen Materials übernommen, sodass sich aufgrund der veränderten molaren Massen kleinere Änderungen in den Abmessungen der Simulationen zellen ergaben.

Die Simulationen mit den veränderten Precursormolekülen wurden jeweils über 5 ns durchgeführt. Es wurde ebenfalls eine Temperatur von 1000 K genutzt, sodass die Ergebnisse mit den Ergebnissen der Simulationen vom tatsächlichen ORMOCER®-27sc vergleichbar sind.



**Abbildung 3.6** Darstellung der verwendeten Precursormoleküle für die Simulation der Kondensation von ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc in Abhängigkeit von der Hydrolyse.

**ORMOCER®-I**

Die Simulationen am Material ORMOCER®-I wurden analog zu den Simulationen von ORMOCER®-27sc durchgeführt. Die kleine Simulationszellen mit jeweils 50 Precursor- und 150 Wassermolekülen hatte dabei eine Größe von etwa  $3.4 \times 3.4 \times 3.4 \text{ nm}^3$ , für die größeren Simulationszellen mit jeweils 100 Precursor- und 300 Wassermolekülen betragen die Kantenlängen etwa  $4.2 \times 4.2 \times 4.2 \text{ nm}^3$ . Die kleinere Simulationszelle wurde auch hier für 20 ns simuliert, die größeren Simulationszellen wurden für 10 ns simuliert.

Simulationen mit veränderten Precursormolekülen (siehe Abbildung 3.6) wurden für ORMOCER®-I wie für ORMOCER®-27sc ebenfalls an den größeren Zellen mit 100 Precursormolekülen durchgeführt, die für jeweils 5 ns simuliert wurden.

**ORMOCER®-Dim01**

Das Material ORMOCER®-Dim01 wurde in Zellen mit 100 Precursormolekülen simuliert, die mit 100, 200, 300 oder 400 Wassermolekülen reagieren konnten. Zusätzlich wurden Simulationen mit 50 Precursormolekülen und 50 vorhydrolysierten Precursormolekülen durchgeführt, die statt der Ethoxygruppe eine Hydroxygruppe tragen. Diese Simulationszellen wurden mit 0, 100, 200, 300 und 400 Wassermolekülen versetzt, um den Einfluss zusätzlicher Wassermoleküle auf die Hydrolyse und Kondensation simulieren zu können. Die Zellgrößen dafür betragen zwischen  $3.2^3 \text{ nm}^3$  und  $3.6^3 \text{ nm}^3$ .

Zusätzliche Simulationen wurden durchgeführt, um den Einfluss eines zusätzlichen zweiten Lösungsmittels und möglichen Reaktionspartners, eines Alkohols, untersuchen zu können. Dazu wurden Simulationszellen mit 100 Precursormolekülen, 100 oder 200 Wasser- und 100 oder 200 Ethanolmolekülen erstellt.

Alle Modelle von ORMOCER®-Dim01 wurden bei 1000 K für 10 ns simuliert, eine Übersicht über alle Simulationszellen ist in Tabelle 3.8 angegeben.

**Tabelle 3.8** Anzahl der jeweiligen Moleküle in den verwendeten Simulationszellen für die Untersuchungen der Hydrolyse und Kondensation von ORMOCER®-Dim01.

Precursor	hydrolysierte Precursor	Wasser	Ethanol
50	50	0, 100, 200, 300, 400	-
100	0	100 <sup>†</sup> , 200, 300, 400	-
100	0	100, 200	0, 100, 200

<sup>†</sup> Von dieser Zelle wurden zu Vergleichszwecken vier Simulationen durchgeführt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel ist in zwei eigenständige Abschnitte aufgeteilt, die einerseits die Ergebnisse der Simulationen mit klassischen Kraftfeldmethoden (Abschnitt 4.1) und die Ergebnisse der Simulationen mit reaktiven Kraftfeldmethoden (Abschnitt 4.2) enthalten.

Die Ausrichtung dieser Abschnitte ist jeweils eigenständig, obwohl prinzipiell die gleichen Materialien simuliert werden. Die klassischen Kraftfeldmethoden eröffnen für ORMOCER®-Materialien Simulationsmöglichkeiten auf Grundlage von Precursor-, Harz- und Polymermodellen, von denen hier nur auf Harz und Polymer eingegangen wird. Simulationen an Precursorverbindungen sind in der Literatur zu finden [31, 49, 175]. In den reaktiven Simulationen wird ausschließlich die Reaktion von der Precursormischung zu den ersten Oligomeren der ORMOCER®-Harze abgedeckt.

### 4.1 Klassische Kraftfeldsimulationen

Für die Simulationen mit klassischen Kraftfeldern wurde, wie im vorherigen Kapitel bereits dargestellt, auf das COMPASS- und COMPASS II-Kraftfeld zurückgegriffen. In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse dieser Berechnungen dargestellt, beginnend mit der Vorstellung der zusätzlichen Validierungsrechnungen. Anschließend werden Versuche zur Viskositätsberechnung an Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher Länge vorgestellt; abschließend erfolgt die Übersicht über die durchgeführten Simulationen für die Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc, die sich deutlich von bisherigen Arbeiten an diesen Materialien unterscheiden [36, 65]. Die Ergebnisse der Simulationen an ORMOCER®-Dim01 sind bereits vollständig publiziert, sodass aus diesen Arbeiten nur die Beiträge zur Validierung des Kraftfeldes vorgestellt werden [48, 49].

#### 4.1.1 Validierung des COMPASS-Kraftfeldes

Da bereits in mehreren Arbeiten gezeigt werden konnte, dass das COMPASS-Kraftfeld für ORMOCER®-Materialien eine gute Übereinstimmung mit Strukturen aus *ab initio* Rechnungen oder Röntgen-Strukturanalysen liefert [36, 49], wird auf eine erneute Vorstellung entsprechender Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet. Diese Übereinstimmungen sind generell notwendige, aber für weitere Untersuchungen eventuell nicht

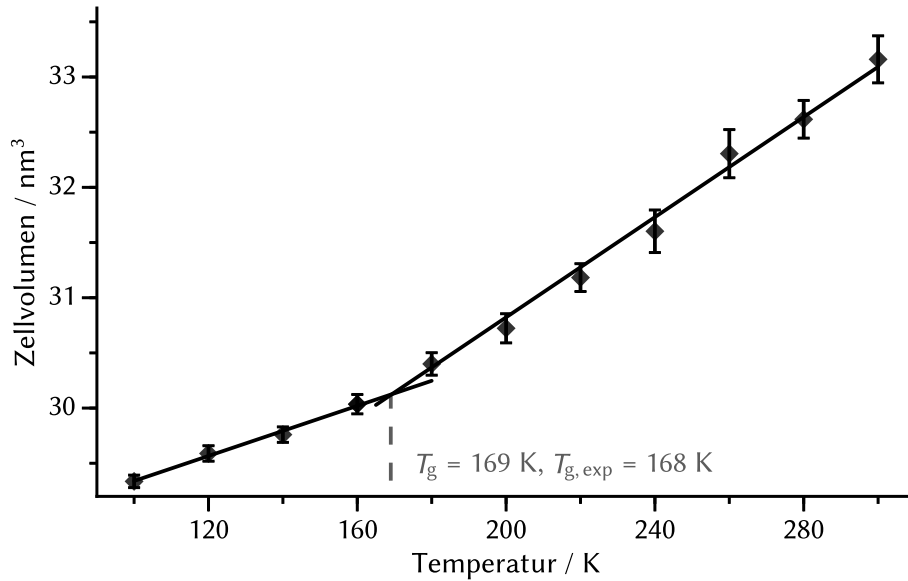
hinreichende Bedingungen für die Eignung des Kraftfelds. In dieser Arbeit werden daher die Validierungsrechnungen gezeigt, mit denen überprüft werden kann, ob eine Eignung des COMPASS-Kraftfeldes auch in Moleküldynamikrechnungen gegeben ist. Auch hier gibt es bereits erste Simulationen, bei denen die Dichte in Moleküldynamiksimulationen in Abhängigkeit von der Zellgröße bestimmt und mit experimentellen Daten verglichen wurde [31, 175].

Der Einfluss der Temperatur in Moleküldynamiksimulationen kann gut anhand der Bestimmung von Glasübergangs- und Schmelztemperaturen überprüft werden. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse dieser Simulationen am Kondensationsprodukt von ORMOCER®-Dim01 entsprechen den in [49] für die Validierung des COMPASS-Kraftfeldes veröffentlichten. Abschließend wird gezeigt, dass die im COMPASS-Kraftfeld hinterlegten Potentiale zu einer akzeptablen Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Schwingungsfrequenzen für die Precursorverbindungen von ORMOCER®-I führen.

#### **Berechnung der Glasübergangstemperatur für das Kondensationsprodukt von ORMOCER®-Dim01**

Wie bereits im experimentellen Teil beschrieben, erfolgt die Simulation für die Vorhersage eines Glasübergangs durch einen simulierten Abkühlprozess, in dem ein Modell der flüssigen Phase bei 300 K in mehreren sukzessiven Moleküldynamikrechnungen stufenweise abgekühlt wird. Da sich der Ausdehnungskoeffizient des Materials am Glasübergang ändert, kann die Glasübergangstemperatur aus einer Auftragung des Zellvolumens gegen die Temperatur ermittelt werden (Abbildung 4.1). Die Messpunkte können jeweils in den Bereichen von 100 K bis 160 K und 180 K bis 300 K mittels einer linearen Regression gefittet werden, die Glasübergangstemperatur ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden bei  $T = 169$  K.

Experimentell wird der Glasübergang durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) bei einer Temperatur von  $T = 168$  K gefunden [49]. Die Simulation stimmt an dieser Stelle also sehr gut mit dem Experiment überein. Diese sehr gute Übereinstimmung ist möglicherweise auch zufällig bedingt, da bei den hohen Abkühlraten eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur denkbar ist. In dieser Simulation sind die beteiligten Moleküle viel kleiner als in Simulationen von Polymeren, sodass der Einfluss der Kühlrate vermutlich kleiner ist, als in Polymersimulationen. Die Haltezeiten pro Temperaturstufe sind mit 0.5 ns lang genug, dass das Zellvolumen in den letzten 100 ps der Simulation keinen größeren Fluktuationen mehr unterliegt. Bei einer Simulationstemperatur von 300 K wurde in einer Vergleichssimulation überprüft, dass das Zellvolumen sich auch



**Abbildung 4.1** Auftragung des Zellvolumens gegen die Temperatur für eine vollständig amorphe Simulationszelle mit einem Inhalt von 60 Molekülen des Kondensationsproduktes von ORMOCER®-Dim01 für eine Simulation in Abkühlrichtung (20 K/0.5 ns). Die vorhergesagte Temperatur für den Glasübergang beträgt 169 K, die eingezeichneten linearen Regressionen weisen  $R^2$ -Werte von größer 0.99 auf.

in langen MD-Simulationen (> 5 ns) im Vergleich zur Simulation mit 0.5 ns nicht mehr ändert. Ein langsamere Einstellung des korrekten Volumens bei tieferen Temperaturen ist denkbar, kann aber an dieser Stelle nicht aufgelöst werden.

In dieser Abfolge von Moleküldynamiksimulationen wird keine Kristallisation beobachtet, obwohl die experimentell bestimmte Schmelztemperatur von  $T_m = 238$  K im Bereich der simulierten Temperaturen liegt. Dies ist dadurch begründet, dass die hier verwendeten Kühlraten von  $40 \text{ K ns}^{-1}$  deutlich über experimentellen Abkühlraten liegen. Es wird daher eine unterkühlte Schmelze, ein Glaszustand, erreicht, bevor die Kristallisation einsetzen kann. Für die Bestimmung des Glasübergangs ist die schnelle Abkühlung nicht so problematisch, in vergleichbaren Simulationen mit gut parametrisierten Kraftfeldern werden ähnlich gute Übereinstimmungen erreicht [94, 96, 188, 189].

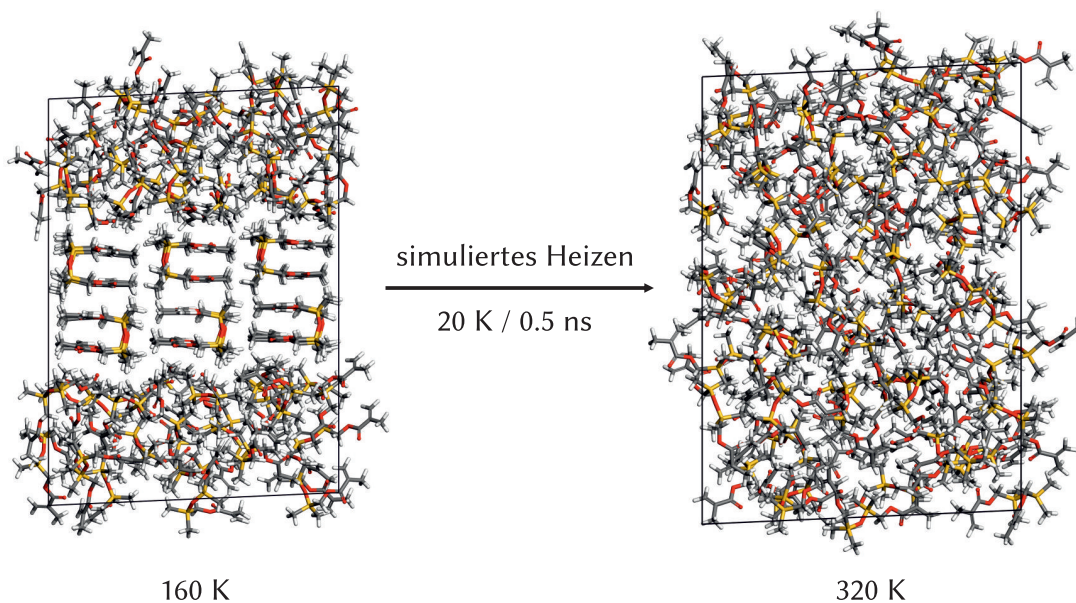
### **Berechnung der Schmelztemperatur für das Kondensationsprodukt von ORMOCER®-Dim01**

Die Simulation eines Schmelzvorgangs wird, wie explizit in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, über eine Sequenz von Moleküldynamiksimulationen mit steigender Temperatur durch-

geführt. Aus bereits genannten Gründen der simulierbaren Heiz- und Kühlraten ist die Simulation in Richtung sinkender Temperaturen zum Auffinden eines Kristallisations- und Schmelzpunktes ungeeignet. Auch für die Simulation eines Schmelzvorganges sind die hohen Heizraten ein Problem, dem an dieser Stelle durch die Wahl eines bereits teilweise amorphisierten Startmodells begegnet wird. Abbildung 4.2 zeigt eine Ansicht der generierten Startstruktur sowie das Modell nach Durchlaufen des Schmelzprozesses.

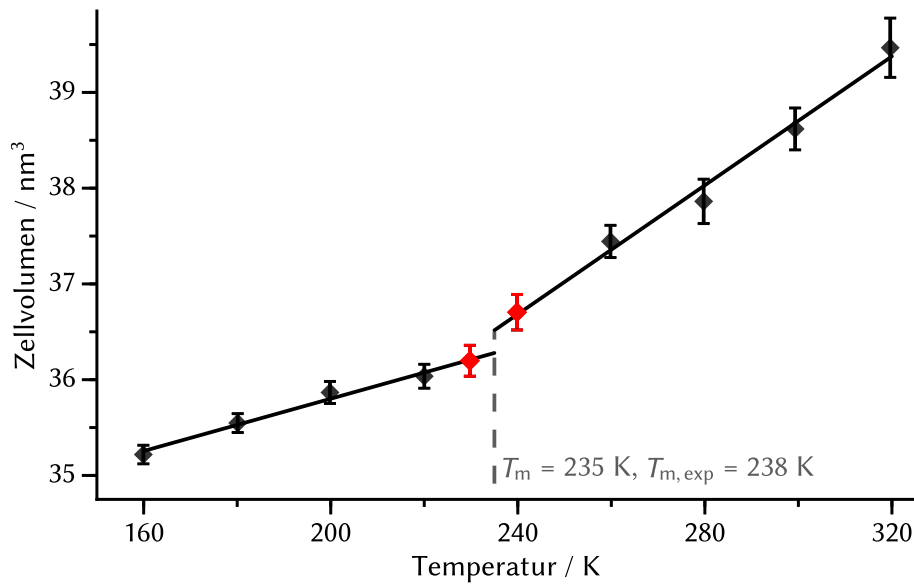
Der Schmelzvorgang wird dabei durch die bereits geschmolzenen Bereiche vereinfacht, da sich eine Grenzfläche zwischen dem kristallinen und dem amorphen Bereich ausbildet. Dies entspricht eher einem makroskopischen Schmelzvorgang als das reine Aufheizen einer vollständig kristallinen Struktur, da auch im Experiment ein Schmelzvorgang an Grenzflächen und nicht im Inneren eines Kristalls beginnt.

Der Schmelzvorgang ist identifizierbar an einem sprunghaften Anstieg des Volumens der Elementarzelle, da die amorphe, flüssige Phase eine geringere Dichte als der kristalline Festkörper aufweist. Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf des Volumens der Elementarzelle gegen die in den Simulationen vorliegende Temperatur. Da die



**Abbildung 4.2** Modell für die Simulation der Schmelzvorganges für das Kondensationsprodukt von ORMOCER®-Dim01. Die Startstruktur bei 160 K (*links*) wird aus einer Superzelle der Kristallstruktur generiert, in der die mittlere Schicht während einer vorbereitenden *NVT*-Moleküldynamik bei hoher Temperatur fixiert gehalten wird. Die so vorbereitete Zelle enthält bereits amorphe Bereiche, sodass eine Schmelzpunktverschiebung vermieden wird [176]. Nach Anwendung der beschriebenen Heizsimulation wird eine vollständig amorphe Struktur einer Flüssigkeit erhalten (320 K, *rechts*).





**Abbildung 4.3** Auftragung des Zellvolumens gegen die Temperatur für eine partiell kristalline Simulationszelle mit einem Inhalt von 72 Molekülen des Kondensationsproduktes von ORMOCER®-Dim01 für eine Simulation in Aufheizrichtung (20 K/0.5 ns). An den rot markierten Punkten bei 230 K und 240 K wurde die Temperatur für jeweils 5 ns gehalten. Der Schmelzvorgang führt zu einer Stufe im Zellvolumen bei der Schmelztemperatur von 235 K, die eingezeichneten linearen Regressionen weisen  $R^2$ -Werte von größer 0.98 auf.

flüssige Phase und der kristallinen Festkörper einen unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, können die beiden Phasen wieder, analog zur Simulation des Glasübergangs, jeweils einzeln mit einer linearen Regression ausgewertet werden.

Wird die Simulation mit Haltezeiten von 0.5 ns pro Temperaturschritt durchgeführt, finden sich in der Struktur nach der Simulation bei 240 K noch teilweise geordnete Strukturen wieder. Daher wurden, ausgehend von der Struktur, die nach der Temperaturstufe bei 220 K erhalten wurde, zwei weitere Simulationen durchgeführt, bei denen die Temperatur jeweils 5 ns konstant bei 230 K, respektive 240 K gehalten wurde. Innerhalb dieser Simulationszeit blieb bei 230 K die kristalline Region erhalten, bei 240 K hingegen wies die Simulationszelle nach 5 ns keine Restordnung mehr auf. Ausgehend von dieser Struktur wurde der Heizvorgang fortgesetzt, dabei ergaben sich bei höheren Temperaturen allerdings nur noch kleine Unterschiede im Zellvolumen im Vergleich zu den vorherigen Simulationen [49].

Der Anstieg im Zellvolumen am Schmelzpunkt fällt dennoch vergleichsweise gering aus, was sich auf zwei Gründe zurückführen lässt: Erstens liegen auch zu Beginn

nur etwa 33 % der Moleküle in einer kristallinen Ordnung vor, nur dieser Teil trägt jedoch zum Anstieg am Schmelzpunkt bei. Zweitens wird für diesen kristallinen Teil das Zellvolumen im Vergleich zum Experiment bereits leicht überschätzt, wie MD-Simulationen bei der Messtemperatur der Kristallstruktur zeigen konnten [49].

#### **Berechnung von Schwingungsfrequenzen der Precursorverbindungen von ORMOCER®-I**

Neben den Möglichkeiten der Validierung des Kraftfeldes in Moleküldynamikrechnungen, wie beispielsweise durch die Auswertung der Dichte und deren Verlauf in Schmelz- und Glaspunktberechnungen, können auch direkt an energetischen Minima von Molekülstrukturen Validierungen durchgeführt werden. Eine Möglichkeit dafür ist der Vergleich von berechneten und tatsächlichen Schwingungsfrequenzen; dabei wird ausgenutzt, dass die experimentell beobachteten Schwingungsfrequenzen sich auf Kraftkonstanten aller Bindungen im Molekül zurückführen lassen, die ihrerseits von den gewählten Kraftfeldparametern abhängig sind. Eine korrekte Vorhersage der Signalpositionen durch eine Kraftfeldrechnung ermöglicht daher eine gute Abschätzung, ob dieses Kraftfeld für eine Beschreibung der Schwingungen in MD-Simulationen geeignet ist. Diese Berechnungen können an isolierten Strukturen im Vakuum durchgeführt werden, es handelt sich nicht um MD-Simulationen, stattdessen wird die Analyse direkt an der Struktur im energetischen Minimum durchgeführt. Im Gegensatz zu den Berechnungen von Dichten in MD-Simulationen ist bei diesen Rechnungen zum einen ein eventuell verfälschender Einfluss von Thermo- und Barostat ausgeschlossen, zum anderen spielen die van der Waals-Parameter nur eine untergeordnete Rolle, da nur einzelne Moleküle betrachtet werden. Durch die Beschränkung auf einzelne Moleküle sind allerdings gewisse Abweichungen unvermeidbar, wenn die experimentell erhaltenen Schwingungsspektren durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden. Ein Beispiel dafür sind intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Am ehesten entsprechen die berechneten Schwingungsfrequenzen daher Messungen in stark verdünnter Gasphase.

Die Schwingungsfrequenz jeder Schwingung kann aus der Analyse der Hesse-Matrix erhalten werden. Dies führt zu  $3N - 6$  möglichen Schwingungen für ein  $N$ -atomiges Molekül. In Tabelle 4.1 sind charakteristische Schwingungen der Precursormoleküle von ORMOCER®-I aufgeführt, die sowohl experimentell als auch in Simulationen bestimmt wurden. Die Zuordnung der Schwingungen zu den funktionellen Gruppen erfolgt dabei direkt über die Visualisierung der Schwingungen in *Materials Studio*; dies entspricht im weitesten Sinne einer Hauptkomponentenanalyse. Die Zuordnungen der

**Tabelle 4.1** Vergleich von experimentellen ( $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ ) und in Simulationen vorhergesagten ( $\tilde{\nu}_{\text{sim}}$ ) Wellenzahlen für Schwingungen in den Precursormoleküle von ORMOCER®-I. Es sind nur Schwingungen aufgeführt, die üblicherweise für die Identifizierung charakteristischer Gruppen verwendet werden. Die angegebenen Daten stammen aus [175].

$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ in $\text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}_{\text{sim}}$ in $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
DPD			
2900 – 3650	b,*	3678	O–H, Silanol
3003 – 3072	m	3048 – 3079	C–H-Valenzschwingung in Phenylring
1591		1636	Ringschwingung (Phenylring)
1429		1479	Ringschwingung (Phenylring)
MEMO			
3104	w	3059	C–H-Valenzschwingung in =CH <sub>2</sub>
2966	b	2981 – 2984	C–H-Valenzschwingung in –OCH <sub>3</sub>
2948		2992 – 2952	C–H-Valenzschwingung in –CH <sub>2</sub> –
1720	s	1777	C=O-Valenzschwingung
1639		1595	C=C-Streckschwingung
1414		1435	CH <sub>2</sub> -Scherschwingung
1167	vs	1180	C–O–C, asym. Streckschwingung (Ester)
1088	s	1048	C–O–C, sym. Streckschwingung (Ester)

<sup>b</sup> breite Bande

<sup>m</sup> mehrere Banden

<sup>w</sup> schwache Bande

<sup>s</sup> starke Bande

<sup>vs</sup> sehr starke Bande

\* experimentell durch H-Brücken verbreitert

angegebenen Schwingungen sind jeweils eindeutig einer bestimmten funktionellen Gruppe zuzuordnen. Dabei zeigt sich für alle charakteristischen Gruppen eine akzeptable Übereinstimmung zwischen den experimentellen und vorhergesagten Daten. Für solche Vergleiche werden üblicherweise deutlich kleinere Moleküle wie zum Beispiel Pyrolidin, Ethan, Ethylen, Methanol oder Ammoniak herangezogen [190, 191], für die hier verwendeten Moleküle ist die erreichte Übereinstimmung daher besonders bemerkenswert. Die untersuchten Moleküle sind nicht Teil des Trainingssets des Kraftfeldes, die Werte zeigen damit überzeugend eine Übertragbarkeit der Kraftfeldparameter auf die Precursorverbindungen von ORMOCER®-I.

### Zusammenfassung der Validierungsrechnungen

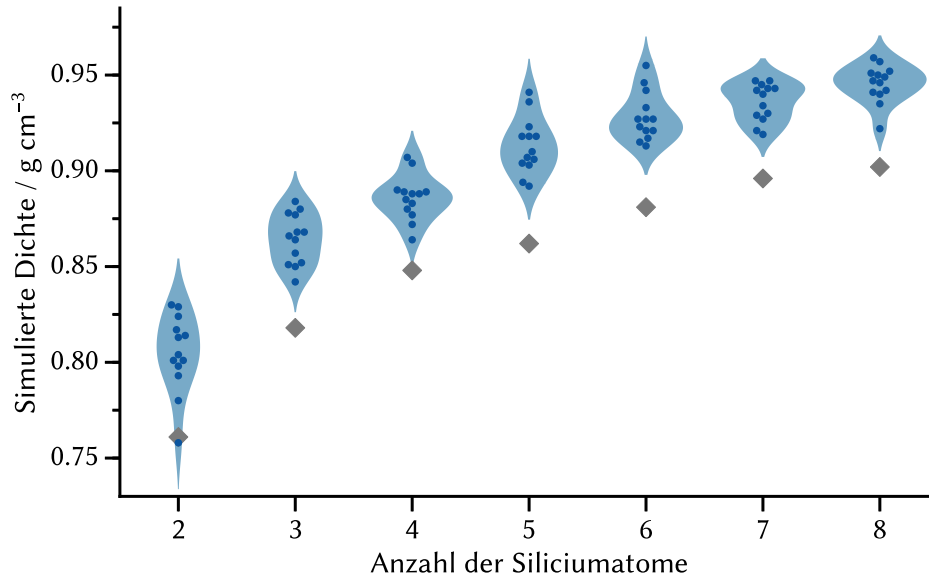
Insgesamt zeigen die Ergebnisse der unterschiedlichen Validierungen eine gute Eignung des COMPASS-Kraftfeldes für die geplante Anwendung in  $NpT$ -Moleküldynamiksimulationen in Bezug auf die bindenden und nicht-bindenden Wechselwirkungen. Dies ist

die Grundlage für erfolgreiche und realistische Simulationen der ORMOCER®-Harze und -Polymere, die später vorgestellt werden. In den Simulationen für die Berechnung der Schmelzpunkte wurde allerdings festgestellt, dass bereits für vergleichsweise kleine Moleküle längere Simulationszeiten für die Relaxierung der Dichte nötig sein können. Dies tritt insbesondere auf, wenn zu Beginn der Simulation eine kristalline Restordnung vorhanden ist. In diesem Beispiel reichten 0.5 ns für eine vollständige Relaxierung nicht aus, 5 ns hingegen schon.

#### 4.1.2 Viskositätsberechnungen für Polydimethylsiloxane

In diesem Abschnitt werden die Versuche zu den Viskositätsberechnungen an Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher Kettenlänge vorgestellt. Diese Versuche beschränkten sich auf vergleichsweise kurze Ketten, die maximal acht Siliciumatome enthielten. Die Polymerketten werden im weiteren Verlauf vereinfacht als PDMS-2 (Hexamethyldisiloxan, zwei Siliciumatome) bis PDMS-8 (Octadecamethyloctasiloxan, acht Siliciumatome) bezeichnet. Die homologe Reihe der Polydimethylsiloxane ist dabei aus mehreren Gründen besonders geeignet für diese grundlegenden Untersuchungen, unter anderem wegen der strukturellen Ähnlichkeit zu den ORMOCER®-Materialien, der Verfügbarkeit von experimentellen Daten und des simplen und definierten molekularen Aufbaus. Es ergibt sich daher zunächst die Möglichkeit an diesem System zu untersuchen, wie sich die simulierte Dichte bei einer Veränderung der Kettenlänge verhält. Somit werden erstmals höhermolekulare Systeme für die Validierung der Dichtebestimmung herangezogen. Im weiteren Verlauf werden die Simulationen vorgestellt, in denen mit Equilibriums-Moleküldynamiksimulationen (EMD) und anschließender Anwendung der Green-Kubo-Gleichung (Gleichung 2.13), sowie mit Nicht-Equilibriums-Moleküldynamiksimulationen (NEMD) unter konstanter Scherrate die Viskosität innerhalb der jeweiligen Simulationszelle bestimmt wurden.

Die in Moleküldynamiksimulationen berechneten Dichten der Modelle für PDMS-2 bis PDMS-8 sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Der Mittelwert der berechneten Dichten liegt dabei zumeist leicht über dem experimentellen Wert für die entsprechende Kettenlänge, qualitativ wird der Anstieg der Dichten jedoch sehr gut abgebildet. Für PDMS-3 bis PDMS-8 weichen die Mittelwerte der berechneten Dichten absolut gesehen immer um etwa dem gleichen Betrag vom experimentell bestimmten Wert ab, für PDMS-2 ist die Abweichung etwas kleiner. Insgesamt treten etwas größere Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Dichten auf als für die ORMOCER®-Precursorverbindungen von ORMOCER®-I und ORMOCER®-Dim01 [175]. Die Abweichung tritt in der Folge auch in den Viskositätsberechnungen auf, die jeweils



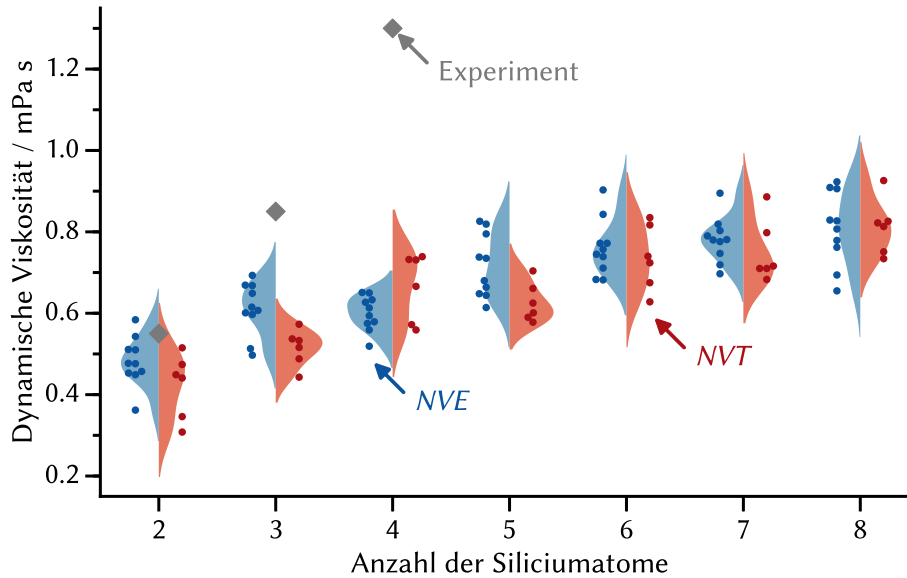
**Abbildung 4.4** Violin-Plots der berechneten Dichten in Moleküldynamiksimulationen von PDMS-Modellen unterschiedlicher Kettenlänge, die jeweiligen Einzelmessungen sind als dunkle Punkte, die experimentellen Werte in grau angegeben.

mit konstantem Zellvolumen durchgeführt werden.

**EMD-Simulationen.** Die Viskositätsberechnungen in EMD-Rechnungen wurden im *NVE*-Ensemble mit einem Zeitschritt von 0.1 fs oder im *NVT*-Ensemble mit einem Zeitschritt von 0.5 fs jeweils für eine Simulationszeit von 2 ns durchgeführt. Der im *NVE*-Ensemble verwendete Zeitschritt wurde vergleichsweise kurz gewählt, da in Vorversuchen bei längeren Zeitschritten ein steigender Temperaturdrift zu beobachten war. Für einen Zeitschritt von 0.5 fs betrug dieser bis zu  $85 \text{ K ns}^{-1}$ . Durch die Verwendung von kürzeren Zeitschritten konnte die Zunahme der Temperatur sukzessive auf unter  $10 \text{ K ns}^{-1}$  reduziert werden. Dieser Wert wurde als ausreichende Temperaturkonstanz für diese ersten Simulationen betrachtet, sollten jedoch längere Simulationen durchgeführt werden, muss die Temperaturkonstanz erneut überprüft werden. Da die verkürzten Zeitschritte den Temperaturdrift vermindern, kann davon ausgegangen werden, dass die zusätzliche Energie nicht aus einer energetisch ungünstigen Startstruktur stammt, sondern vielmehr durch die Zeitintegration entsteht. Die *NVT*-Rechnungen sind durch den längeren Zeitschritt aus Sicht der benötigten Rechenkapazitäten deutlich attraktiver, der Geschwindigkeitsvorteil liegt ungefähr bei Faktor 5.

Abbildung 4.5 zeigt die berechneten dynamischen Viskositäten für die Simulationen von PDMS-2 bis PDMS-8 mit jeweils zehn Simulationen im *NVE*- und sechs im

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

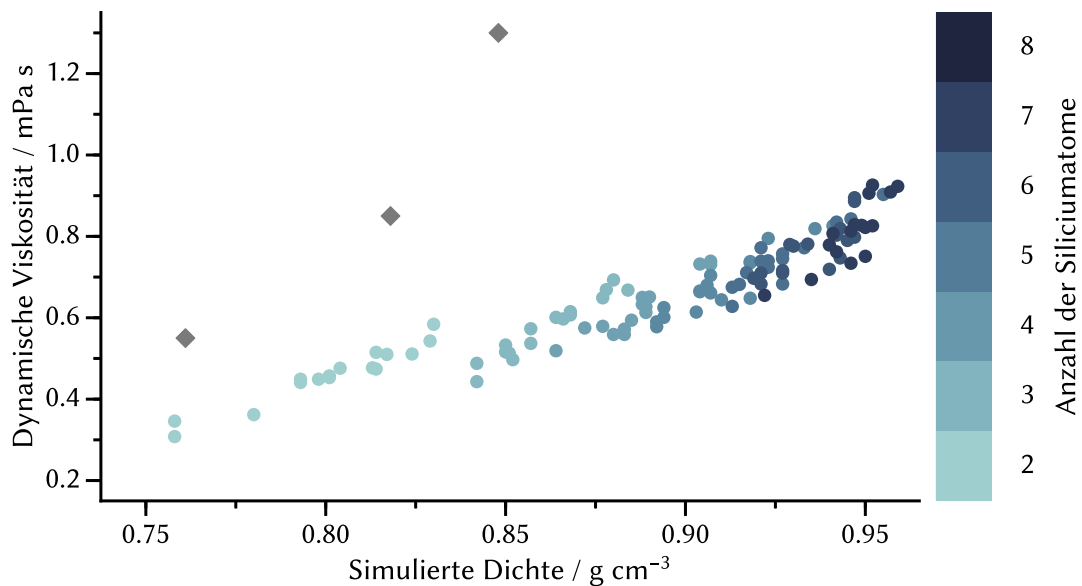


**Abbildung 4.5** Violin-Plots der berechneten dynamische Viskositäten in EMD-Simulationen für PDMS-Modelle unterschiedlicher Kettenlänge. Die Berechnungen wurden im *NVE*- (*blau*) und *NVT*-Ensemble (*rot*) gerechnet, die Ergebnisse sind äquivalent. Die experimentellen Werte sind nur bis zu einer Kettenlänge von vier Siliciumatomen angegeben und liegen darüber außerhalb der Darstellung.

*NVT*-Ensemble. Es wird deutlich, dass das verwendete Simulationsensemble keinen Einfluss auf die berechnete Viskosität hat, es ist also nicht nötig, das *NVE*-Ensemble für die Simulationen zu verwenden. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, dass die experimentell bestimmte Viskosität nur für PDMS-2 reproduziert werden kann. Der experimentell beobachtete starke Anstieg der Viskosität mit steigender Kettenlänge wird hingegen in den EMD-Simulationen nicht beobachtet. Der verwendete Ansatz ist also unter den gegebenen Simulationsparametern nicht geeignet, um die Viskosität von PDMS-Systemen mit mehr als drei Siliciumatomen in der Kette vorherzusagen. Es ist theoretisch denkbar, mit einer Verlängerung der Simulationszeiten und einer Änderung der Auswerteparameter bessere Ergebnisse zu erhalten; innerhalb der Simulationszeit von zwei Nanosekunden zeigte die Verlängerung der Breite des Auswertefensters  $t_w$  (vgl. Abbildung 2.11) jedoch keinen bedeutenden Einfluss auf die berechnete Viskosität. Eine weitere Verlängerung der Simulationszeiten ist mit einem erheblichen Rechenaufwand verbunden. Da nicht abgeschätzt werden kann, ob diese Verlängerung überhaupt einen positiven Einfluss auf die Präzision der Viskositätsberechnungen hat, wurde in dieser Arbeit auf entsprechende Berechnungen verzichtet. Die relativ hohe statistische Präzision für unterschiedliche Startstrukturen

bei gleichen Auswerteparametern spricht auch eher dafür, dass eine Verlängerung der Simulationszeit nicht die erhofften Genauigkeitsverbesserungen bewirken kann.

Die simulierte dynamische Viskosität zeigt in den EMD-Simulationen eine deutliche Abhängigkeit von der Dichte der Startstruktur, wie in Abbildung 4.6 deutlich wird. Die Steigerung der Viskosität ist in diesem Fall demnach auf die Zunahme von van der Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen. Diese Beobachtung gilt für alle betrachteten Kettenlängen von PDMS-2 bis PDMS-8; alle Materialien verhalten sich in Bezug auf den Zusammenhang zwischen der Dichte der Simulationszelle und berechneten Viskosität gleich. Anschaulich bedeutet dieser Befund, dass beispielsweise Simulationen von PDMS-3 und PDMS-4 zu einer annähernd gleichen Viskosität führen, wenn die Dichte der Startstruktur identisch ist. Im Gegensatz dazu wird experimentell ein Anstieg der Viskosität um 0.45 mPa s und damit um über 50 % beobachtet; für PDMS-7 und PDMS-8 beträgt der Unterschied der Dichten nur  $0.006 \text{ g cm}^{-3}$  während die Viskosität um 0.6 mPa s ansteigt. Es ist demnach erkennbar, dass der Fehler der Viskositätsberechnung mittels EMD-Simulationen mit zunehmender Kettenlänge kontinuierlich größer wird. Da für die ORMOCER®-Harze experimentell Viskositäten von etwa 5 Pa s beobachtet werden [51], für die entsprechend lange und verzweigte Oligo-



**Abbildung 4.6** Die in EMD-Rechnungen bestimmten dynamischen Viskositäten zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Dichte der jeweiligen Simulationszelle. Die dynamische Viskosität wird im Vergleich zu den experimentellen Werten systematisch unterschätzt; von links nach rechts sind die experimentellen Werte für PDMS-Ketten mit zwei, drei und vier Siliciumatomen angegeben.

mere notwendig sind, erscheint der Ansatz, die Viskositäten von ORMOCER®-Harzen über EMD-Simulationen zu bestimmen, wenig zielführend.

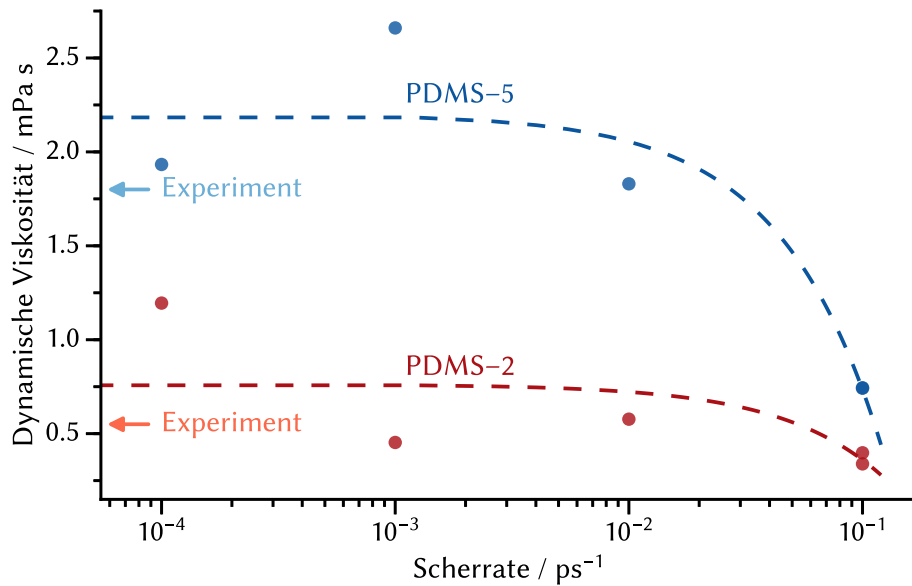
**NEMD-Simulationen.** Eine alternative Möglichkeit der Berechnung der Viskosität über Moleküldynamiksimulationen sind NEMD-Simulationen, die für Modelle von PDMS-2 und PDMS-5 durchgeführt wurden. In diesen wird die Simulationszelle einer Scherung mit fester Scherrate unterzogen, die in diesen Simulationen zwischen  $10^{-4} \text{ ps}^{-1}$  und  $10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  lag. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Ergebnisse sind dabei stark von der Scherrate abhängig; im Allgemeinen zeigen sich höhere Viskositäten bei einer niedrigeren Scherrate. Bei der niedrigsten Scherrate ist jedoch auch die Standardabweichung eines Messwertes um Größenordnungen größer als der Messwert. Die Abnahme der Viskosität darf dabei nicht als Nachweis einer vorliegenden Scherverdünnung von PDMS-2 und PDMS-5 fehlinterpretiert werden, da die in der Simulation verwendeten Scherraten mehrere Größenordnungen größer als im Experiment sind.<sup>5</sup> In einer normalen Messung verhalten sich PDMS-2 und PDMS-5 als normale Newtonsche Flüssigkeiten und sollten dementsprechend keine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate zeigen [192], dies gilt jedoch nur für experimentell zugängliche Scherraten. Die Extrapolation der Viskositätswerte aus NEMD-Simulationen ist daher schwierig, da es kein passendes Modell für den Zusammenhang von Scherrate und Viskosität über die benötigten acht Größenordnungen gibt. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 4.7 gestrichelte Linien eingezeichnet, die einer linearen Regression der Messwerte gegen die Scherrate entsprechen. In erster Näherung können damit die Simulationenwerte auf eine Scherrate von  $0 \text{ s}^{-1}$  extrapoliert werden, ohne dabei den Anspruch auf ein sinnvolles Modell zu erheben. Der Vorteil dieser Näherung ist, dass die dynamische Viskosität im Bereich der experimentellen Scherrate nahezu konstant beschrieben wird und damit wieder einer Newtonschen Flüssigkeit entspricht. Die so ermittelten dynamischen Viskositäten liegen mit etwa  $0.75 \text{ mPa s}$  (PDMS-2) und  $2.2 \text{ mPa s}$  (PDMS-5) in einer Größenordnung mit den experimentellen Werten von  $0.55 \text{ mPa s}$  und  $1.8 \text{ mPa s}$ .

Zusammenfassend ist es damit möglich, über NEMD-Simulationen die Viskositätszunahme bei einer Verlängerung der PDMS-Kettenlänge qualitativ abzubilden; in dem gewählten Beispiel gelingt die Viskositätsberechnung deutlich besser als mittels EMD-Simulationen. Die absolute Genauigkeit der Viskositätsbestimmung ist dennoch eher gering, problematisch sind dabei insbesondere die sehr großen statistischen Fehler der Einzelpunkte. Hier wären deutlich mehr Simulationen bei unterschiedlichen Scherraten

---

<sup>5</sup>Simulation:  $10^{-4} \text{ ps}^{-1} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ , Experiment: etwa  $1 - 10^3 \text{ s}^{-1}$  [179].





**Abbildung 4.7** Berechnete dynamische Viskositäten in Abhängigkeit von der gewählten Scherrate in NEMD-Simulationen für PDMS-Ketten mit fünf (*blau*) und zwei (*rot*) Siliciumatomen, in gestrichelten Linien ist zur besseren Orientierung eine lineare Regression der Viskosität gegen die Scherrate gezeigt. Die Standardabweichung der Messwerte liegt für eine Scherrate von  $10^{-1} \text{ ps}^{-1}$  in der Größenordnung des Messwertes, für kleinere Scherraten Größenordnungen darüber. Die Literaturwerte der Viskositäten sind jeweils mit einem Pfeil markiert, diese werden bei deutlich kleineren Scherraten bestimmt.

nötig, um eine abschließende Bewertung vornehmen zu können.

Die Anwendung von NEMD-Simulationen auf die im Folgenden vorgestellten Harzmodelle von ORMOCER®-I und -27sc gestaltete sich dennoch problematisch, da diese Simulationszellen zu wenige Moleküle enthielten. Die Zellgröße muss senkrecht zu Scherrichtung so groß gewählt werden, dass nicht einzelne Moleküle der Scherung unterliegen, sondern die zwischen den Molekülen auftretenden Wechselwirkungen das Verhalten bestimmen. In ersten Testsimulationen zeigte sich zusätzlich eine große Abhängigkeit von der gewählten Scherrichtung; die Modelle waren also zu klein für eine perfekte isotrope Abbildung des Materials. Ähnliche Probleme werden im weiteren Verlauf für die Polymermodelle ebenfalls beschrieben; beides lässt sich nur durch erheblich größere Simulationszellen beheben, für die im Rahmen dieser Arbeit keine ausreichenden Rechenkapazitäten zur Verfügung standen.

**Zusammenfassung und weitere Lösungsansätze.** Die Viskositätsberechnungen an Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher Kettenlängen zeigen, dass sich die berech-

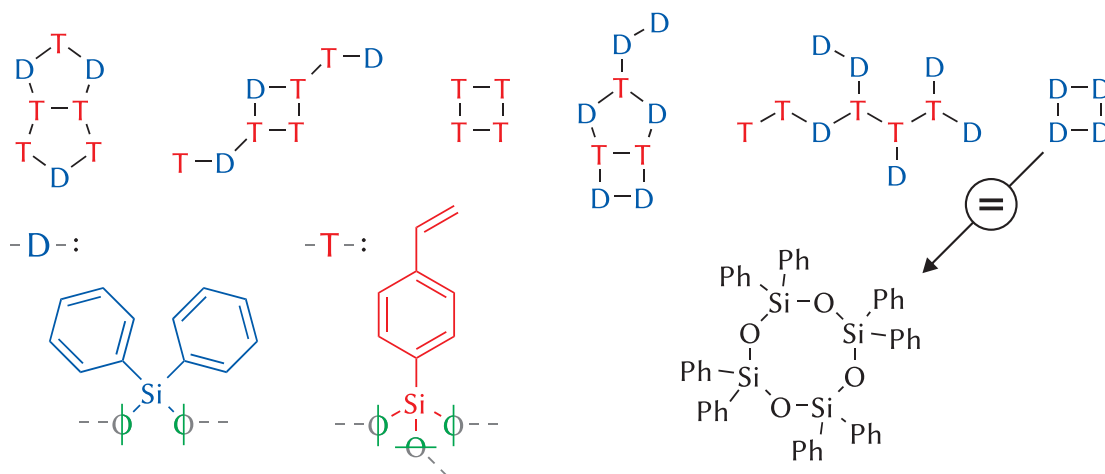
nete Viskosität unter den vorliegenden Simulationsbedingungen nicht als Vergleichs- oder Qualitätsparameter für die Modelle der ORMOCER®-Harze eignet. Sowohl in EMD- als auch in NEMD-Rechnungen können die experimentellen Werte der Viskosität von PDMS-Modellen mit zwei bis acht Siliciumatomen in der Kette nicht sicher bestimmt werden. Die Änderung der Dichte bei einer Erhöhung der Kettenlänge der Polymere kann qualitativ abgebildet werden (vgl. Abbildung 4.4), die gleichzeitige Zunahme der Viskosität in Abhängigkeit von der Kettenlänge wird in EMD-Simulationen in einem deutlich zu geringen Ausmaß gefunden (vgl. Abbildung 4.5). Stattdessen zeigt sich eine Abhängigkeit der Viskosität von der Dichte der Startstruktur, die sich unabhängig von der gewählten PDMS-Kettenlänge finden lässt (vgl. Abbildung 4.6); die höhere Viskosität deutet hier also nur auf zusätzliche van der Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen hin. In NEMD-Rechnungen kann beim Übergang von PDMS-2 zu PDMS-5 ein deutlicher Anstieg der Viskosität beobachtet werden, der in erster Näherung die experimentell bestimmte Viskositätszunahme abbildet (vgl. Abbildung 4.7). Probleme bei diesen Rechnungen sind jedoch zum einen die auftretenden großen statistischen Fehler der Einzelpunkte, zum anderen die benötigte Größe der Simulationszellen senkrecht zur Scherrichtung sowie deren Isotropie; weshalb sich diese Methode nicht direkt auf die im nächsten Abschnitt vorgestellten Harzmodelle übertragen lässt.

Generell ist es möglich, dass die Viskosität trotzdem eine geeignete Größe sein kann, um die Qualität der ORMOCER®-Harzmodelle zu überprüfen. Denkbare weitere Methoden wie inverse Nichtgleichgewichtsdynamiksimulationen (RNEMD, [121, 193]) oder die Methode der periodischen Störungen (*periodic perturbation method*, [126]) sind in Materials Studio derzeit nicht implementiert und daher nicht mit dem COMPASS- oder dem COMPASS II-Kraftfeld nutzbar. Stattdessen steht noch die Berechnungsmöglichkeit einer Schersimulation zwischen zwei festen Schichten (*confined shear*) zur Verfügung, die in dieser Arbeit noch keine Anwendung fand. Dabei werden zwei feste Schichten an zwei gegenüberliegenden Flächen der Simulationszelle definiert, zwischen denen das zu scherende Fluid platziert wird. Problematisch an diesem Ansatz ist, dass die berechnete Viskosität vermutlich stark von der Startstruktur der so definierten Wände abhängig ist, da für die ORMOCER®-Harze die Wahl einer möglichst glatten Oberfläche nahezu unmöglich erscheint. Die Simulationszelle muss daher für diese Simulation in allen Dimensionen entsprechend groß gewählt werden, weswegen auf die Anwendung dieser Methode in dieser Arbeit verzichtet wurde.

### 4.1.3 Modelle der ORMOCER®-Harze

Die bisher bekannten Modelle von ORMOCER®-Harzen bestanden aus Simulationszellen mit jeweils vier Oligomeren, die jedoch nicht systematisch zusammengesetzt waren [31, 36, 65]. Dadurch wurden weder die Zellzusammensetzung noch die Größe der Simulationszelle vergleichbar gehalten; auch das Verhältnis der unterschiedlichen Siliciumtypen zueinander variierte. Die über Moleküldynamiksimulationen bestimmten Dichten der Simulationszellen wichen untereinander im Falle des ORMOCER®-I um bis zu  $0.06 \text{ g cm}^{-3}$  voneinander ab [36]; für ORMOCER®-27sc betrug die Abweichungen etwa  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$  [31, 65]. Durch die Methode der *constant content*-Modelle, deren Grundlagen im Einzelnen in Abschnitt 3.1.2 vorgestellt wurden (vgl. auch Abbildung 3.1), sollen Verbesserungen im Bereich der Vergleichbarkeit der Zellen untereinander und auch der Präzision der Dichteberechnung erreicht werden. Diese zu Beginn dieser Arbeit entwickelten Grundlagen wurden in der Folge bereits von Mirja Duderstaedt genutzt, um eine dynamische Generierung von Oligomeren aus einer Mischung der unterschiedlichen Precursor zu realisieren [194].

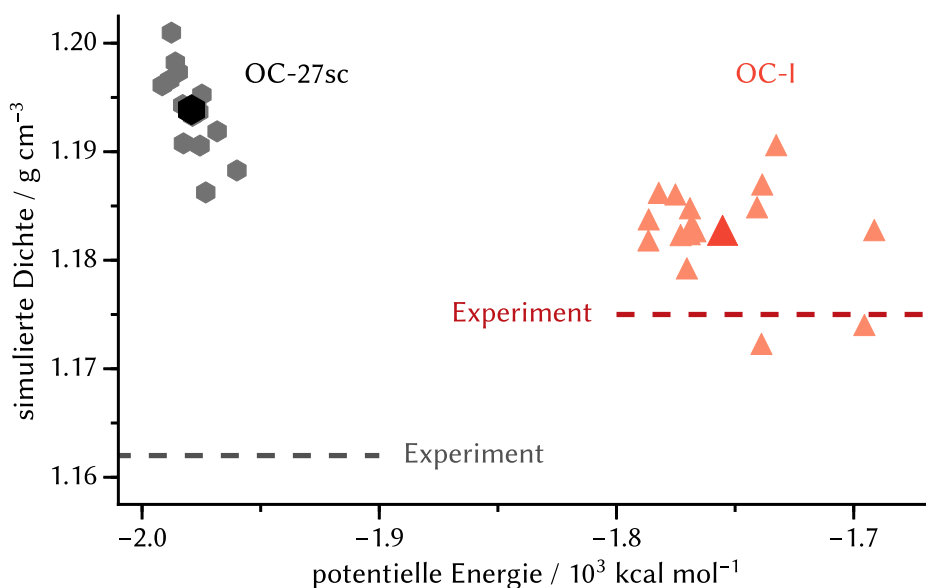
Ein Beispiel einer Zellzusammensetzung für die Simulation von ORMOCER®-27sc ist in Abbildung 4.8 gegeben. Die Zelle besteht aus mehreren Oligomeren mit einer Größe von vier bis elf Precursoreinheiten. Da die Oligomere für diese Zelle eher klein gewählt wurden, müssen bei dem festen Verhältnis der Siliciumzentren zueinander



**Abbildung 4.8** Beispielhafte Zusammensetzung einer Simulationszelle von ORMOCER®-27sc für eine *constant content*-Simulation, die in der oberen Zeile angegebenen Oligomere werden je zweimal verwendet. Die verwendete Kurznotation ist in der zweiten Zeile abgebildet, nicht kondensierte Sauerstoffatome verbleiben als Silanol- respektive Alkoxy-silangruppen am D-, respektive T-Typ-Precursor.

[Si–O–]<sub>n</sub>-Ringe auftreten.

Die Vergleichbarkeit von Dichten und Energien unterschiedlicher Modelle eines Materials ermöglicht eine Auftragung aller erstellten Modelle, wie sie in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Idealerweise würde sich eine Akkumulation aller simulierten Zellen in der Nähe der experimentellen Dichte ergeben. Für ORMOCER®-I liegen die Dichten der simulierten Zellen in der Nähe des experimentellen Wertes von  $1.175 \text{ g cm}^{-3}$ , für ORMOCER®-27sc jedoch deutlich über dem experimentellen Wert von  $1.162 \text{ g cm}^{-3}$ . Für ORMOCER®-27sc deutet dies darauf hin, dass die Dichte allein kein hinreichendes Kriterium für die Güte des Modells darstellt. Vergleichssimulationen der Precursorverbindung pSTMS und des strukturell ähnlichen Moleküls Trimethylorthobenzoat legen nahe, dass die Überschätzung der Dichte im COMPASS-Kraftfeld systematisch bei Molekülen auftritt, bei denen drei Methoxygruppen und ein (substituierter) Benzolring an einem Zentralatom auftreten [31]. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann derzeit nicht gegeben werden, denkbar ist ein Einfluss der van der Waals-Parameter der beteiligten Atome.



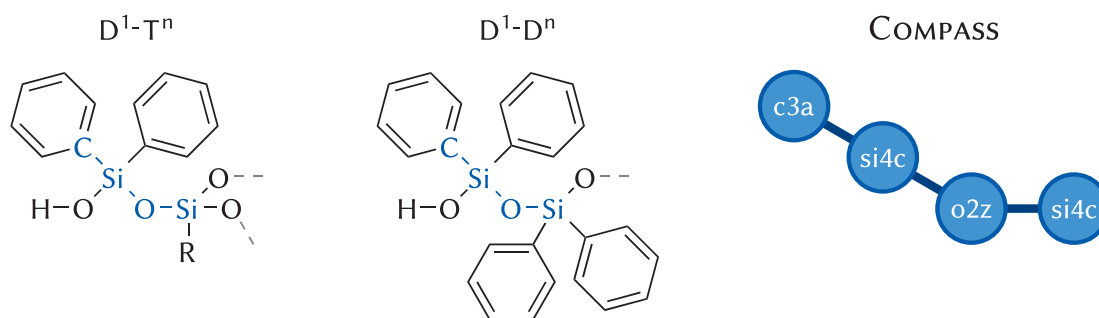
**Abbildung 4.9** Gemittelte Dichten und potentielle Energien aus Moleküldynamiksimulationen für *constant content*-Modelle von ORMOCER®-I (rote Dreiecke) und ORMOCER®-27sc (schwarze Hexagone). Der jeweilige Mittelwert aller Modelle ist hervorgehoben dargestellt. Die experimentellen Dichten von  $1.175$  beziehungsweise  $1.162 \text{ g cm}^{-3}$  können für die Modelle von ORMOCER®-I akzeptabel, für die Modelle von ORMOCER®-27sc nur unzureichend wiedergegeben werden. Die potentiellen Energien sind nur innerhalb eines Materials vergleichbar.

Für beide hier vorgestellten Materialien wird durch die *constant content*-Modelle die Streuung der Messwerte der Dichte geringer, für ORMOCER®-27sc beträgt der Abstand zwischen dem größten und dem kleinsten Wert nur noch  $0.015 \text{ g cm}^{-3}$ , für ORMOCER®-I  $0.02 \text{ g cm}^{-3}$ . Diese Werte liegen in einer Größenordnung mit der Standardabweichung einer einzelnen Dichtebestimmung, die ca.  $\pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$  beträgt. Das bedeutet, dass bei insgesamt gleicher Verteilung der Siliciumtypen zueinander die unterschiedliche Konstitution der Oligomere keinen auswertbaren Einfluss auf die beobachtete Dichte in Moleküldynamiksimulationen hat. Entsprechend ist die Auswertung der Dichte für die Bestimmung der bevorzugten Oligomere kein geeigneter Parameter. Die geringere Streuung der Messwerte bedeutet, dass die Präzision der Dichteberechnung höher ist, die Richtigkeit ist hingegen nicht verbessert. Dies ist ein Hinweis auf generelle, grundlegendere Probleme der Dichte als Qualitätsparameter für die betrachteten Materialien in der Simulation mit dem COMPASS-Kraftfeld, allerdings nur für den Vergleich mit experimentellen Werten und nicht den Vergleich von verschiedenen Simulationen eines Materials untereinander.

Ein weiterer Vorteil der *constant content*-Modelle ist die Vergleichbarkeit der berechneten potentiellen Energien, da die Zellzusammensetzung und die Konstitution bis zu den 1–4-Wechselwirkungen und damit auch alle auftretenden Potentiale gleich sind. Die Veranschaulichung in Abbildung 4.10 zeigt, dass sich die beteiligten Kraftfeldtypen in 1–4-Wechselwirkungen in der unmittelbaren Umgebung der Siloxanbrücken durch den Übergang einer D–T- zu einer D–D-Verknüpfung nicht ändern.

Für die Modelle von ORMOCER®-27sc zeigt sich eine sehr schmale Energieverteilung der unterschiedlichen Modelle, die vollständige Konstitution der Oligomere – über den 1–4-Bezug hinaus – spielt anscheinend keine große Rolle.

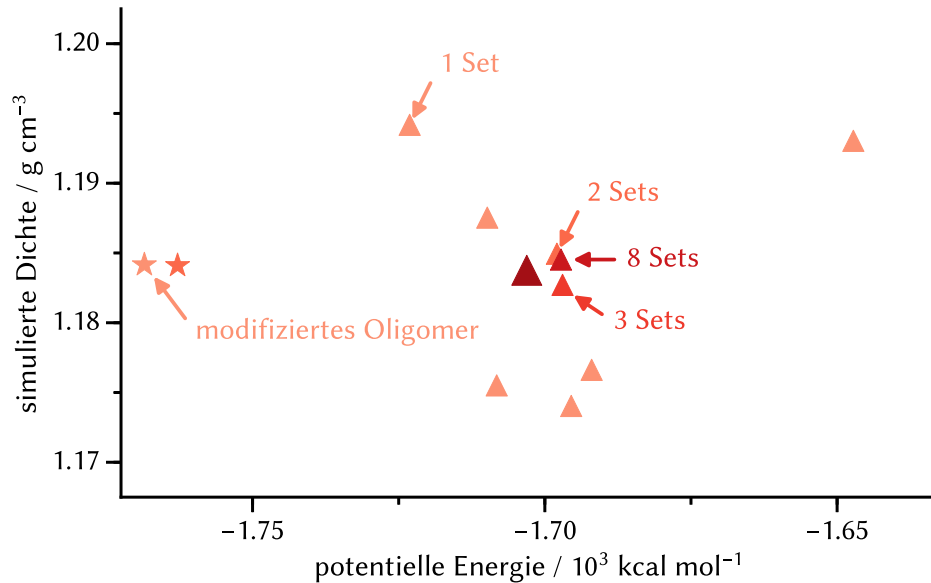
Die energetische Vergleichbarkeit ermöglicht es prinzipiell, Modelle mit höherer



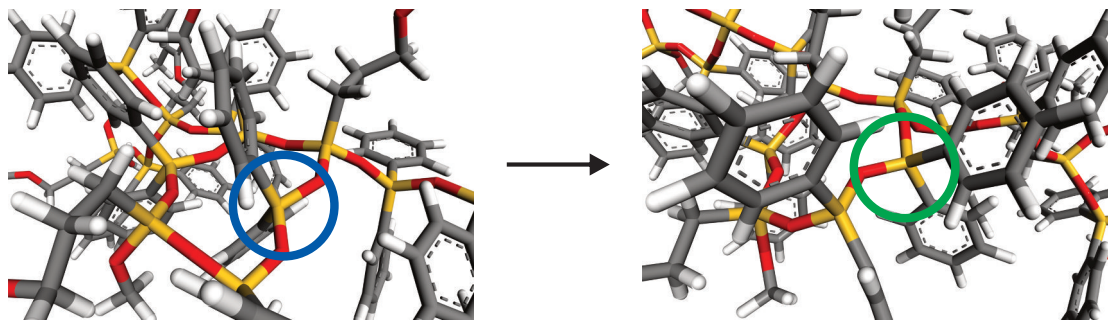
**Abbildung 4.10** Darstellung der Verknüpfung eines D<sup>1</sup>-Siliciumatoms mit einem beliebigen T<sup>n</sup>- oder D<sup>n</sup>-Typ-Siliciumatom und auftretende Kraftfeldtypen im COMPASS-Kraftfeld. Die dargestellte 1–4-Beziehung ist unabhängig vom Typ des zweiten Siliciumatoms.

potentieller Energie von der weiteren Simulation auszuschließen; in Abbildung 4.9 könnten dies für das Material ORMOCER®-I zum Beispiel die beiden Modelle mit Energien von  $-1.7 \cdot 10^3 \text{ kcal mol}^{-1}$  sein. Die höhere potentielle Energie kann dabei von energetisch ungünstigen Oligomeren oder durch eine nicht vollständige Relaxierung der Strukturen hervorgerufen werden. Für die vergleichsweise kurzen Simulationszeiten von 5 ns ist letzteres nicht unwahrscheinlich. Um eine bessere Relaxierung der Modelle zu erreichen, kommen zum Beispiel Sequenzen von Moleküldynamiksimulationen bei hohen Temperaturen und Drücken in Frage [195, 196]; in den Simulationen von ORMOCER®-I brachten die Versuche der Nutzung dieser Ansätze üblicherweise nur kleine Veränderungen der potentiellen Energien im Vergleich zu den standardmäßig durchgeführten Simulationen (5 ns bei 298 K) mit sich. Zielführender für eine entsprechende Überprüfung ist hier die Konstruktion von größeren Simulationszellen mit denselben Oligomeren in einer höheren Anzahl, da sich so auch strukturell bedingte Energiebarrieren innerhalb dieser Zellen eliminieren lassen. Durch eine Normierung auf ein ganzzahliges Vielfaches des kleinsten Simulationssatzes (vgl. Abschnitt 3.1.2) lassen sich die Energien dieser unterschiedlich großen Zellen ebenfalls vergleichen.

Für ORMOCER®-I wurden diese Zellvergrößerungen bei gleichen Oligomeren stichprobenartig durchgeführt, die Ergebnisse für eine dieser Oligomerverteilungen sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Vergrößerung der Zellen dazu führt, dass sowohl für die normierte potentielle Energie als auch für die gemittelte Dichte Werte in der Nähe des Mittelwertes aller Zellen mit dieser Oligomierzusammensetzung ermittelt werden. Die Dichte streut erwartungsgemäß für kleinere Zellen stärker, hier können Abweichungen von etwa  $0.02 \text{ g cm}^{-3}$  beobachtet werden, obwohl es sich um die exakt gleiche Oligomierzusammensetzung handelt. Für die potentielle Energie sind die Abweichungen tatsächlich bis auf einen Ausreißer sehr klein und liegen bei etwa  $\pm 20 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Es ist demnach aus energetischer Sicht nicht entscheidend, wie viele Oligomere in der Zelle vorliegen; die höhere potentielle Energie von in diesem Fall  $-1.7 \cdot 10^3 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist durch die Art der Oligomere zu erklären, nicht deren Anzahl. Die hier verwendete Oligomierzusammensetzung wirkt ungünstiger als andere Verteilungen, die in Abbildung 4.9 bereits aufgeführt waren; entscheidenden Einfluss hat hier jedoch die Startstruktur von nur einem Oligomer in der Simulation: In Abbildung 4.11 sind Simulationen gezeigt, in denen ein Oligomer zwar die gleiche Konstitution, nicht aber die gleiche Konfiguration wie in den übrigen Modellen aufweist (potentielle Energie  $< 1.75 \cdot 10^3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , mit Sternen hervorgehoben). In diesem speziellen Fall wurde die Position der Phenylgruppen an einem D-Typ-Siliciumatom in einer Ringstruktur verändert (Abbildung 4.12). Der auftretende Energieunterschied



**Abbildung 4.11** Gemittelte Dichten und Energien aus Moleküldynamiksimulationen für Simulationen des Harzes von ORMOCER®-I auf Grundlage einer festen Oligomerverteilung. Größere Simulationszellen, durch dunklere Farben dargestellt, führen zu Ergebnissen nah am Mittelwert aller Zellen dieser Zusammensetzung (größtes, dunkelstes Symbol). Wird die Startkonfiguration eines Oligomers verändert und durch eine energetisch günstigere ersetzt, kann sich der Energiegewinn für ein einfaches oder doppeltes Set in der Harzstruktur widerspiegeln (Sterne).



**Abbildung 4.12** Beispielhafter Ausschnitte einer Oligomerstruktur aus den Simulationen von ORMOCER®-I aus Abbildung 4.11. Die zunächst verwendete Oligomerstruktur (*links*) unterscheidet sich von der zweiten Oligomerstruktur (*rechts*) nur durch die Position der Phenylgruppen am markierten Sili- ciumatom. Diese sind zunächst über der Ringebene eines Sechseringes (*blau markiert*), in der zweiten Version außerhalb der Ringebene (*grün markiert*). Das Oligomer links entspricht den mit Dreiecken, das Oligo- mer rechts den mit Sternen markierten Modellen aus Abbildung 4.11.

ist mit etwa  $60 \text{ kcal mol}^{-1}$  dabei so groß, dass diese Oligomerzusammensetzung nun in Energie und berechneter Dichte dem Durchschnitt der übrigen Simulationen von ORMOCER®-I entspricht (vgl. Abbildung 4.9). Dies gilt sowohl für die Zelle mit einem, als auch mit zwei *Sets*. Daraus wird geschlossen, dass Simulationszellen, in denen eine größere Abweichung vom Mittelwert der potentiellen Energie der übrigen Zellen auftritt, auf die Strukturen der Oligomere hin untersucht werden müssen. Werden die Oligomere manuell durch eine Veränderung der Konfiguration und anschließende Energieminimierung in eine energetisch günstigere Startstruktur überführt, zeigen sich für die resultierenden Harze den übrigen Simulationen äquivalente Energie- und Dichtewerte.

Insgesamt bestätigt sich damit die für ORMOCER®-27sc getätigte Aussage, dass die Konstitution der Oligomere keinen erkennbaren Einfluss auf die in Moleküldynamiksimulationen ermittelte potentielle Energie hat, sofern keine unphysikalischen Startstrukturen für die Oligomere verwendet werden. Es kann daher auf Grundlage der Kraftfeldrechnungen keine generelle Aussage über bevorzugte oder nicht bevorzugte Oligomere getätigt werden, außer, dass alle hier untersuchten Modelle aus energetischer Sicht ähnlich wahrscheinlich sind. Dies steht im Gegensatz zu früheren Aussagen zu Simulationen an ORMOCER®-I, in denen scheinbar eine Bevorzugung von bestimmten Oligomerstrukturen erkennbar war [36, 65].

**Zusammenfassung.** Die *constant content*-Modelle liefern wichtige Beiträge für die Simulation von ORMOCER®-Materialien mit klassischen Kraftfeldmethoden. So wird mithilfe dieser Modelle eine Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Simulationen des gleichen Materials hergestellt, die mit den bisher angewendeten Verfahren unmöglich war. Die Simulationen zeigen dabei eine erhöhte Präzision in den berechneten Dichten in Moleküldynamiksimulationen, allerdings bei geringer Genauigkeit für die Modelle von ORMOCER®-27sc. Mithilfe der *constant content*-Modelle wurde am Beispiel von ORMOCER®-I und -27sc gezeigt, dass die Dichte ein ungeeigneter Qualitätsparameter ist, um bestimmte Oligomerverteilungen bezüglich ihrer Plausibilität zu bewerten. Dies wird daran erkannt, dass bei einem konstanten Verhältnis der Siliciumtypen zueinander und damit auch konstanter Zellzusammensetzung unabhängig von der Konstitution der Oligomere keine signifikanten Änderungen in der Dichte beobachtet werden, die auf die Bevorzugung bestimmter Oligomere schließen lassen. Ein Einfluss der Oligomerstruktur auf die ermittelte potentielle Energie konnte nur für ungünstige Startstrukturen der Oligomere gezeigt werden. Ansonsten hat eine Veränderung der Konstitution der Oligomere bei unverändertem Verhältnis der Sili-



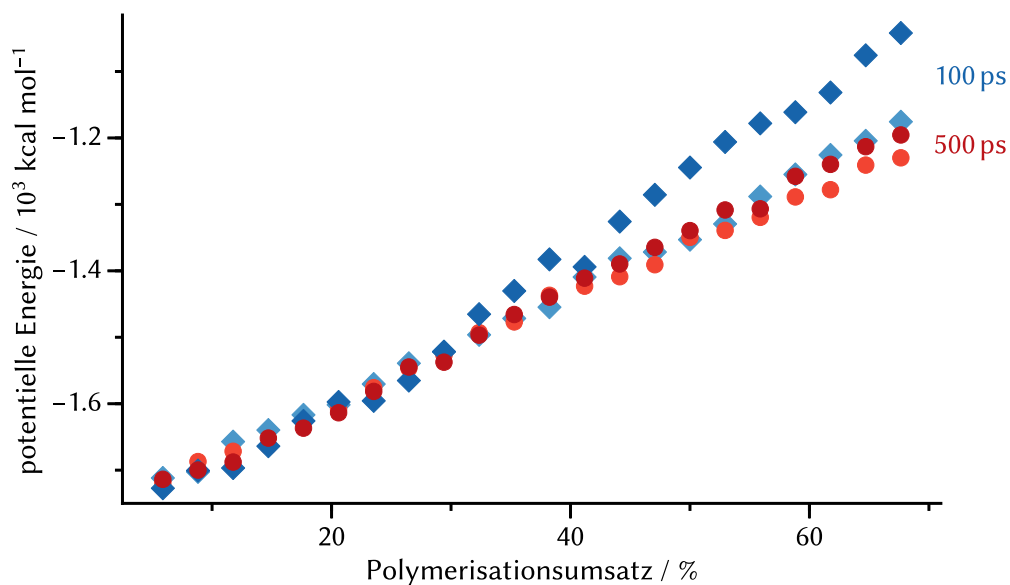
ciumtypen zueinander keinen Einfluss auf die potentielle Energie, alle untersuchten Oligomerzusammensetzungen sind aus energetischer Sicht ähnlich wahrscheinlich.

#### 4.1.4 Modelle der Hybridpolymere

Aus den *constant content*-Modellen der Harze lassen sich mittels des bereits beschriebenen Verfahrens für die Abbildung einer radikalischen Polymerisationsreaktion Polymermodelle erstellen. Der pseudo-reaktive Algorithmus ist dabei darauf ausgelegt, eine sequentielle Reihe von Strukturen mit steigendem Polymerisationsumsatz zu generieren. Da der Polymerisationsgrad für die unterschiedlich großen Oligomere eine eher unhandliche Größe darstellt, wird ausschließlich mit dem Polymerisationsumsatz als Variable gearbeitet. Das bedeutet, dass das Maß der Polymerisation nicht über die erreichte Molmasse, sondern über den Verbrauch an polymerisierbaren Gruppen angegeben wird.

Wie in Abschnitt 3.1.4 ausführlich vorgestellt, basiert die *dynamische Polymerisation* auf einem pseudo-reaktiven Algorithmus, in dem zwischen den einzelnen Polymerisationsschritten, in denen jeweils eine weitere polymerisierbare Gruppe verbraucht wird, Moleküldynamiksimulationen durchgeführt werden. Während dieser Moleküldynamiksimulationen werden die Abstände zwischen dem als Startpunkt gewählten Radikal und allen polymerisierbaren Gruppen in unmittelbarer Umgebung durchgängig ermittelt und nach dem Ablauf der Suchzeit ausgewertet. Eine neue Bindung wird in der Struktur erstellt, in der der kürzeste Abstand zwischen Radikal und polymerisierbarer Gruppe aufgetreten ist.

Für die beiden Materialien ORMOCER®-I und -27sc wurden diese Polymerisationen jeweils bis zum experimentell erreichten Polymerisationsumsatz von 67 % und 35 % mit unterschiedlichen Suchzeiten durchgeführt. Abbildung 4.13 zeigt den Verlauf der mittleren potentiellen Energie für zwei Harzmodelle von ORMOCER®-I, die jeweils mit beiden Suchzeiten polymerisiert wurden. Die mittlere potentielle Energie wurde dabei aus Moleküldynamiksimulationen an abgesättigten Strukturen aus der Polymererzeugung ermittelt, die ausgewerteten Moleküldynamiken hatten eine Länge von jeweils 1 ns. Da in jedem Schritt der Polymerisation nur eine einzige neue Bindung eingefügt wird, kann für jeden Polymerisationsschritt eine ähnliche Änderung in der potentiellen Energie erwartet werden, diese ist unabhängig von der verwendeten Suchzeit. Es zeigt sich für das erste Modell ein glatter Verlauf der Energien für beide Suchzeiten; die erhaltenen Modelle sind hier zwar nicht identisch, energetisch aber sehr ähnlich. Ab einem Umsatz von etwa 55 % ergeben sich bei einer längeren Suchzeit energetisch leicht günstigere Modelle.



**Abbildung 4.13** Verlauf der mittleren potentiellen Energie in der dynamischen Polymerisation von zwei unterschiedlichen *constant content*-Harzmodellen von ORMOCER®-I mit 100 ps (blaue Rhombi) und 500 ps (rote Kreise) Suchzeit. Für das erste Modell (helle Farben) wird mit beiden Suchzeiten ein in der Energie ähnliches Polymer erhalten, die Modelle, die mit längerer Suchzeit erstellt wurden, sind energetisch nur leicht bevorzugt. Für das zweite Modell (dunkle Farben) zeigt sich hingegen ein deutlicher Unterschied, ab einem Umsatz von ca 45 % sind die Modelle aus der Sequenz mit längeren Suchzeiten energetisch günstiger [175].

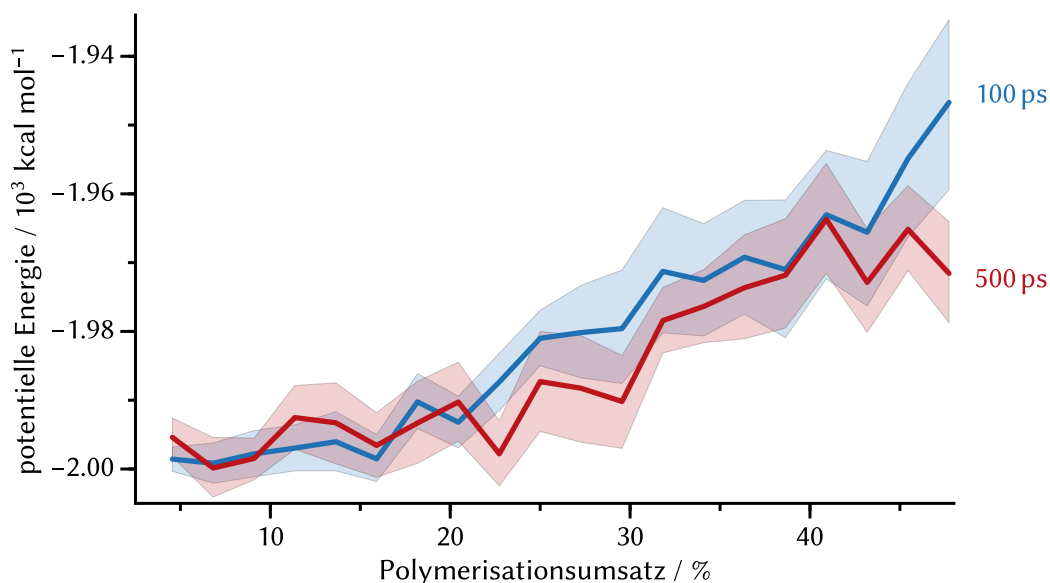
Für das zweite Modell, dessen Polymerisationen in den dunkleren Farben dargestellt sind, zeigt sich im Gegensatz dazu, dass die Methode mit der längeren Suchzeit von 500 ps bereits früher zu einem energetisch deutlich bevorzugtem Produkt führt. Das Polymer, das mit der kürzeren Suchzeit erhalten wird, entspricht dabei nicht einem physikalisch unmöglichen Zustand, wie er in [175] für ein anderes Modell beschrieben wird. Auch wenn die Unterschiede in den Energien die beiden ähnlichen Modelle wie ein Problem der energetischen Equilibrierung aussehen lassen, ist dies tatsächlich nicht der Fall. Es ist unmöglich, das mit einer Suchzeit von 100 ps erstellte Modell auf die Energie des Modells, das mit einer Suchzeit von 500 ps erstellt wurde, zu relaxieren, unabhängig davon, ob ausschließlich längere Moleküldynamiksimulationen oder komplexere Equilibrierungsprotokolle verwendet werden, wie sie beispielsweise von Abbott et al. vorgeschlagen wurden [196]. Dies liegt daran, dass die neuen Bindungen an unterschiedlichen Positionen eingesetzt werden und daher konsequenterweise unterschiedliche Modelle erhalten werden.

Die für ORMOCER®-I erstellten Polymermermodelle weisen Dichten auf, die im Be-

reich des experimentellen Wertes liegen, wie später in Abbildung 4.16 dargestellt wird. Die Dichten der Modelle mit einer Suchzeit von 500 ps liegen sehr nah am experimentellen Wert, die mit einer Suchzeit von 100 ps überschätzen diese leicht. Insgesamt wird demnach eine gute Abbildung des Schrumpfungsprozesses während der Polymerisation erreicht, es ist dabei vorteilhaft längere Suchzeiten zu verwenden. Für geringere Polymerisationsumsätze wird jedoch kein Unterschied in den Polymermodellen beobachtet, sodass für weitergehende Simulationen empfohlen werden kann, die Suchzeit zum Beispiel in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz anzupassen; dadurch kann eine bedeutende Reduktion des Rechenaufwandes erreicht werden. Eine weitere Methode, bei der die Suchzeit gemäß den Abständen von Radikal zu polymerisierbarer Gruppe angepasst wird, wurde von Mirja Duderstaedt entwickelt [175, 194].

Im Gegensatz zu ORMOCER®-I werden für ORMOCER®-27sc experimentell deutlich geringere Polymerisationsumsätze durch UV-Belichtung beobachtet, dabei treten jedoch auch größere Fehlerquellen in der Bestimmung dieses Umsatzes auf [197]. Da es keine publizierten Werte dazu gibt, die Umsatz und gemessene Dichte direkt korreliert abbilden, wird auf die von Fessel verwendeten Werte zurückgegriffen. In seiner Arbeit wird die Dichte von  $1.212 \text{ g cm}^{-3}$  bei einem Polymerisationsumsatz von 35 % erwartet [65]. Es ist jedoch möglich, dass diese Werte den tatsächlichen Umsatz deutlich unterschätzen; auf diesen Aspekt wird später noch einmal eingegangen.

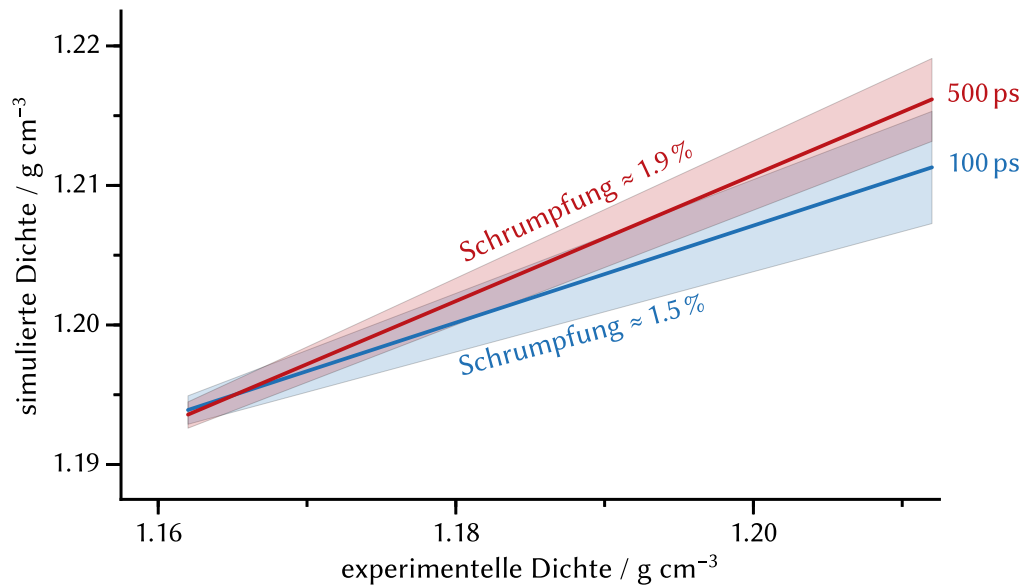
Werden die Polymerisationen, die an *constant content*-Modellen von ORMOCER®-27sc durchgeführt wurden, in ihrer Gesamtheit ausgewertet, werden die in Abbildung 4.14 dargestellten Verläufe für die mittlere potentielle Energie während der Polymerisation erhalten. Fehlerhafte Strukturen, wie sie in diesen Polymerisationen zeitweise auftreten, wurden von der Analyse ausgeschlossen [175]. Auffällig ist dabei im Vergleich zu ORMOCER®-I, dass durch die Polymerisation nur eine äußerst geringfügige Änderung der potentiellen Energie entsteht. Für die beiden verwendeten Suchzeiten können keine allgemein gültigen Aussagen getroffen werden, ob in dem betrachteten Bereich die mittlere potentielle Energie der Polymermodelle von der Suchzeit abhängt. Zwar liegen die Energien bei einer längeren Suchzeit im Mittel etwas niedriger, die Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Modellen sind jedoch vergleichsweise groß. Die bei der Bestimmung eines Energiewertes für ein Polymermodell auftretende Standardabweichung ist mit etwa  $20 - 30 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Vergleich zu den Unterschieden zwischen den Polymermodellen ebenfalls relativ groß. Diese Erkenntnisse entsprechen prinzipiell den Ergebnissen an Modellen von ORMOCER®-I; auch für diese wurde bis zu einem Umsatz von etwa 40 – 50 % zumeist kein von der verwendeten Suchzeit abhängiger, energetischer Unterschied zwischen den Polymermodellen ausgemacht.



**Abbildung 4.14** Durchschnittlicher Energieverlauf in der dynamischen Polymerisation von *constant content*-Harzmodellen von ORMOCER®-27sc mit 100 ps (blau) und 500 ps (rot) Suchzeit. Die durch die Polymerisation entstehenden Energieänderungen sind klein, sodass für die beiden Suchzeiten keine energetischen Unterschiede zwischen den beiden Suchzeiten festgestellt werden können.  $N = 13$ ,  $ci = 0.68$ .

Bei einem Polymerisationsumsatz von 36 % werden, wie in Abbildung 4.15 dargestellt, Schrumpfungen von 1.9 %, respektive 1.5 % für die unterschiedlichen Suchzeiten beobachtet, experimentell beträgt die Schrumpfung hingegen etwa 4 %. Die Ergebnisse der einzelnen Simulationen sind in Abbildung 7.1 gegeben, in der auch der Verlauf der Dichte während der Polymerisationsreaktion abgebildet ist. Es kann zwar insgesamt bestätigt werden, dass die Polymerisation zu einer Dichtezunahme führt, diese ist allerdings im Vergleich zum Experiment deutlich zu schwach ausgeprägt. Da die Überschätzung der Dichte des Harzes von ORMOCER®-27sc vermutlich nicht auf die Styrylgruppen zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 4.1.3), müsste auch für das Polymer eine Überschätzung der Dichte zu beobachten sein, wenn auch vermutlich um einen anderen absoluten Wert. Dies ist jedoch nicht der Fall, bei einem Polymerisationsumsatz von 36 % entspricht die in Moleküldynamikrechnungen ermittelte Dichte für das Polymer *zufällig* dem experimentellen Wert, wie in Abbildung 4.16 deutlich wird. Im Gegensatz dazu werden für ORMOCER®-I die Dichten von Harz und Polymer und damit auch die Schrumpfung gut abgebildet.

Die Interpretation der Ergebnisse der Simulationen von ORMOCER®-27sc muss in diesem Fall auch im Hinblick auf die unsichere Datenlage der experimentellen Ergebnisse

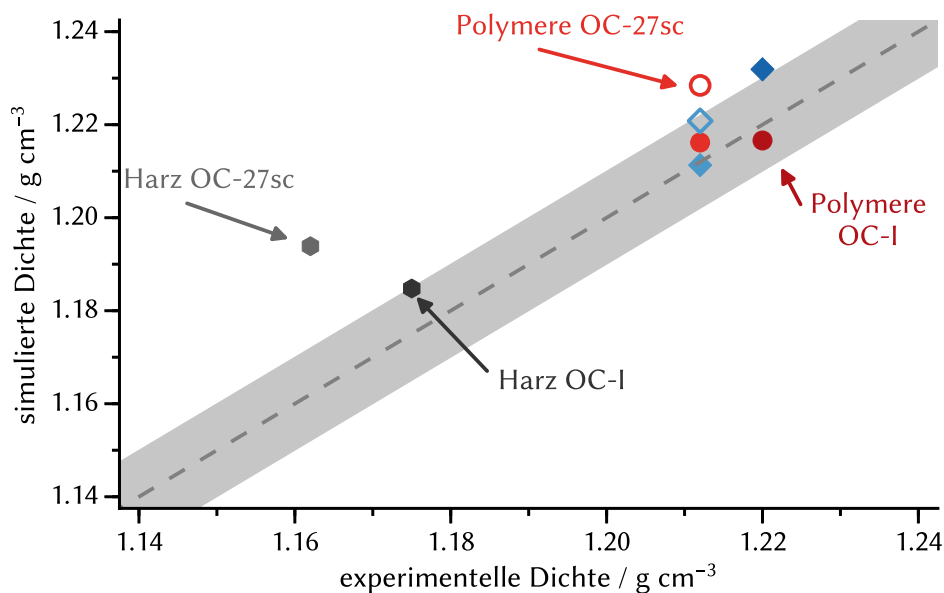


**Abbildung 4.15** Die mittlere Schumpfung von Harz (*links*) zum Polymer (*rechts*) bei 36 % Polymerisationsumsatz unter Verwendung von 100 ps oder 500 ps Suchzeit beträgt für ORMOCER®-27sc 1.5 %, beziehungsweise 1.9 %, experimentell werden etwa 4 % beobachtet.  $N = 13$ ,  $ci = 0.68$ .

erfolgen. So reichen die gemessenen Polymerisationsumsätze je nach Initiatoranteil und Belichtungszeit auch für thermisch endgehärtete Proben von 36 % bis 74 %, die Fehler betragen dabei bis zu  $\pm 10$  % [197]. Die Simulationen zeigen, dass bei einem Umsatz von 35 %, der bislang als Grundlage für Polymersimulationen von ORMOCER®-27sc genutzt wurde [65], nur eine Schumpfung von etwa 2 % beobachtet wird. Bei einem Umsatz von 48 % werden bei einer Suchzeit von 500 ps Polymermodelle mit einer Dichte von durchschnittlich  $1.23 \text{ g cm}^{-1}$  erhalten, dies entspricht einer Schumpfung von knapp 3 %. In erster Näherung kann die experimentelle Schumpfung von gut 4 % erst für deutlich höhere Umsätze von etwa 65 – 75 % erwartet werden. Hier sind weitere Experimente nötig, um direkt für Formkörper mit unterschiedlichem Polymerisationsumsatz die jeweiligen Dichten zu bestimmen, da jeder weitere Vergleich zwischen Simulation und Experiment ansonsten hinfällig ist. Mit diesen Daten kann zusätzlich der Vergleich erfolgen, ob die Überschätzung der Dichte bei steigendem Polymerisationsumsatz abnimmt; in diesem Fall würde tatsächlich eine geringere Schumpfung für das Material in den Simulationen gefunden werden.

Für beide Materialien ist die dynamische Generierung von Polymermodellen mit der entwickelten Methode prinzipiell möglich, obwohl der Anteil an polymerisierbaren Gruppen in den Materialien vergleichsweise gering ist. Damit wird die Grundlage für weitere Simulationen von anorganisch-organischen Hybridpolymeren gelegt, wie es die

#### 4 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.16** Vergleich der simulierten und experimentell bestimmten Dichten für Harz- und Polymermodelle von ORMOCER<sup>®</sup>-27sc ( $U = 36\%$ , helle Farben) und ORMOCER<sup>®</sup>-I ( $U = 68\%$ , dunkle Farben). Für ORMOCER<sup>®</sup>-27sc sind zusätzlich Polymermodelle mit höherem Umsatz angegeben ( $U = 48\%$ , nicht ausgefüllte Symbole). Die Polymere wurden mit einer Suchzeit von 100 ps (blau) oder 500 ps (rot) erstellt. Die graue gestrichelte Linie steht für eine perfekte Übereinstimmung von Modell und Experiment, der graue Bereich gibt eine Abschätzung des statistischen Fehlers, basierend auf dem Fehler einer einzelnen Dichtebestimmung von  $\pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$  an.

ORMOCER<sup>®</sup>-Materialien sind. In der hier durchgeführten Simulationsgröße haben die Arbeiten nur einen explorativen Charakter, da nur eine Polymerkette pro Simulationszelle erstellt wird. Dies ermöglicht zwar eine erste Abschätzung der Dichten, Energien und des Schrumpfungsverhaltens, die entstehenden Zellen sind jedoch im Hinblick auf mechanische Eigenschaften mehr oder weniger anisotrop. In dieser Größe sind die Simulationen daher ausschließlich geeignet, Oligomere auszuwählen, die das Verhalten des Polymers in diesen grundlegenden Eigenschaften abbilden können. Wenn genügend Rechenkapazität zur Verfügung steht, kann diese Auswahl später dafür verwendet werden, die Größe des Modells zu erweitern, um zum einen mehrere Polymerketten in der Simulationszelle zu ermöglichen, ohne deren Länge einzuschränken, und zum anderen die Berechnung von mechanischen Eigenschaften zu erlauben.

**Zusammenfassung.** Die neu entwickelte Methode zur dynamischen Generierung von Polymerstrukturen aus beliebigen Startmodellen mit einem geringem Anteil an polymerisierbaren Gruppen konnte erfolgreich auf die *constant content*-Modelle der

ORMOCER®-Harze von ORMOCER®-I und -27sc angewendet werden. Die strikte Vorgabe einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung ermöglicht dabei den energetischen Vergleich der Polymermodelle untereinander auch dann, wenn diese von unterschiedlichen Harzmodellen ausgehend erstellt wurden. Dieser energetische Vergleich zeigt am Beispiel von ORMOCER®-I, dass eine längere Suchzeit insbesondere bei steigendem Polymerisationsumsatz zu energetisch günstigeren Modellen führen kann; für die Auswertung ist es dabei vorteilhaft, dass bei einer Polymerisation zwischen zwei Methacrylatgruppen die mittlere potentielle Energie merklich ansteigt. Für ORMOCER®-27sc kann ein ähnliches Verhalten nicht beobachtet werden, da die Polymerisation zwischen zwei Styrylgruppen in den verwendeten Modellen mit dem COMPASS-Kraftfeld nur zu einer äußerst geringen Energieänderung führt. Für dieses Material sind bei Polymerisationsumsätzen von bis zu 50 % die erhaltenen Modelle mit kurzer und langer Suchzeit energetisch äquivalent, auch in den berechneten Dichten sind diese Modelle nicht zu unterscheiden.

Insgesamt gelingt die Abbildung der experimentell beobachteten Schrumpfung für ORMOCER®-I gut, für ORMOCER®-27sc hingegen nur eingeschränkt. Zwar kann auch hier eine Schrumpfung der Harzstruktur während der Polymerisation beobachtet werden und die Dichten der Polymerstrukturen stimmen bei einem Umsatz von 36 % der Styrylgruppen mit den experimentellen Werten zufällig gut überein, dies ist jedoch aufgrund der überschätzten Dichte der entsprechenden Harzmodelle kein valider Nachweis eines guten Modells. Es ist denkbar, dass der in der Simulation verwendete Polymerisationsumsatz zu gering gewählt ist. Für eine Überprüfung sind zunächst weitere experimentelle Daten notwendig, bei denen die Dichte und der Polymerisationsumsatz jeweils an der gleichen Probe bestimmt wurden.

Aufgrund der Größe der Simulationszellen wurde immer nur eine Polymerkette durch die entwickelte dynamische Polymerisation erstellt, um Abschätzungen über das generelle Schrumpfungsverhalten tätigen zu können. Für die Berechnung von mechanischen Eigenschaften eignen sich diese Modelle nicht, weil das Vorliegen von nur einer vergleichsweise kurzen Polymerkette zwangsläufig zu einer Anisotropie der mechanischen Eigenschaften führt. Stattdessen werden die Modelle in der hier vorgestellten Größenordnung genutzt, um eine sinnvolle Auswahl an Oligomeren für solche Simulationen zu ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit waren die zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten jedoch nicht ausreichend für eine weitere deutliche Vergrößerung der Modelle.

### 4.1.5 Einordnung der Ergebnisse mit klassischen Kraftfeldmethoden

Bereits vor dieser Arbeit wurden von Fessel erste Simulationen von ORMOCER®-Materialien mit klassischen Kraftfeldmethoden durchgeführt und veröffentlicht [36, 65]. Auf Grundlage seiner Arbeiten wurden erste moderate Anpassungen und Erweiterungen vorgenommen, die an Simulationen von ORMOCER®-27sc vorgestellt wurden [31]. Unter anderem wurden die Simulationszeiten für eine bessere Equilibrierung deutlich verlängert sowie erste Validierungsrechnungen der Moleküldynamiksimulationen durchgeführt.

Die erneute, vollständige Simulation der von Fessel untersuchten Materialien kann nur gerechtfertigt werden, wenn deutliche Verbesserungen der Methodik und der Ergebnisse zu erwarten sind; diese wurden erreicht und in dieser Arbeit dargestellt. Im Detail ergeben sich durch die in dieser Arbeit präsentierten Methoden völlig neue Möglichkeiten für die Simulation von ORMOCER®-Materialien mit Kraftfeldmethoden. In diesem Abschnitt wird daher eine deutliche Abgrenzung dieser neuen Arbeitsschritte zu bisherigen Methoden aufgezeigt, eine Übersicht ist in Tabelle 4.2 gegeben.

Auf die Vorstellung von Validierungsrechnungen zu Strukturabbildung wurde im Zuge dieser Arbeit verzichtet. In der Literatur finden sich bereits ausreichende Belege, dass

**Tabelle 4.2** Vergleich verschiedener Simulationsansätze für ORMOCER®-Materialien. Die Literatur umfasst Arbeiten von Fessel et al. [36], Fessel [65, 198], Burmeister et al. [31] und Asche [48, 199].

Phase		Literatur	Diese Arbeit
Validierung	Strukturen	ja	nein
	MD-Simulationen	ja*	an PDMS
	Phasenübergänge	nein	ja
Harz	Vergleichbarkeit der Dichten	eingeschränkt <sup>§</sup>	ja
	Vergleichbarkeit der Energien	nein	ja
	Korrelation mit <sup>29</sup> Si-NMR-Daten	nur OC-Dim01	ja
Polymer	Automatisierte Polymerisation	nein	ja
	Abbildung von Polymerstrukturen	rudimentär <sup>†</sup>	ja <sup>‡</sup>

\* Vergleiche von simulierten und experimentellen Dichten an bekannten molekularen Strukturen in [31].

§ Die stark unterschiedliche Größe der Simulationszellen führt zu Größeneffekten in der Dichtebestimmung [31].

† Die Länge des C—C-Backbone beträgt 4 Atome.

‡ Die erreichte Länge des C—C-Backbone beträgt abhängig von der Modellgröße des Harzes etwa 40 Atome.



das COMPASS-Kraftfeld die Strukturen von Silanen, Siloxanen und vielen organischen Komponenten gut abbilden kann. Die generelle Eignung des COMPASS-Kraftfeldes zur Berechnung von Dichten in Moleküldynamiksimulationen wurde ebenfalls bereits demonstriert, dabei zeigten sich bereits mögliche Schwierigkeiten für die Simulation der Precursorverbindung pSTMS von ORMOCER®-27sc [31, 175]. In dieser Arbeit vorgestellt wurde hingegen die Nutzung von Moleküldynamiksimulationen bei unterschiedlichen Temperaturen, um Glas- und Schmelzpunkte von Kondensationsprodukten der ORMOCER®-Materialien bestimmen zu können, diese Ergebnisse sind analog in [49] zu finden. Die Reproduktion der experimentellen Werte gelingt sehr gut. Dies eröffnet eventuell zu einem späteren Zeitpunkt eine weitere Möglichkeit zur Validierung der ORMOCER®-Harzmodelle. Für ORMOCER®-I und -27sc waren zum Zeitpunkt der Arbeit die Glaspunkte der Harzmodelle jedoch experimentell nicht bestimmt, sodass auf eine Berechnung der Glaspunkte verzichtet wurde. Qualitativ wurde an Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher Kettenlänge gezeigt, dass der Anstieg der Dichte bei Verlängerung der anorganischen Polymerketten abgebildet werden kann (vgl. Abbildung 4.4).

Die Erstellung der Harzmodelle wurde vollständig neu gestaltet. In bisherigen Arbeiten wurde immer die Zahl der Oligomere pro Simulationszelle konstant bei vier gehalten, diese Oligomere konnten aber eine unterschiedliche Größe aufweisen. Damit ergab sich für die Simulationszellen ein variabler Zellinhalt, ausschließlich das Verhältnis der Precursorverbindungen untereinander entsprach zumeist den experimentellen Werten. Aus der Literatur geht bereits hervor, dass unterschiedlich große Simulationszellen zu unterschiedlichen Dichten für eine exakt gleiche Oligomerzusammensetzung führen können [31]. Am Beispiel des Materials ORMOCER®-I konnte in dieser Arbeit in ähnlicher Form gezeigt werden, dass eine Vergrößerung der Simulationszellen zu einer Verbesserung der Präzision der Dichtevorhersage führt (vgl. Abbildung 4.13). Der Vergleich der Dichten von Einzelzellen unterschiedlicher Größe erscheint daher rückblickend ungeeignet, um eine Aussage über bevorzugte Kondensationsprodukte im ORMOCER®-Harz zu treffen. Eine der Kernaussagen der Arbeiten von Fessel [36, 65], die Bevorzugung des cyclischen Viererring-Oligomers Octaphenylcyclotetrasiloxan als eines der Oligomere, gründet sich auf berechnete Dichtewerte verschiedener Simulationszellen in Moleküldynamiksimulationen. In diesen entsprach das Verhältnis von DPD- zu MEMO-Precursormolekülen jedoch nicht mehr dem experimentellen Wert von 1:1<sup>6</sup>, sodass diese Aussage auf einer rein zufälligen Übereinstimmung von simulierten und experimentell bestimmten Dichten zweier in der Zusammensetzung

---

<sup>6</sup>Das Verhältnis von MEMO- zu DPD-Einheiten lag in diesen Simulationen zwischen 0.6:1 und 0.9:1, weicht also um mindestens 10 % vom experimentellen Wert ab. [36, 65].

unterschiedlicher Systeme basiert. Mit den in dieser Arbeit verwendeten *constant content*-Modellen für die ORMOCER®-Harze sind hingegen keine Abweichungen in der Zusammensetzung der Zelle möglich, sodass diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann. Bei einer festen Atomanzahl wird zudem eine präzise Bestimmung der Dichten durch Moleküldynamiksimulationen möglich; es treten keine Größeneffekte auf.

Der wichtigste Unterschied zwischen den beiden Modellarten ist jedoch die Grundlage, auf der die Oligomere für eine Harzzelle erstellt werden. In den Arbeiten von Sebastian Fessel wurde eine möglichst breite Oligomerdatenbank aufgebaut, in der jedes Oligomer das Verhältnis von D- zu T-Typ-Siliciumatomen abbilden sollte. Die Kombination dieser Oligomere mit dem Octaphenylcyclotetrasiloxan, das aus vier D-Typ-Precursorverbindungen aufgebaut ist, führte letztendlich zu den Simulationszellen, in denen das Verhältnis von D- zu T-Typ-Siliciumatomen nicht mehr 1:1 betrug [36, 65]. Da keine  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten in der Modellbildung berücksichtigt wurden, variierten auch die unterschiedlichen Kondensationsgrade der Precursor zwischen den Modellen. Dies hatte zur Folge, dass keines der erstellten Modelle das experimentell beobachtete Verhältnis der Siliciumtypen untereinander wiedergeben konnte. Im Gegensatz dazu basieren die *constant content*-Modelle direkt auf den experimentellen Ergebnissen von  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen: Aus den integrierten Signalintensitäten wird ein Verhältnis der Siliciumtypen berechnet, das als *Set* bezeichnet wird. Ganzzahlige Vielfache dieses Sets werden anschließend als Grundlage für alle Simulationen eines Materials verwendet (vgl. Abbildung 3.1). Damit werden zwei Ziele erreicht: Erstens sind die Simulationszellen in ihrer Größe vergleichbar, der Fehler in der Dichtebestimmung ist also wie bereits angeführt nicht mehr von der Größe der Simulationszelle abhängig. Zweitens sind die potentiellen Energien aller Simulationen vergleichbar, da in jeder Simulationszelle die gleichen Potentiale verwendet werden (vgl. Abbildung 4.10).

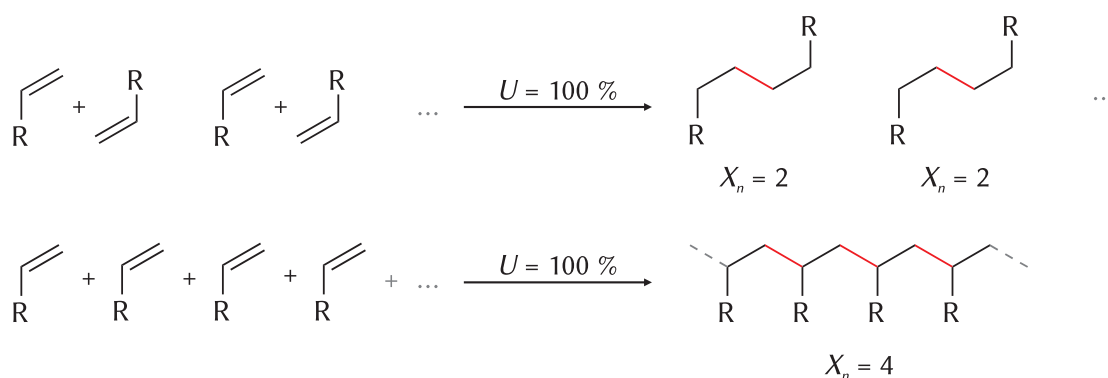
Für die *constant content*-Modelle wurde gezeigt, dass die Art der Oligomere bei einem festen Verhältnis der Siliciumtypen keinen messbaren Einfluss auf die Dichte oder die potentielle Energie hat, sofern nicht energetisch ungünstige Konformere in der Modellbildung eingesetzt werden (vgl. Abbildung 4.11). Es wird deutlich, dass alle Oligomerzusammensetzungen sehr ähnliche Dichten und Energien zeigen; auf Grundlage dieser Daten kann keine Bevorzugung bestimmter Oligomerstrukturen begründet werden. Die berechneten Dichten für die Harzmodelle von ORMOCER®-I entsprechen in etwa dem experimentellen Wert, für ORMOCER®-27sc wird die Dichte hingegen deutlich überschätzt. Es wird vermutet, dass die Überschätzung der Dichte von ORMOCER®-27sc in der Parametrisierung des Kraftfeldes begründet ist; ein Hinweis darauf ist die Überschätzung der Dichte auch in Modellen des reinen Precursors pSTMS

sowie des strukturell ähnlichen Trimethylorthobenzoat [31].

Für die Polymermodelle wurden ebenfalls entscheidende Änderungen im Simulationsverfahren erarbeitet: Statt der in der Literatur bevorzugten Methode der einfachen Polymerisation in Form einer Verknüpfung von jeweils zwei polymerisierbaren Gruppen wird in der dynamischen Polymerisation durch einen pseudo-reaktiven Algorithmus eine Polymerkette gebildet, die in jedem Polymerisationsschritt um eine Wiederholeinheit verlängert wird. Anschaulich kann dies Abbildung 4.17 entnommen werden. Durch diese Methode wird überhaupt erst die Bildung von polymeren Strukturen möglich, zusätzlich muss die gesamte Zelle nur um zwei zusätzliche Wasserstoffatome pro Polymerkette ergänzt werden und nicht um ein Wasserstoffatom pro umgesetzter polymerisierbarer Gruppe.

Wird die einfache Polymerisation auf die *constant content*-Harzmodelle von ORMOCER®-I angewendet und die Zelle ausreichend equilibriert, wird fast keine Schrumpfung des Materials beobachtet [175]. Diese Methode ist also ungeeignet, um simple Zusammenhänge zwischen Polymerisationsumsatz und Schrumpfung des Materials abbilden zu können. Im Gegensatz dazu zeigen die mittels dynamischer Polymerisation erstellten Modelle eine vom Umsatz der Polymerisation abhängige Dichtezunahme. Für ORMOCER®-I entspricht diese den experimentellen Beobachtungen, für ORMOCER®-27sc hingegen ist diese zu niedrig. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass der experimentelle Polymerisationsumsatz zu niedrig angesetzt ist (vgl. Erläuterung in Abschnitt 4.1.4).

In der dynamischen Polymerisation wurden unterschiedliche Suchzeiten verwendet, also unterschiedlich lange Moleküldynamiken zwischen den einzelnen Polymerisationsschritten. In diesen Moleküldynamiken wird jeweils der Abstand vom Radikal,



**Abbildung 4.17** Modellhafte Darstellung der mit der alten (*oben*) und neuen (*unten*) Methode erstellten Polymermodelle. Bei gleichem Umsatz von polymerisierbaren Gruppen  $U$  unterscheiden sich die Anzahl der gebildeten Bindungen (*rot*) und der erreichte Polymerisationsgrades  $X_n$ .

also dem aktuellen Kettenende, zu allen verfügbaren polymerisierbaren Gruppen überwacht. Nach der Dynamik wird beim kürzesten Abstand eine Bindung eingefügt und das Radikal auf das übernächste Kohlenstoffatom transferiert. Bei höheren Polymerisationsumsätzen kann es vorteilhaft sein, längere Suchzeiten zu verwenden: An ORMOCER®-I wurde gezeigt, dass mit längeren Suchzeiten energetisch günstigere Modelle erhalten werden können, die eine bessere Vorhersage der Dichte ermöglichen (vgl. Abbildung 4.16).

Insgesamt adressieren die hier vorgestellten Methodiken erfolgreich zwei Kernaspekte der Simulation von anorganisch-organischen Hybridpolymeren wie den ORMOCER®-Materialien: Erstens die Erstellung von vergleichbaren Simulationszellen für Harz und Polymer, zweitens die Abbildung echter Polymerstrukturen durch die organische Vernetzung. Die Größe der in dieser Arbeit vorgestellten Simulationszellen eignet sich grundsätzlich für die Validierung der Methoden der *constant content*-Modelle und der *dynamischen Polymerisation*. Bei der Verfügbarkeit von ausreichenden Rechenkapazitäten können mit diesen Methoden Polymermodelle erstellt werden, die sich auch zur Berechnung von mechanischen Eigenschaften eignen; zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit war das am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover jedoch nicht der Fall.

Auf Grundlage der vorgestellten Methoden können sowohl pseudo-Algorithmen zur dynamischen Erstellung von Oligomerstrukturen entwickelt, als auch Optimierungen der dynamischen Polymerisation durchgeführt werden; letzteres beispielsweise durch die Einführung einer dynamischen Anpassung der Suchzeit [175, 194].

## 4.2 Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern

In den Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern (im Folgenden auch *reaktive Kraftfeldsimulationen*) wurde im Gegensatz zu den klassischen Simulationen nur der erste Schritt in der Synthese der ORMOCER®-Materialien untersucht. Die erstmalige Anwendung von reaktiven Kraftfeldsimulationen für die Polykondensation von ORMOCER®-Materialien soll dabei zunächst einen allgemeinen Einblick in die Simulation der beteiligten Reaktionen ermöglichen und im ersten Ansatz zum grundsätzlichen Verständnis der Reaktionen beitragen.

Die folgenden Abschnitte führen zunächst die Ergebnisse für die einzelnen Materialien auf, die an gleicher Stelle ausführlich diskutiert werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden zusätzlich untereinander und, soweit es möglich ist, mit experimentellen Daten verglichen. Die Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2 enthalten dabei die Ergebnisse der Materialien ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-I, die aus jeweils zwei unterschiedlichen Precursorverbindungen aufgebaut werden. Es handelt sich dabei um die ersten Simulationen, in denen mit reaktiven Kraftfeldern die Polykondensation von ORMOCER®-Materialien beschrieben wird. In Abschnitt 4.2.3 werden die erhaltenen Ergebnisse für diese beiden Materialien untereinander verglichen. Auswertungen der vorangegangenen Simulationen im Hinblick auf die Kinetik und Temperaturabhängigkeit der Reaktionen sind in 4.2.4 durchgeführt.

Abschnitt 4.2.5 enthält die Ergebnisse zum Material ORMOCER®-Dim01, das aus nur einer Precursorverbindung synthetisiert wird und damit eine Sonderstellung in den Simulationen einnimmt. Durch die spezielle Wahl eines M-Typ Precursors können zudem nur Dimere in der Kondensation gebildet werden.

Der Einfluss der gewählten Bindungsordnung auf die Auswertung wird in Abschnitt 4.2.6 dargestellt. Dabei wird herausgearbeitet, inwieweit die Bindungsordnung, ab der eine Bindung als echte kovalente Bindung gewertet wird, einen Einfluss auf die zuvor präsentierten Ergebnisse hat. Zugleich wird gezeigt, warum die in dieser Arbeit verwendete Bindungsordnung von 0.5 für die gezeigten Simulationen gewählt wurde.

Insgesamt gibt dieses Unterkapitel einen Einblick in die Polykondensationsreaktionen in der Synthese von ORMOCER®-Materialien unter der Verwendung von reaktiven Kraftfeldern in Moleküldynamik-Simulationen. Dabei soll ein verbessertes Verständnis dieser Simulationen erreicht werden. Es bildet zum einen die Grundlage für weitere Simulationen ähnlicher Materialien, die ebenfalls mit dem verwendeten Kraftfeld durchgeführt werden können, zum anderen für die benötigten Auswertungs- und Analysemethoden, die in dieser Arbeit vornehmlich entwickelt wurden.

### 4.2.1 Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc

Das Material ORMOCER®-27sc wird aus den Precursormolekülen Diphenylsilandiol (DPD) und *para*-Styryltrimethoxysilan (pSTMS) synthetisiert (vgl. Abbildung 2.3); die Reaktion kann ohne Zugabe von zusätzlichem Wasser durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu werden in den Simulationen zusätzliche Wassermoleküle in den Simulationszellen verwendet. Dieser Ansatz entspringt der Überlegung, dass im Experiment durch die Kondensation von Silanolen ebenfalls Wasser entsteht (analog zum der Reaktion von ORMOCER®-I, [47]), welches homogen in dem Reaktionsgefäß verteilt vorliegt. In der Simulation entsteht dieses Wasser jedoch jeweils lokal; aufgrund der erhöhten Simulationstemperatur könnte es sofort mit dem nächstgelegenen Siliciumatom reagieren. An simpleren Alkoxysilanen zeigen Simulationen mit ab initio Methoden oder auch experimentelle Untersuchungen bei gemäßigten Temperaturen nahe der Raumtemperatur Aktivierungsenergien von 5 – 15 kcal mol<sup>-1</sup>; diese sorgen dafür, dass der direkte Angriff an das nächste Siliciumatom zwar möglich, aber energetisch behindert ist [184, 200]. Um ein Modell zu erzeugen, das eine homogene Verteilung des Wassers in der Simulationszelle ermöglicht, werden die zusätzlichen Wassermoleküle hinzugegeben. Dabei wurde die Anzahl dieser Wassermoleküle mit der Anzahl der Alkoxysilangruppen im Grundmodell gleichgesetzt. Dies soll ermöglichen, dass die Hydrolyse eines Alkoxysilans an jeder Position der Simulationszelle gleich wahrscheinlich und damit nicht von einer in unmittelbarer Nähe ablaufenden Kondensation zweier Silanole abhängig ist. Eine Abschätzung des Einflusses der Anzahl zusätzlicher Wassermoleküle erfolgt später am einfacheren System ORMOCER®-Dim01 in Abschnitt 4.2.5 auf Seite 218.

Eine Auswertung des <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrums (vgl. Tabelle 3.1) zeigt zusätzlich, dass die Kondensation der Alkoxysilangruppen in einem höheren Maße abläuft, als es aus der Kondensation der Silanolgruppen zu erwarten wäre; es werden insgesamt sogar mehr Alkoxysilangruppen umgesetzt, als Silanolgruppen verfügbar sind. Unabhängig davon, ob ausschließlich Alkoholkondensationsreaktionen oder Kondensationsreaktionen unter Silanolen und anschließende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ablaufen (vgl. Abbildung 4.19), beträgt das maximale Verhältnis von Siloxansauerstoffatomen an D- und T-Typ-Siliciumatomen exakt 1:1. Dieses Verhältnis kann nur zugunsten von mehr Siloxansauerstoffatomen an D-Typ-Siliciumatomen verschoben werden, wenn zum Beispiel die Reaktion nicht vollständig abläuft und Silanolgruppen oder Wassermoleküle zurückbleiben. Die erhöhte Kondensation am T-Typ-Precursor ist daher nur durch zusätzliche Wassermoleküle in der Synthese oder das Vorliegen partiell hydrolysierter Alkoxysilanprecursor erklärbar. Deren Anzahl lässt sich jedoch

nicht exakt bestimmen, da beispielsweise eine Differenzierung der D<sup>1</sup>-, T<sup>1</sup>- und T<sup>2</sup>-Signale im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum nach Alkoxysilan- oder Silanolrest aufgrund der vielen Signalüberlagerungen nicht möglich ist.

Insgesamt stellen die hier durchgeführten Simulationen unter der Zugabe von zusätzlichen Wassermolekülen im Verhältnis von 1:1 zu den Alkoxysilangruppen daher einen Kompromiss dar, der zum einen die Simulation der Reaktion unter homogener Verteilung des entstehenden Wassers ermöglichen soll und gleichzeitig dafür sorgt, dass der experimentell beobachtete Reaktionsumsatz zumindest theoretisch erreicht werden kann.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass es sich bei den verwendeten Zellzusammensetzungen um ein *Modell der experimentellen Bedingungen* handelt; dies darf nicht mit den tatsächlichen Reaktionsbedingungen verwechselt werden. Eine exakte Wiedergabe dieser ist aufgrund der vorgenannten Einschränkungen nicht möglich und bei der gewählten Simulationstemperatur wie erwähnt nicht sinnvoll. Dennoch wird, um eine Vergleichbarkeit zwischen den Simulationen zu ermöglichen, die Anzahl der Wassermoleküle auch bei einem Wechsel der funktionellen Gruppen beibehalten, auch wenn daraus ein anderes Verhältnis zwischen Wasser und Alkoxysilangruppen entsteht. Konstant bleibt dabei hingegen das Verhältnis von Wassermolekülen zur Anzahl der Precursorverbindungen mit 1.5 : 1. So soll sichergestellt werden, dass die Viskositäten der verschiedenen Simulationenzellen möglichst vergleichbar bleiben und die Bildung eines Übergangszustandes aus einem Precursormolekül mit einem angelagerten Wassermolekül in allen Simulationen aufgrund des gleichen Verhältnisses von Wasser- zu Precursormolekülen ähnlich wahrscheinlich ist.

### **Simulationen mit 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen**

Die kleinsten Simulationenzellen für die Simulation der Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen in der Synthese von ORMOCER®-27sc enthalten jeweils 50 Precursormoleküle DPD und pSTMS sowie 150 Wassermoleküle. Die Auswertungen dieser Simulationen dienen an dieser Stelle auch als exemplarisches Beispiel, an dem die verschiedenen Auswertemethoden anschaulich nachvollzogen werden können (siehe Abschnitt 3.2.2). Die gewählte Bindungsordnung für die Auswertung beträgt 0.5,

**Sauerstoffspezies.** Die Analyse der Sauerstoffspezies für die Simulation von ORMOCER®-27sc zeigt, dass die Sauerstoffatome vorrangig mit zwei Bindungspartnern vorliegen. In Abbildung 4.18 ist der zeitliche Verlauf der Anzahl der Sauerstoffatome für die fünf am häufigsten auftretenden und damit wichtigsten Spezies gegeben. Dies

sind zum einen Wasser und Alkoxysilan- und Silanolgruppen, die bereits in der Ausgangsstruktur vorliegen, sowie zum anderen Siloxansauerstoffatome und Alkohole, die ausschließlich als Produkte der Reaktion auftreten.

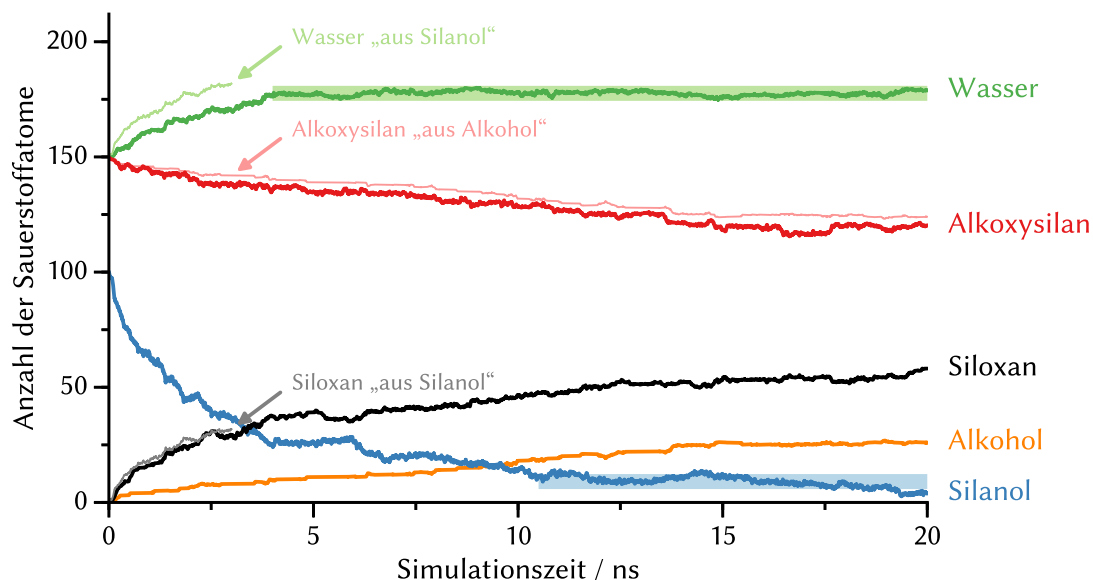
Am Ausgangspunkt der Kurven kann zunächst bestätigt werden, dass für die Ausgangsstruktur die Bindungen innerhalb der Precursormoleküle korrekt berechnet werden und alle Wassermoleküle einzeln vorliegen. Durch die vorhergehende Energieminimierung wurde also die Bindungssituation innerhalb der Struktur nicht verändert. Anhand dieser Information kann bereits bestätigt werden, dass die gewählte Art der Bestimmung der chemischen Spezies einen brauchbaren Ansatz darstellt. In Abschnitt 4.2.6 wird in diesem Zusammenhang der Einfluss des gewählten Grenzwertes der Bindungsordnung eingehend erläutert.

Innerhalb der ersten 3 ns wird zunächst eine schnelle Reaktion der Silanolgruppen des DPD zu Siloxanen beobachtet. Dies ist erkennbar durch einen Rückgang der Anzahl der Silanolgruppen um etwa 75 % bei gleichzeitig steigender Anzahl von Wasser- und Siloxansauerstoffatomen. Im direkten Vergleich ist in den ersten 3 ns der theoretisch ermittelte Verlauf der Siloxangruppen dargestellt, der sich aus der reinen Kondensation von zwei Silanolen zu einer Siloxan- und einer Wasserspezies gemäß der in Abbildung 4.19 dargestellten Reaktion ergeben würde. Da im weiteren Verlauf die Hydrolyse der Alkoxysilangruppen weitere Silanole erzeugt, kann diese Auswertung nur zu Beginn der Simulation ohne größere Fehler erfolgen.

In analoger Form ist auch die aus der Kondensation zweier Silanole theoretisch erwartbare Anzahl der Wassermoleküle angegeben. Hier zeigt sich, dass die tatsächliche Anzahl an Wassermolekülen darunter liegt. Dies bedeutet entweder, dass das gebildete Wasser für die Hydrolyse von Alkoxysilangruppen verbraucht wird, oder statt der Kondensation zweier Silanole eine Alkoholkondensation unter Beteiligung von Alkoxysilanen abläuft. Die Gesamtzahl der Wassermoleküle liegt jedoch immer über dem Anfangswert von 150; es wird also weniger Wasser für die Hydrolyse verbraucht, als durch die Kondensation erzeugt wird. Dies unterstützt die Grundidee des Aufbaus der Simulationszellen, aufgrund derer, wie einleitend erwähnt, eine höhere Anzahl an Wassermolekülen als in der experimentellen Durchführung bereitgestellt wird. Diese sollen jedoch nur modellhaft die homogene Verteilung des Wassers in der Simulationszelle ermöglichen. Nach etwa 4 ns ist die Konzentration der Wassermoleküle konstant, es wird die gleiche Anzahl an Wassermolekülen für die Hydrolyse der Alkoxysilangruppen verbraucht, wie aus der Kondensation zweier Silanolgruppen frei werden.

Die Abnahme der Zahl der Alkoxysilangruppen korreliert mit der erwarteten Zahl





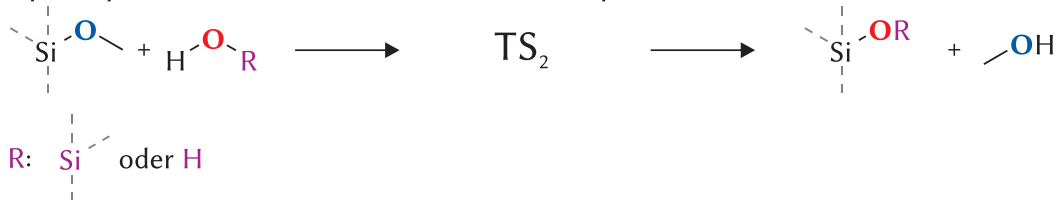
**Abbildung 4.18** Analyse der Sauerstoffspezies in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle). Die direkt ermittelten Werte sind mit dicken Linien gezeichnet. In den ersten 3 ns erfolgt eine rasche Kondensation der Silanolgruppen zu Siloxanen, die graue Linie zeigt dabei die theoretische Anzahl an Siloxanen, die bei alleiniger Kondensation von jeweils zwei Silanolgruppen zu erwarten ist. Das durch Kondensation gebildete Wasser wird für die Hydrolyse der Alkoxyasilane verbraucht und zeigt nach 4 ns eine nahezu konstante Konzentration, der Durchschnittswert in diesem Bereich ist als grüner Balken angegeben. Die Hydrolyse und Kondensation der Alkoxyasilangruppen ist auch nach 20 ns nicht abgeschlossen; die theoretische Anzahl der Alkoxyasilane, ermittelt aus der Anzahl der gebildeten Alkoholmoleküle, ist zum Vergleich angegeben. Die Anzahl der Silanole ändert sich nach etwa 10 ns nur noch langsam, der blaue Balken gibt den Durchschnittswert in diesem Bereich an. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, sind die aus dem zeitlichen Verlauf der Silanolspezies ermittelten Vergleichskurven für die Wasser- und Siloxanspezies nur für den Anfangsbereich gezeigt, in dem die Silanolkonzentration nur wenig von der bereits einsetzenden Hydrolyse der Alkoxyasilane beeinflusst ist.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

##### 1. Kondensation von Silanolen



##### 2. Hydrolyse oder Kondensation von Alkoxysilanen



**Abbildung 4.19** Mögliche Reaktionen in der Simulation der Polykondensation von ORMOCER®-27sc. Qualitativ ist der Ablauf der Reaktionen aus der Sauerstoffspeziesanalyse nachvollziehbar, die Übergangszustände  $\text{TS}_1$  und  $\text{TS}_2$  sind über diese Analyse nicht hingegen nicht zu bestimmen.

von verbleibenden Alkoxysilangruppen, die sich aus den bereits gebildeten Alkoholen ergibt. Die tatsächliche Zahl der Alkoxysilangruppen liegt jedoch stets etwas darunter, die Differenz kann als ein Vorliegen von Übergangszuständen interpretiert werden. Denkbar sind hier beispielsweise protonierte Alkoxysilangruppen, die sich nach dem Angriff eines Wassermoleküls oder einer Silanolgruppe an das Alkoxysilan ergeben können. Die Art des Übergangszustandes lässt sich aus dieser Analyse jedoch prinzipiell nicht erkennen.

Die Anzahl der Silanolgruppen liegt nach etwa 10 ns auf einem niedrigen Niveau, die Zahl der freien Silanolgruppen nimmt nur noch sehr langsam ab. Auch können einzelne Anstiege identifiziert werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass weiterhin Alkoxysilangruppen zu Silanolen hydrolysiert werden und teilweise auch Siloxanbindungen wieder gebrochen werden. Dies ist zum Beispiel für die Reorganisation von kleineren zur größeren Siloxanringen nötig [165]. Für die Abbildung der Reaktion ist es also essentiell, dass diese Rückreaktion bei der gewählten Simulationstemperatur möglich ist.

Die zu Beginn der Simulation bevorzugte Reaktion der Silanolgruppen des DPD untereinander ist mit experimentellen Ergebnissen zur Verteilung der Siliciumtypen vereinbar. Aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum für ORMOCER®-27sc (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 56) kann aus den  $\text{D}^2$ -Signalen abgelesen werden, dass etwa die Hälfte der D-Precursor über eine Siloxanbrücke an weitere D-Precursor gebunden vorliegt; insbesondere der breite Bereich von etwa  $-44.5$  ppm bis  $-47$  ppm spricht für eine Verbindung von DPD-Einheiten zu  $\text{D}^2$ -Kettenelementen [201–203]. Der Simulationsverlauf bestätigt hier, dass die Bildung von Siloxanen aus zwei Silanolen an zwei unterschiedlichen

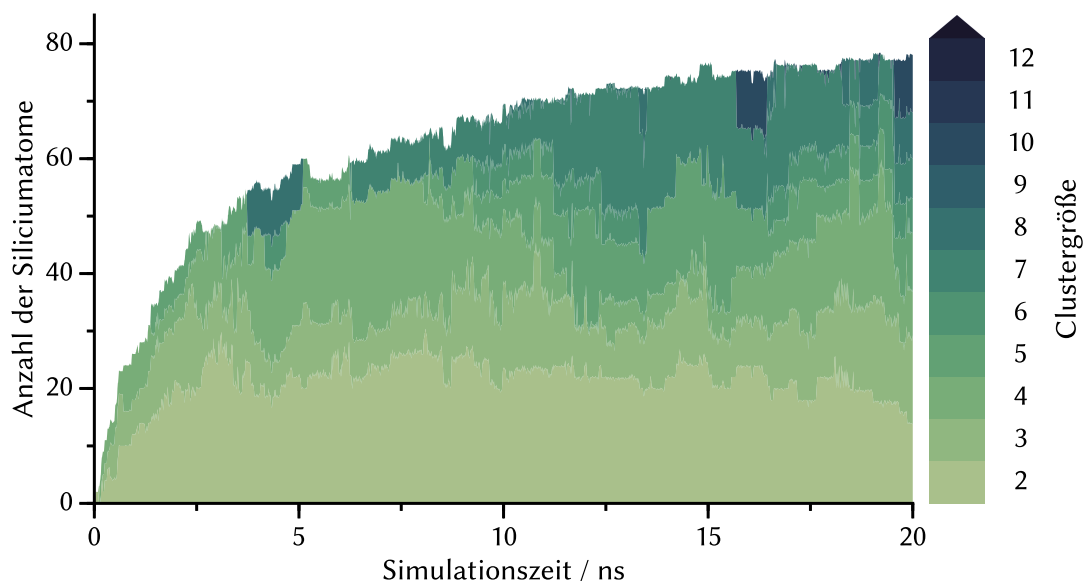
DPD-Precursormolekülen tatsächlich bevorzugt im Vergleich zur Alkoholkondensation abläuft. Des Weiteren wird erkannt, dass die zusätzliche Zugabe von Wassermolekülen in der Simulation nicht zu einer starken Verzerrung der Reaktionsabfolge führt, die Hydrolyse der T-Precursor mit Alkoxyasilangruppen spielt zu Beginn der Reaktion im Vergleich zur Kondensation der Silanolgruppen am D-Precursor nur eine untergeordnete Rolle.

**Oligomere.** In Abbildung 4.20 ist die Entwicklung der Clustergröße dargestellt, also die Anzahl von Siliciumatomen in den gebildeten Oligomeren. Dabei geben die jeweiligen Flächen die Anzahl der Siliciumatome an, die zu einem Cluster einer bestimmten Größe zusammengefasst werden. Ein Cluster oder Oligomer ist dabei als eine Zusammenlagerung von mindestens zwei Precursormolekülen definiert, die über ein Siloxansauerstoffatom verbunden sind. Andere Sauerstofftypen, wie zum Beispiel protonierte Siloxanbrücken, werden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Diese Art der Abbildung ermöglicht einen differenzierten Einblick in die Kondensationen, die in der Simulation ablaufen: Zunächst kann aus der Fläche aller Kurven ermittelt werden, wie viele Siliciumatome zu jedem Zeitpunkt einem beliebigen Cluster zugeordnet werden, also nach einer Kondensationsreaktion über mindestens eine Siloxanbrücke mit einem weiteren Siliciumatom verknüpft sind. Im Gegensatz dazu zeigt der farblose Teil der Darstellung unter Kenntnis der Anzahl der ursprünglichen Precursormoleküle, wie viele Precursormoleküle noch unkondensiert vorliegen. Ist die Kondensation am Ende der Simulation nicht vollständig, ist dieser Teil eventuell nicht vollständig dargestellt.

Die Gesamtfärbung des Plots vermittelt des Weiteren einen Eindruck über die Größe der gebildeten Oligomere; je dunkler und blauer die Farbfläche, desto größer sind die gebildeten Oligomere. Die Farbverteilung an einem bestimmten Zeitpunkt gibt zudem einen schnellen Überblick über die Einheitlichkeit der Oligomergrößen; je mehr Farben auftreten und je mehr diese in ihrer Intensität und Farbe voneinander abweichen, desto inhomogener sind die Oligomergrößen verteilt.

Eine differenzierte Auswertung nach den tatsächlichen Oligomergrößen ist ebenfalls möglich, jede Oligomergröße von zwei bis zwölf Precursoreinheiten ist durch eine eigene Farbe repräsentiert, die auf der rechten Seite angegeben ist. Größere Oligomere sind dann einheitlich in der dunkelsten Blaufärbung dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Flächen dabei proportional zu den enthaltenen Siliciumatomen sind, nicht zur Anzahl der Oligomere in dieser Größe. So ist die in Abbildung 4.20 erkennbare dunkle Einfärbung im Bereich von ca. 4 – 5 ns beispielsweise auf die Bildung eines einzigen



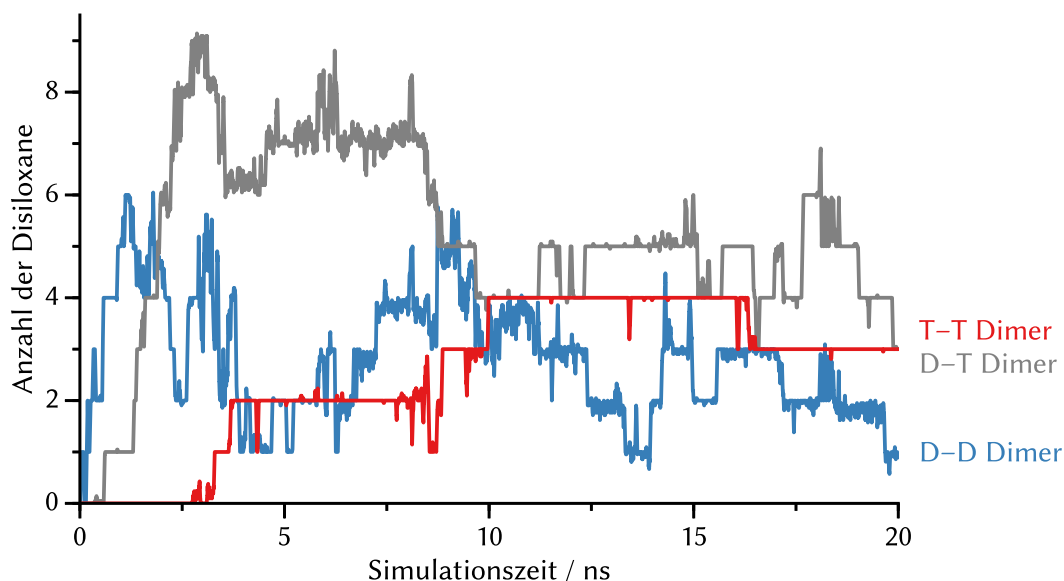
**Abbildung 4.20** Analyse der gebildeten Oligomere in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle). Die farbigen Flächen geben die Anzahl der Siliciumatome an, die in einem Cluster der jeweiligen Größe gefunden werden. Je dunkler die Fläche dargestellt ist, desto größer sind die entsprechenden Oligomere. Cluster-Cluster-Reaktionen können in diesen Plots am Überspringen von einzelnen Farbabstufungen erkannt werden, wie beispielsweise nach 4 ns oder 16ns. In dieser Reaktion werden zunächst Dimere gebildet, die schnell zu größeren Oligomeren kondensieren. Nach 20 ns sind etwa 78 % der Precursor kondensiert.

Oligomers zurückzuführen, das aus acht Precursormolekülen aufgebaut ist. Da im Zeitraum vorher keine Oligomere mit einer Größe von sieben Precursormolekülen auftreten, ist die Bildung dieses Oligomers auf eine Cluster-Cluster-Kondensation zurückzuführen.

Für die Auswertung der Simulation von ORMOCER®-27sc ist zu erkennen, dass nach den ersten 5 ns etwa 60 Precursormoleküle nicht mehr als Monomere vorliegen; bei der Größe der Simulationszelle entspricht dies 60 %. Nach 10 ns sind etwa 70 % der Precursormoleküle kondensiert, am Ende der Simulation, nach 20 ns, sind schließlich 78 % der Precursormoleküle an einem Cluster beteiligt.

Zu Beginn der Simulation werden viele Dimere gebildet, dargestellt als hellste Fläche am unteren Rand der Abbildung. Diese Dimere sind über die gesamte Simulationszelle verteilt. Um diese wichtige, als erstes gebildete Spezies differenziert betrachten zu können, zeigt Abbildung 4.21 die Zusammensetzung dieser Disiloxane auf.

Es zeigt sich, dass die in den ersten 2.5 ns gebildeten Dimere entweder aus zwei DPD-



**Abbildung 4.21** Übersicht über die in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (100 Precursor- und 150 Wassermoleküle) auftretenden Disiloxane. Die Bildung des Disiloxans aus zwei DPD-Molekülen erfolgt deutlich schneller als die Bildung der Disiloxane mit Beteiligung von einem oder zwei pSTMS-Molekülen.

Molekülen, oder aus einem DPD- und einem p-STMS-Molekül aufgebaut sind. Dabei ist die Bildung des D–D-Dimers aus zwei DPD-Molekülen zu Beginn der Reaktion deutlich am schnellsten. Dimere aus zwei pSTMS-Molekülen sind erst später zu finden, da diese Spezies durch eine zwangsläufig nötige, vorhergehende Hydrolyse erst verlangsamt gebildet werden kann. Es wird eindeutig nachgewiesen, dass die Kondensationsreaktion von zwei DPD-Molekülen die bevorzugte Reaktion im frühen Reaktionsverlauf ist. Das darauf folgende, schnelle Absinken der Anzahl der D–D-Dimere ist auf die weiterhin hohe Reaktivität dieses Moleküls zurückzuführen. Da es weiterhin zwei Silanolgruppen aufweist, reagieren diese Dimere schneller zu größeren Oligomeren als das D–T-Dimer, das, bei der Annahme einer Alkoholkondensation oder einer einfachen Hydrolyse vor der Kondensation, zunächst nur eine Silanolgruppe trägt.

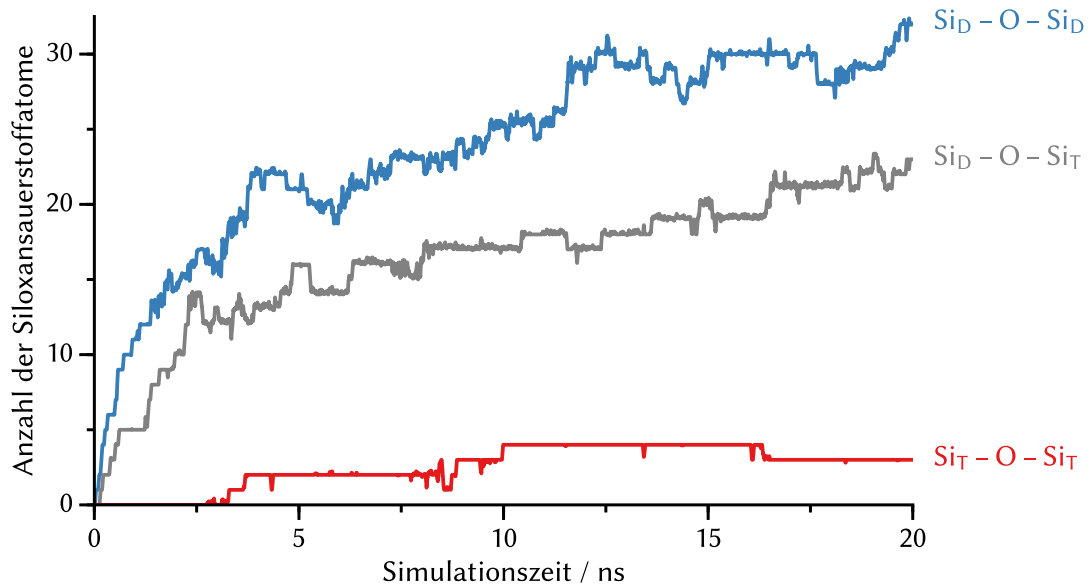
Kurz nach der Bildung wachsen die Dimere zu größeren Tri- und Tetrameren; die größten Oligomere bestehen aus 10 Precursorverbindungen und treten erstmals nach 15 ns auf. Es ist zu beachten, dass an einem solchen Oligomer bei der gewählten Simulationszellgröße bereits 10 % aller Precursoren beteiligt sind; es kann bereits zu Selbstwechselwirkungen kommen. Dies begründet die Festlegung auf größere Simulationszellen und kürzere Simulationszeiten für weitergehende Simulationen am Material ORMOCER®-27sc.

Zum Ende der Simulation liegen Oligomere verschiedenster Größe vor. Es ist jedoch zu erkennen, dass der Anteil der kleineren Cluster zurückgeht und diese stattdessen durch weitere Kondensationsreaktionen mit neuen Precursoren und Cluster-Cluster-Kondensation wachsen. Trotzdem sind auch nach 20 ns Simulation 22 % der Precursor nicht kondensiert.

Die Analyse der Oligomergröße gibt noch keinen Aufschluss über die gebildeten Siloxanbrücken. Abbildung 4.22 zeigt, welche Siliciumtypen durch die einzelnen Siloxansauerstoffatome verbunden werden und gibt somit einen Einblick in die erreichte Homogenität.

Hauptsächlich werden die Siloxansauerstoffatome zwischen zwei DPD-Einheiten gefunden, aber auch eine Verknüpfung von DPD- und pSTMS-Precursoreinheiten wird beobachtet. Die Verknüpfung von zwei pSTMS-Precursoreinheiten ( $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ ) ist selten und tritt hier ausschließlich in Form von Dimeren auf, wie sich bei Vergleich mit Abbildung 4.21 ergibt: Die Anzahl der Siloxansauerstoffatome zwischen zwei T-Precursorverbindungen entspricht exakt der Anzahl der T-T-Dimere.

Eine perfekte Homogenität in der Verteilung der beiden unterschiedlichen Precursorverbindungen in den Oligomeren ergäbe sich dann, wenn die DPD-Precursor aus-

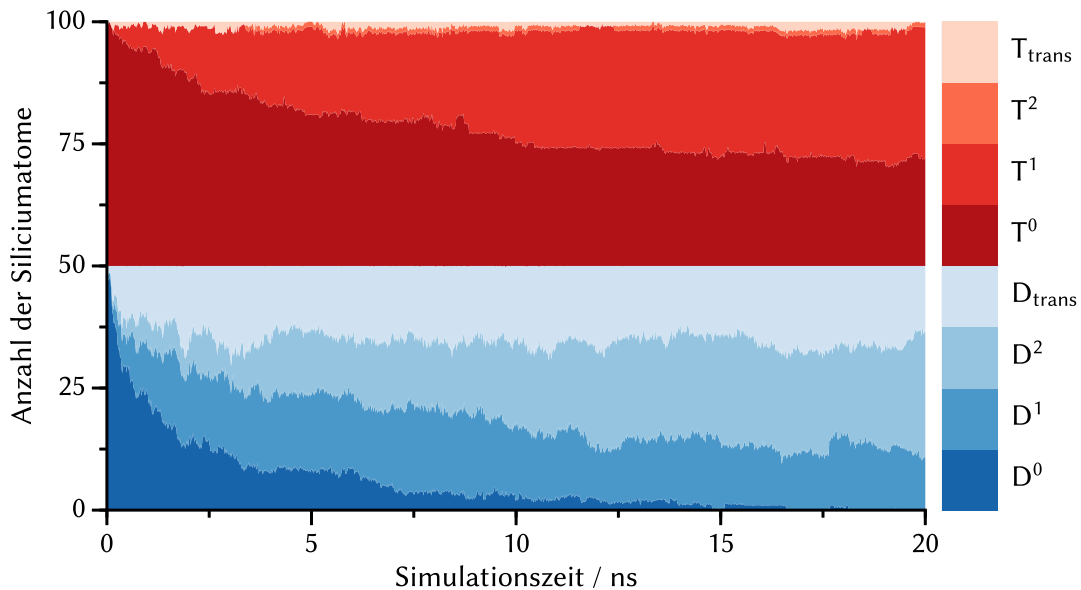


**Abbildung 4.22** In der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (100 Precursor- und 150 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome. Die Verknüpfungen zwischen zwei D-, oder einem D- und einem T-Siliciumatom sind dominierend, zwei T-Siliciumatome werden nur selten über ein Siloxansauerstoffatom verknüpft.

schließlich an pSTMS-Precursor kondensiert würden, also ausschließlich  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_D$ -Siloxansauerstoffe aufträten. Für diese Simulation ist das nicht der Fall, die  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ -Siloxansauerstoffatome sind häufiger zu finden. Auch dies spricht für eine bevorzugte Kondensation zwischen zwei Silanolgruppen, wobei diese im vorliegenden Fall zu Beginn der Reaktion ausschließlich am D-Typ-Precursor DPD zu finden sind. Die später durch Hydrolyse entstehenden Silanolgruppen am T-Typ-Precursor pSTMS ermöglichen zudem die Bildung von  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ -Siloxansauerstoffatomen.

**Siliciumtypen und -koordinationszahlen.** Eine Analyse der Kondensationsreaktion im Hinblick auf die resultierenden Siliciumtypen ist in Abbildung 4.23 gegeben und zeigt deutliche Unterschiede für die Reaktionen der beiden beteiligten Precursorverbindungen.

Der D-Typ-Precursor DPD, der zu Beginn der Reaktion als Silanol vorliegt, kondensiert schnell; nach 10 ns gibt es nur noch eine kleine Anzahl an unreaktierten Molekülen mit einem  $\text{D}^0$ -Silicium. Im Gegensatz dazu liegt pSTMS zum gleichen Zeitpunkt etwa zur Hälfte noch unkondensiert vor. Dies bestätigt die Annahme aus der Analyse der Sauerstofftypen, dass zunächst hauptsächlich eine Kondensation unter den bereits vor-

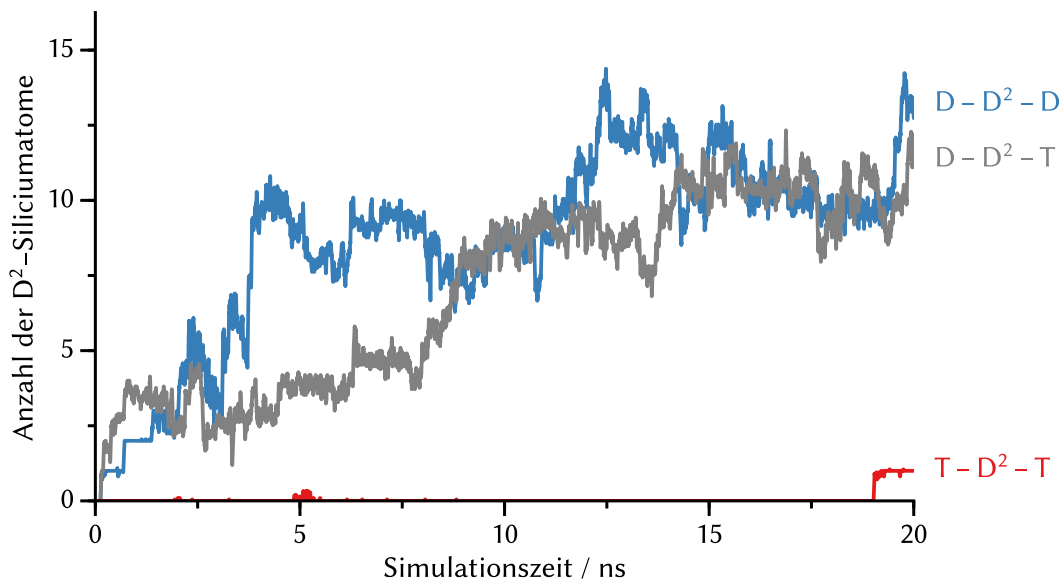


**Abbildung 4.23** Analyse der Siliciumtypen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle). Die Kondensation des Precursors vom D-Typ (DPD, Silanol, *blaue Flächen*) verläuft deutlich schneller als die Kondensation des Precursors vom T-Typ (pSTMS, Alkoxysilan, *rote Flächen*). Der Kondensationsgrad dieses Precursors liegt nach 20 ns bei etwa 60 %.

liegenden Silanolgruppen des DPD stattfindet. Die Kondensation der pSTMS-Precursor setzt zwar auch schon zu Beginn ein, zeigt jedoch eine deutlich langsamere Reaktion. Nach 20 ns Simulationszeit beträgt der Kondensationsgrad des als Alkoxysilan eingesetzten T-Typ-Precursors pSTMS etwa 60 %, wobei größtenteils nur eine einfache Kondensation zu einem T<sup>1</sup>-Silicium beobachtet wird.

Die Simulationen an diesen kleinsten Zellen ermöglichen die längsten Simulationszeiten; dennoch kann keine so weit reichende Kondensation beobachtet werden, dass das aus <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen für das Harz erwartete Verhältnis der Siliciumtypen beobachtet wird (vgl. Tabelle 3.1 auf Seite 57). Für DPD wird diese Kondensation bei einem erwarteten Verhältnis D<sup>1</sup>:D<sup>2</sup> von 25:75 unter Einbeziehung der Übergangszustände nahezu erreicht. Eine Differenzierung der unterschiedlichen D<sup>2</sup>-Zustände erfolgt in Abbildung 4.24.

Für die D<sup>2</sup>-Siliciumatome kann aus <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen erwartet werden, dass es zwei etwa gleich häufig auftretende Gruppen von D<sup>2</sup>-Siliciumatomen gibt, da zwei Signalbereiche klar differenziert werden können (vgl. Abbildung 3.1 auf Seite 56 sowie Seite 114). Diese unterschiedlichen D<sup>2</sup>-Siliciumatome können sich dann nur noch darin unterscheiden, welchen Typs die über Siloxanbrücken verknüpften Siliciumatome sind.



**Abbildung 4.24** Differenzierung der unterschiedlichen D<sup>2</sup>-Siliciumatome in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (100 Precursor- und 150 Wassermoleküle). Die gebildeten D<sup>2</sup>-Siliciumatome entstehen entweder durch Siloxanbrücken zu zwei D-Siliciumatomen (*blau*) oder einem D- und einem T-Siliciumatom (*grau*). Die Bildung von D<sup>2</sup>-Siliciumatomen durch Siloxanbrücken zu zwei T-Siliciumatomen tritt fast nicht auf (*rot*).



Dabei sind drei unterschiedliche Kombinationen denkbar; erstens die Verknüpfung von zwei D-Siliciumatomen (Strukturmotiv  $D-D^2-D$ ), zweitens die Verknüpfung von einem D- und einem T-Siliciumatom (Strukturmotiv  $D-D^2-T$ ), sowie drittens die Verknüpfung von zwei T-Siliciumatomen (Strukturmotiv  $T-D^2-T$ ). Die Simulation zeigt eine Bevorzugung der ersten beiden Möglichkeiten: die Verknüpfung eines D-Siliciumatoms mit zwei T-Siliciumatomen tritt quasi nicht auf, während die anderen beiden Möglichkeiten ähnlich häufig beobachtet werden.

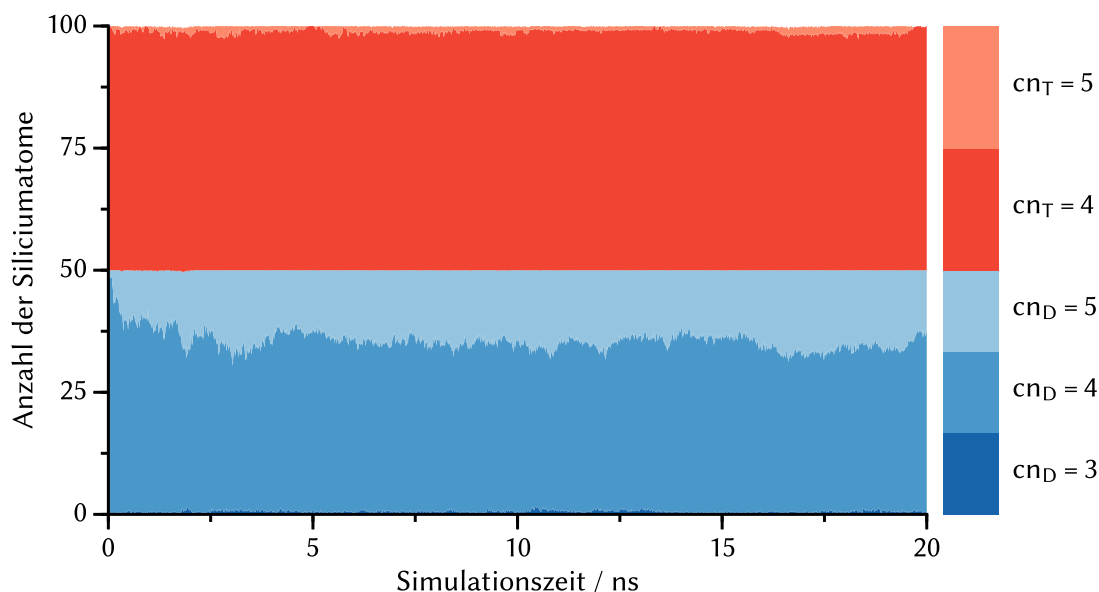
Werden hier die experimentellen Erkenntnisse aus den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen mit der Simulation in Einklang gebracht, ergibt sich ein Vorschlag für die Zuordnung der beiden  $D^2$ -Signalbereiche: Der Bereich um  $-44.5$  ppm bis  $-47$  ppm kann, mit Unterstützung von Literaturergebnissen [201–203], dem Strukturmotiv  $D-D^2-D$  zugeordnet werden; der Bereich von  $-42.0$  ppm bis  $-44.5$  ppm entstammt vermutlich dem Strukturmotiv  $D-D^2-T$ . Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass in diesem Signalbereich auch das Strukturmotiv  $T-D^2-T$  zu finden wäre.

Diese Analysemöglichkeit ließe sich theoretisch durch die Differenzierung der benachbarten Siliciumatome in  $D^1$  und  $D^2$ , sowie  $T^1$ ,  $T^2$  und  $T^3$  und deren jeweiliger Hydrolysegrade noch verfeinern und letztlich für eine Simulation eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums in Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes verwenden. Die Vielzahl an möglichen unterschiedlichen Spezies führt jedoch dazu, dass solche Auswertungen nur mit deutlich größeren Simulationszellen eine zuverlässige Übersicht über die Verteilung der unterschiedlichen Zustände erlauben.

Für pSTMS liegt das erwartete  $T^1:T^2:T^3$  Verhältnis im Harz bei etwa 10:45:45, dieses wird in diesen Simulationen deutlich verfehlt. Die Simulationen können also nur den Beginn der Reaktion abbilden, der vollständige Reaktionsverlauf bis zum Harz kann nicht nachvollzogen werden. Dies ist auf die langsame Hydrolyse der Alkoxysilane im Vergleich zur Kondensation der Silanole zurückzuführen; es werden fast ausschließlich  $T^0$ - und  $T^1$ -, wenige  $T^2$ - und gar keine  $T^3$ -Zustände beobachtet. In dieser Simulation ist die Kondensationsgeschwindigkeit aller Siliciumtypen in den letzten 10 ns nur noch gering, was auf eine geringe Beweglichkeit der Wassermoleküle in dem bereits gebildeten Harz zurückzuführen sein kann. Dies würde eine weitere Hydrolyse der Alkoxysilangruppen verlangsamen und wirkt sich daher auf die gesamte Reaktion aus.

Im Gegensatz zu Abbildung 4.23, in der bei fester Zuordnung der Precursortypen die Anzahl der Siloxanbindungen pro Siliciumatom ausgewertet ist, zeigt Abbildung 4.25 den Verlauf der durchschnittlichen Koordinationszahl der Siliciumatome. Dabei geben die Farben in diesem Fall die Anzahl der gefundenen Si–C-Bindungen wieder.

Da während der Reaktion stabile Si–C-Bindungen erwartet werden, entsteht bei



**Abbildung 4.25** Analyse der Koordinationszahl ( $cn$ ) des Siliciums in den D- und T-Typ-Precursorverbindungen in der Polykondensationsreaktion von ORMO-CER®-27sc (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle). Die Zuordnung erfolgt über die zu einem Zeitschritt vorhandenen Si–C-Bindungen. Während der D-Typ-Precursor DPD (2 Si–C-Bindungen, *blau*) eine häufige Überkoordination zeigt, ist das Silicium im T-Typ-Precursor pSTMS (1 Si–C-Bindung, *rot*) fast vollständig vierbindig. Ein Aufbrechen von Si–C-Bindungen ist nicht erkennbar.

perfektem Verlauf der Simulation eine gerade Linie, die T-Typ-Precursorverbindungen mit einer Si–C-Bindung von D-Typ-Precursorverbindungen trennt, die derer zwei aufweisen. In diesem Fall wird deutlich, dass alle Si–C-Bindungen wie erhofft erhalten bleiben; es zeigt sich ein scharfer Farbübergang von blau nach rot bei exakt 50 Siliciumatomen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass das zusätzlich gewählte Bindungspotential auf der Si–C-Bindung hier seinen Zweck erfüllt.

Gleichzeitig wird erkannt, dass der D-Typ-Precursor DPD deutlich häufiger zur Überkoordination mit der Koordinationszahl  $cn_D = 5$  und damit zur Ausbildung von Übergangszuständen neigt. Etwa ein Viertel der D-Typ-Precursor DPD liegt zeitweilig überkoordiniert vor. Der T-Typ-Precursor pSTMS liegt im Gegensatz dazu fast ausschließlich in vierbindiger Form ( $cn_T = 4$ ) vor.

Die Neigung zur Überkoordination ist auch bereits aus Abbildung 4.23 ablesbar; hier sind alle Siliciumatome, die nicht die Koordinationszahl 4 zeigen, als  $D_{\text{trans}}$  respektive  $T_{\text{trans}}$  aufgeführt. Die Flächen von  $D_{\text{trans}}$  und  $cn_D = 5$  sowie  $T_{\text{trans}}$  und  $cn_T = 5$  in den Abbildungen 4.23 und 4.25 sind dabei nahezu deckungsgleich.

### Simulationen mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen

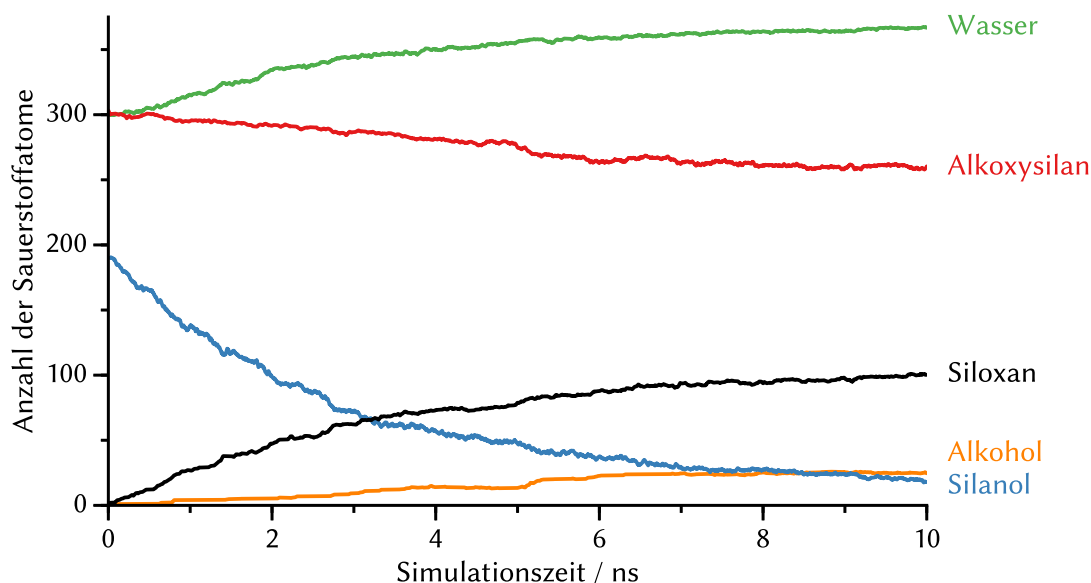
Durch die Simulationen mit doppelter Zellgröße soll untersucht werden, ob eine Vergrößerung der Simulationszelle einen Einfluss auf die Simulation der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-Materialien hat. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Auswertung der entstehenden Oligomere, da die Simulation an kleinen Zellen leicht zur Ausbildung von Selbstwechselwirkungen führen kann, wie bereits angedeutet wurde. Es werden für die Auswertung die gleichen Darstellungen gewählt, wie für die Analyse der halb so großen Simulationszellen.

**Sauerstoffspezies.** In Abbildung 4.26 ist die Analyse der Sauerstoffspezies in einer Simulationszelle mit jeweils 100 Precursor- sowie 300 Wassermolekülen gezeigt. Die Analyse der Startwerte bei einer Simulationszeit von 0 ns zeigt zunächst, dass der erwartete Startwert von 200 Silanolgruppen nicht erreicht wird. Dies ist auf die Bildung zusätzlicher Bindungen dieser Sauerstoffatome in der vorhergehenden sehr kurzen Energieminimierung zurückzuführen. Es entstehen beispielsweise überkoordinierte Sauerstoffatome durch zusätzliche Bindungsbeiträge von nahegelegenen Wasserstoffatomen des zugegebenen Wassers oder Bindungsbeiträge zu nahegelegenen Kohlenstoffatomen. Auf die eigentliche Reaktion hat dies jedoch im Vergleich zur kleineren Simulationszelle keinen Einfluss, da die zusätzlichen Bindungen im Verlauf der Simulation schnell wieder gebrochen werden, sodass diese Abweichungen am Beginn der Simulation vernachlässigt werden.

Durch die höhere Anzahl an Sauerstoffatomen ist der zeitliche Verlauf der Anzahl der Sauerstoffspezies insgesamt etwas glatter als bei den kleineren Zellen. Im Allgemeinen werden die für die kleinere Simulationszelle getroffenen Aussagen in dieser nur 10 ns langen Simulation bestätigt. So ist auch hier eine Produktion von Wasser zu beobachten, durch die sich die Anzahl an Wassermolekülen nach 5 ns um etwa 20 % erhöht. Auch hier zeigt sich, dass die zusätzlichen Wassermoleküle nicht verbraucht werden, sondern stattdessen die homogene Verteilung des Wassers im Modell abgebildet wird.

Die Anzahl der Alkoxysilangruppen nimmt konstant ab, jedoch deutlich langsamer als die der Silanolgruppen. Es kann also auch für diese Simulationen angenommen werden, dass die Silanolgruppen des DPD deutlich schneller reagieren als die Alkoxysilangruppen am pSTMS. Dies entspricht qualitativ den Beobachtungen für die kleineren Simulationszellen.

Eine Bildung von Siloxansauerstoffatomen ist über die gesamte Simulationszeit zu beobachten; auch für die größeren Simulationszellen kann eine Verlangsamung der Siloxanbildung nach einigen Nanosekunden beobachtet werden. Durch die Hydrolyse

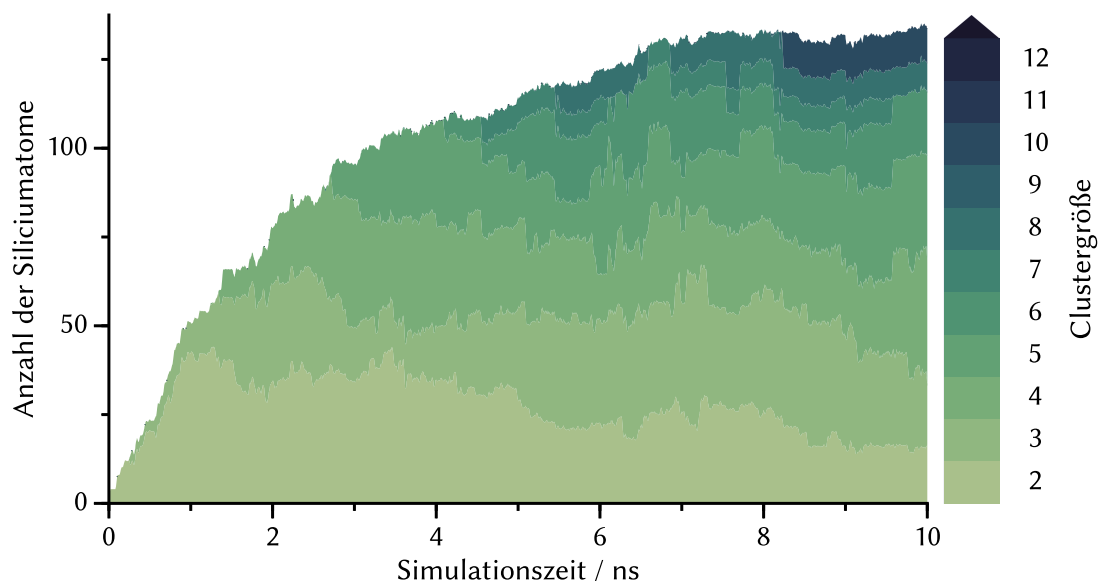


**Abbildung 4.26** Analyse der Sauerstoffspezies während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Auch bei dieser vergrößerten Zelle ist in den ersten 5 ns eine rasche Kondensation der Silanolgruppen zu erkennen, verbunden mit einem schnellen Anstieg der Siloxan-Sauerstoffatome. Die Hydrolyse und Kondensation der Silanol- und Alkoxysilangruppen ist nach 10 ns nicht abgeschlossen.

der Alkoxysilane oder durch Alkoholkondensation entstehen über die gesamte Reaktionszeit Alkoholmoleküle; die Bildungsgeschwindigkeit ist in etwa konstant und korreliert mit der Abnahme der Alkoxysilangruppen.

Die Silanolgruppen reagieren schneller ab, als sie durch eine Hydrolyse der Alkoxysilane gebildet werden; daher sinkt ihre Anzahl über den gesamten betrachteten Zeitraum. Der Verlauf entspricht dabei in etwa dem Verhalten aus den kleinen Simulationszellen und erinnert an eine exponentielle Abnahme. Es wird jedoch innerhalb der 10 ns Simulationszeit kein Grenzwert für die Anzahl der Silanolgruppen erreicht; die Kondensation ist daher nicht als vollständig anzusehen.

**Oligomere.** Die Analyse der Größe der beteiligten Oligomerspezies ist beispielhaft in Abbildung 4.27 dargestellt, weitere Auswertungen finden sich in Abbildung 7.22. Im Vergleich zur Simulation an der kleineren Simulationszelle zeigt sich ein leicht veränderter Verlauf. Zunächst werden fast ausschließlich Dimere gebildet (0 – 1 ns). Dies entspricht der Erwartung, dass in Polykondensationsreaktionen im ersten Reaktionsabschnitt vornehmlich Dimere gebildet werden; im Gegensatz dazu zeigen zum Beispiel radikalische Polymerisierungen ein schnelles Wachstum einzelner Ketten

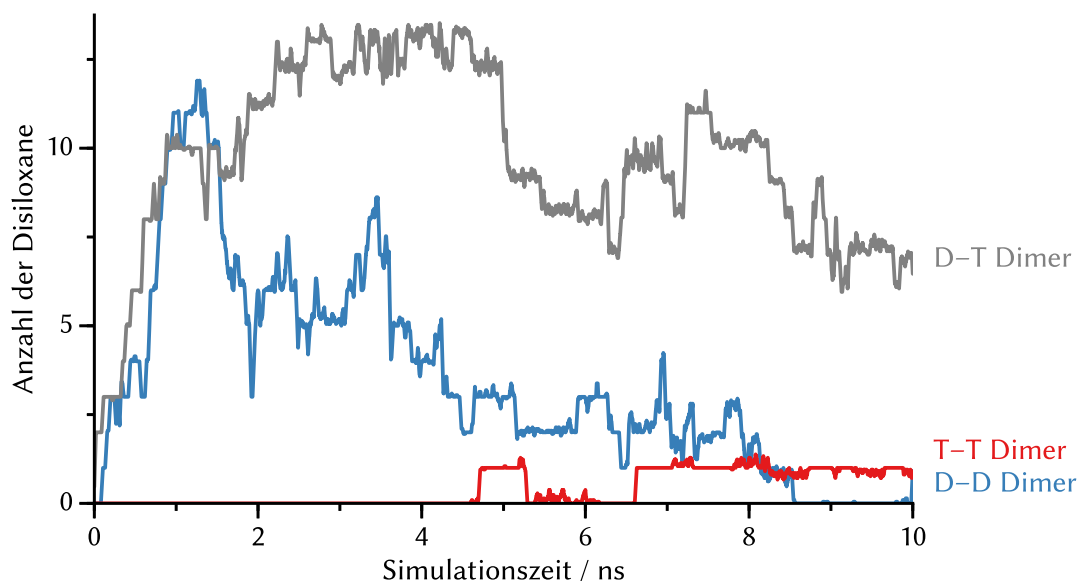


**Abbildung 4.27** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Es werden zunächst Dimere gebildet, die bereits schnell zu größeren Oligomeren kondensieren. Die Gesamtzahl der kondensierten Precursor ist als Summe der Flächen abgebildet, nach 10 ns beträgt der Kondensationsgrad etwa 66 %.

[75]. Im weiteren Verlauf nimmt die Anzahl der Dimere wieder ab, da diese durch Wachstums- und Cluster-Cluster-Aggregationsreaktionen verbraucht werden.

Abbildung 4.28 zeigt die Übersicht über die Anzahl der unterschiedlichen Disiloxane in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Hier zeigt sich, dass die anfängliche Kondensation von zwei DPD Molekülen in vergleichbarem Maße zur Kondensation zwischen einem DPD und einem pSTMS Molekül abläuft. Stark retardiert ist hingegen die Kondensation von zwei pSTMS Molekülen untereinander, für die zunächst die Hydrolyse von mindestens einem der beteiligten pSTMS Moleküle nötig ist. Der nach etwa einer Nanosekunde eintretende Rückgang der Anzahl der Disiloxane ist auf die weitergehende Kondensation zu größeren Oligomeren zurückzuführen. Dabei reagiert das D–D-Dimer schneller als das D–T-Dimer. Dies kann auf die zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen zurückgeführt werden; am D–D-Dimer finden sich für gewöhnlich zwei Silanolgruppen, wohingegen am D–T-Dimer nur ein Silanol (am D-Typ-Silicium) und zwei Alkoxysilangruppen (am T-Typ-Silicium) vorliegen.

Im direkten Vergleich läuft die Abnahme der Disiloxane bei den größeren Simulationzellen schneller ab als bei den kleineren Simulationzellen. Es kann daher vermutet werden, dass eine gewisse Einschränkung der Beweglichkeit die Simulation in den



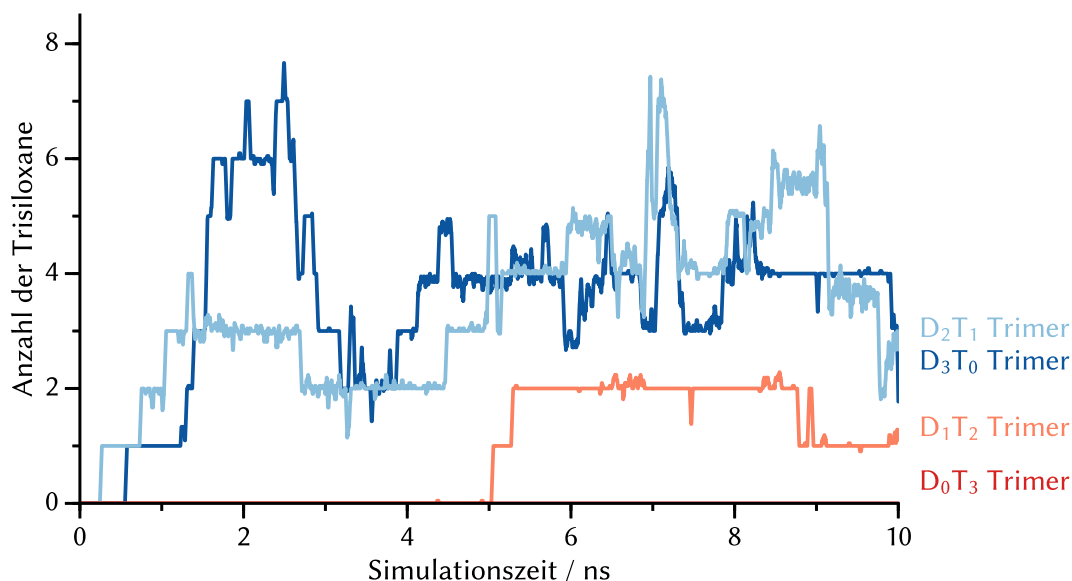
**Abbildung 4.28** Übersicht über die in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle) auftretenden Disiloxane. Die Bildung des Disiloxans aus zwei DPD-Molekülen oder einem DPD und einem pSTMS Molekül erfolgt deutlich schneller als die Bildung der Disiloxane mit Beteiligung von zwei pSTMS-Molekülen.

kleineren Zellen beeinflusst haben könnte.

Die Zusammensetzung der im nächsten Schritt gebildeten Trimere ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Angegeben ist jeweils eine „Summenformel“ der Typen der Siliciumatome, die einen Cluster bilden; über die Konnektivität wird keine Aussage gemacht. Es wird deutlich, dass die gebildeten Trimere üblicherweise einen Überschuss an D-Typ-Siliciumatomen des DPDs aufweisen ( $D_3T_0$  und  $D_2T_1$ ); erst nach etwa 5 ns bilden sich erste Trimere mit einem Überschuss an T-Typ-Siliciumatomen ( $D_1T_2$ ).

Insbesondere die Bildung der  $D_3T_0$ -Trimere, die aus drei DPD Molekülen aufgebaut sind, weist auf eine bevorzugte Kondensation zwischen zwei Silanolen hin. Ähnlich häufig bilden sich Trimere mit der Zusammensetzung  $D_2T_1$ . Diese können, im Gegensatz zu den  $D_3T_0$ -Trimeren, jedoch sowohl durch Kondensation eines T-Typ-Precursors an ein D–D-Dimer als auch durch Kondensation eines D-Typ-Precursors an ein D–T-Dimer gebildet werden, sodass hier insgesamt mehr mögliche Reaktionswege offen stehen. Im direkten Vergleich zum zeitlichen Verlauf der Anzahl der Dimer Spezies in Abbildung 4.28 scheint der erstgenannte Reaktionsweg, zumindest innerhalb der ersten fünf Nanosekunden, der dominierende zu sein.

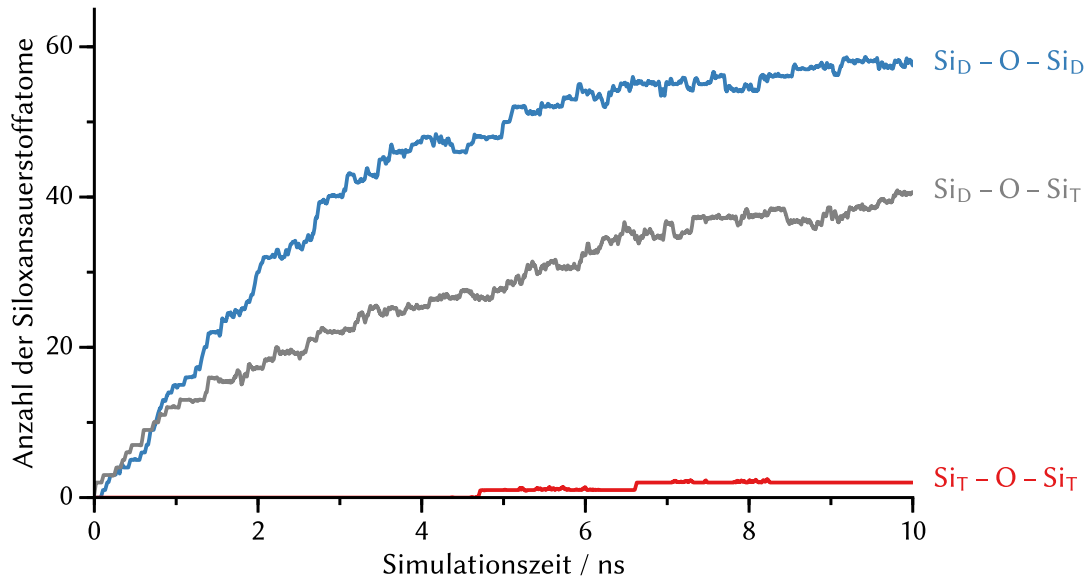
Nach 10 ns sind etwa 66 % der Siliciumatome über Siloxanbrücken mit weiteren Siliciumatomen verbunden, dieser Wert ist mit den Ergebnissen der kleineren Simulati-



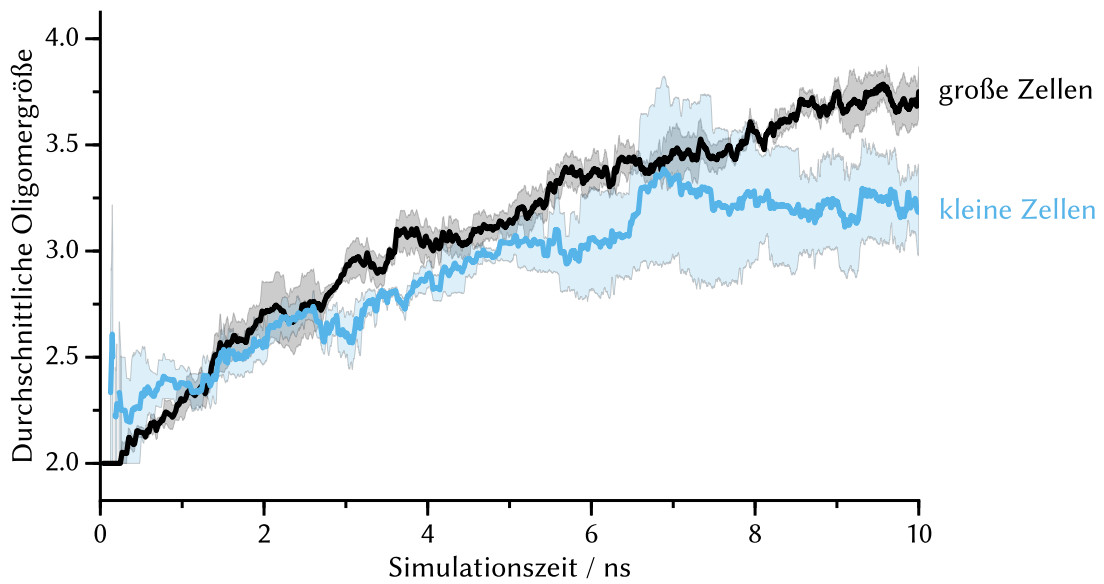
**Abbildung 4.29** Übersicht über die Zusammensetzung der in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle) auftretenden Trisiloxane. Die meisten gebildeten Trisiloxane enthalten mehr D- als T-Typ-Siliciumatome (*blaue Kurven*).

onszelle vergleichbar. Die Siloxansauerstoffatome verbinden dabei hauptsächlich zwei D-Typ-Siliciumatome oder ein D- und ein T-Typ-Siliciumatom, wie in Abbildung 4.30 gezeigt. Die Verknüpfung von zwei D-Typ-Siliciumatomen ( $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ ) ist dabei mit fast 60 % deutlich dominierend, auf die Verknüpfung von einem D- und einem T-Typ-Silicium ( $\text{Si}_D\text{-O-Si}_T$ ) entfallen etwa 40 % der Siloxansauerstoffatome. Diese Verteilung ist ebenfalls mit den Werten der kleinen Simulationszellen vergleichbar, sodass die Größe der Simulationszelle augenscheinlich keinen Einfluss auf die bevorzugte Art der Siloxanbrücken hat.

Der erreichte Kondensationsgrad zeigt, dass die Reaktivität der Monomere unabhängig von der Vergrößerung der Simulationszelle ist; die weitere Reaktion der Oligomere wird durch die vergrößerte Simulationszelle jedoch beeinflusst. So enthalten die nach 10 ns auftretenden Oligomere in den größeren Simulationszellen im Schnitt etwa 3.75 Siliciumatome, in den kleineren Zellen sind die Oligomere mit durchschnittlich 3.03 Siliciumatomen deutlich kleiner. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die Disiloxane in den kleineren Zellen deutlich langsamer weiterreagieren. Der Verlauf der durchschnittlichen Oligomergröße ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Diese Abbildung zeigt auch, dass die Simulationen mit größeren Zellen weniger von der verwendeten Startstruktur abhängig sind, die Schwankungen sind deutlich kleiner als im Fall der kleinen Zellen. Alle Simulationen in großen Simulationszellen verhalten sich also über



**Abbildung 4.30** In der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome. Die Verknüpfungen zwischen zwei D-, oder einem D- und einem T-Siliciumatom sind dominierend, zwei T-Siliciumatome werden nur selten über ein Siloxansauerstoffatom verknüpft.



**Abbildung 4.31** Entwicklung der mittleren Oligomergröße in den kleinen (*hellblau*) und größeren (*schwarz*) Simulationszellen in der Simulation der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc,  $N = 3$ ,  $ci = 0.68$ . In den größeren Zellen werden nach gleicher Simulatonszeit größere Oligomere erhalten.



den gesamten betrachteten Bereich ähnlich. Bei den kleineren Zellen zeigen sich insbesondere zu Beginn der Simulation und nach etwa 7 ns größere Unterschiede für die durchschnittliche Oligomergröße.

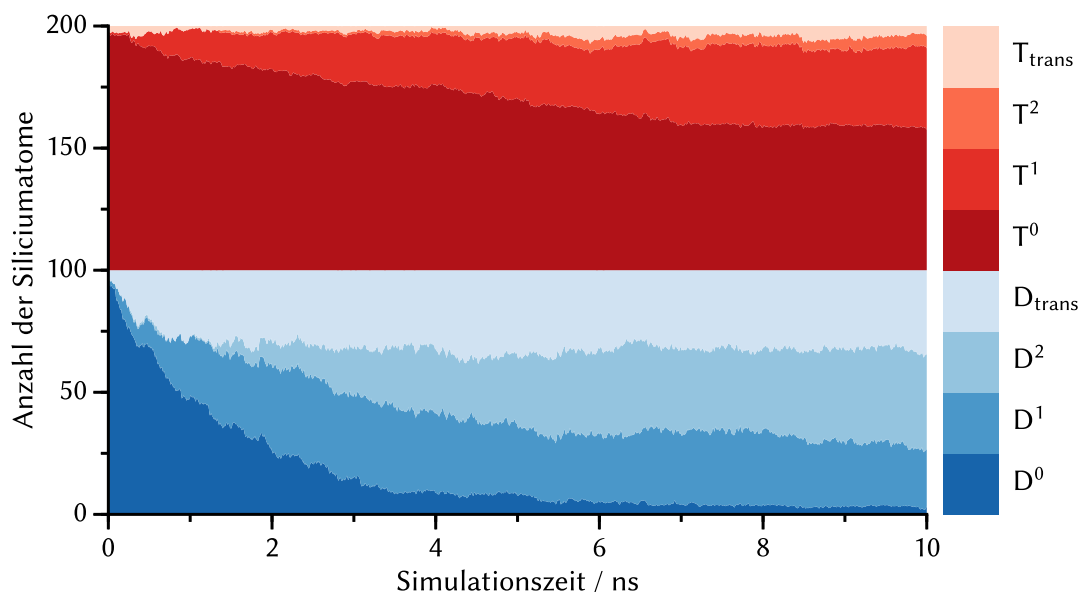
Da für diese Auswertung die Monomere nicht betrachtet werden, sollte im Idealfall die durchschnittliche Oligomergröße bei einem Wert von zwei beginnen. In diesem Fall haben sich ausschließlich Dimere gebildet und der Rest der Precursormoleküle liegt noch als unkondensiertes Monomer vor. Ein höherer Startwert weist darauf hin, dass früh größere Oligomere als Dimere gebildet werden. Der relativ langsame Anstieg der durchschnittlichen Oligomergröße kann darauf zurückgeführt werden, dass einerseits in dieser Phase der Reaktion die Wachstumsreaktionen dominierend gegenüber der Cluster-Cluster-Kondensation sind, andererseits auch aus den Monomeren neue Dimere nachgebildet werden. Zusammenfassend zeigt sich in der differenzierten Betrachtung der Oligomere, dass die größeren Zellen durchaus zusätzliche Informationen über deren Bildung in der Polykondensationsreaktion beinhalten, dass die Simulationen bei größeren Zellen weniger anfällig gegenüber unterschiedlichen Startstrukturen sind und dass sich zusätzlich eine bessere statistische Sicherheit ergibt.

**Siliciumtypen und -koordinationszahlen.** Der Verlauf der Veränderungen bei den unterschiedlichen Siliciumtypen ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Es kann das Ergebnis aus der Simulation der kleineren Simulationszellen bestätigt werden: Die Kondensation des D-Typ-Precursors DPD, der als Silanol eingesetzt wird, läuft deutlich schneller ab als die Kondensationsreaktion des T-Typ-Precursors pSTMS, der als Alkoxysilan in die Synthese gegeben wird.

Nach 10 ns sind etwa 40 % des pSTMS kondensiert und über eine Siloxanbrücke mit einem weiteren Siliciumatom verbunden, beim DPD wird zum gleichen Zeitpunkt hingegen ein Kondensationsgrad von mindestens 60 % erreicht. D-Typ-Siliciumatome mit mehr als vier Bindungspartnern werden als Übergangszustände  $D_{\text{trans}}$  ausgewertet, diese machen etwa 20 – 30 % der D-Typ-Siliciumatome aus. Daher kann der Kondensationsgrad deutlich höher liegen; ein höherer Kondensationsgrad ergibt sich dann, wenn an einem D-Typ-Precursor mit fünf Bindungen bereits eine Bindung zu einem Siloxansauerstoffatom besteht.

Die Kondensation der T-Typ-Precursor ist zu langsam, um an dieser Stelle einen Vergleich mit den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten für das ORMOCER®27sc-Harz zu erlauben. Die erreichte Kondensation nach 10 ns zeigt nur wenige  $T^1$ - und  $T^2$ -Siliciumatome,  $T^3$ -Siliciumatome treten noch gar nicht auf.

Das erreichte Verhältnis von  $D^1$ - zu  $D^2$ -Siliciumatomen hingegen liegt in diesen

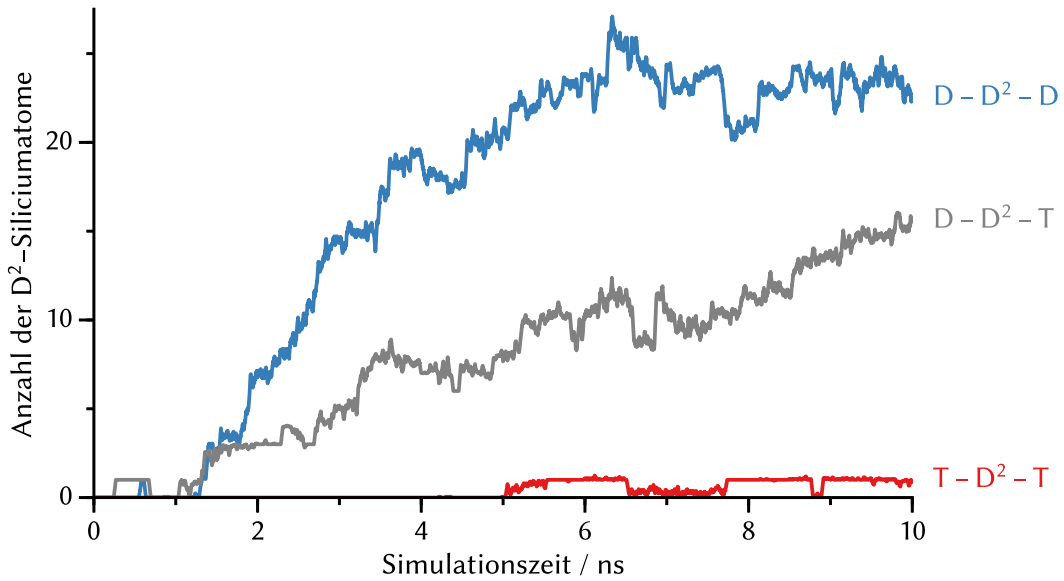


**Abbildung 4.32** Analyse der Siliciumtypen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die Kondensation des DPD (Silanol, *blaue Flächen*) verläuft deutlich schneller als die Reaktion des pSTMS (Alkoxysilan, *rote Flächen*), der Verlauf ist mit der kleineren Simulationszelle vergleichbar.

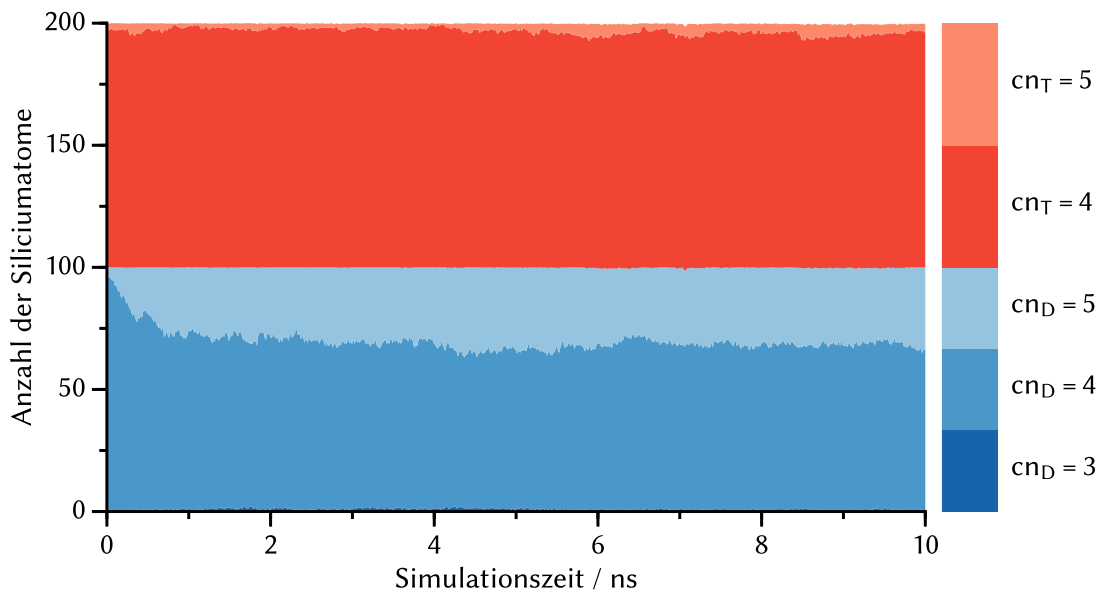
Simulationen nach 10 ns nur noch leicht unter dem erwarteten Endwert von 25 % zu 75 % (vgl. Tabelle 3.1 auf Seite 57). Die Reaktion der D-Typ-Precursor ist demnach bereits weit vorangeschritten, jedoch ebenfalls nicht vollständig. Für die bereits vollständig kondensierten D<sup>2</sup>-Siliciumatome ist in Abbildung 4.33 dargestellt, welche weiteren Precursor an der Ausbildung der D<sup>2</sup>-Zustände beteiligt sind.

Diese Ergebnisse decken sich weitgehend mit denen der kleinen Simulationszellen, auch in den Simulationen an größeren Zellen dominieren zwei von drei möglichen Strukturmotiven, nämlich einerseits die Bildung von D–D<sup>2</sup>–D-Strukturen, andererseits die Ausbildung von D<sup>2</sup>-Siliciumatomen durch Kondensation an ein D- und ein T-Typ-Siliciumatom (D–D<sup>2</sup>–T). Die Vielzahl von D–D<sup>2</sup>–D-Strukturmotiven entspricht den Ergebnissen aus <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen, nach denen etwa für die Hälfte der D<sup>2</sup>-Siliciumatome eine D–D<sup>2</sup>–D-Umgebung erwartet werden kann (vgl. Abbildung 3.1 und Abbildung 4.24). Die Simulationen legen hier nahe, dass das Strukturmotiv T–D<sup>2</sup>–T auch im experimentell erhaltenen Harz nur vereinzelt auftritt. Dies lässt sich aus den Ergebnissen der <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen jedoch nicht eindeutig belegen.

Eine Übersicht über die Entwicklung der Koordinationszahl der Siliciumatome ist in Abbildung 4.34 gezeigt. Es wird deutlich, dass die Si–C-Bindungen stabil sind, was sich aus dem scharfen Übergang zwischen den blauen und roten Flächen ergibt. Die



**Abbildung 4.33** Differenzierung der unterschiedlichen D<sup>2</sup>-Siliciumatome in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle). Die gebildeten D<sup>2</sup>-Siliciumatome entstehen fast ausschließlich durch Siloxanbrücken zu zwei D-Siliciumatomen (*blau*) oder einem D- und einem T-Siliciumatom (*grau*). D<sup>2</sup>-Siliciumatome mit Siloxanbrücken zu zwei T-Siliciumatomen treten nur vereinzelt auf (*rot*).



**Abbildung 4.34** Analyse der Koordinationszahl (cn) des Siliciums während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Siliciumatome mit einer Si-C-Bindung sind *rot* (T-Precursor), mit zwei *blau* (D-Precursor) dargestellt.

blauen Flächen entsprechen dabei Siliciumatomen mit zwei Si–C-Bindungen, die roten Flächen geben die Anzahl der Siliciumatome mit einer Si–C-Bindung wieder.

Eine Überkoordination tritt fast ausschließlich bei den D-Precursormolekülen mit zwei Si–C-Bindungen auf, die T-Precursormoleküle weisen fast vollständig eine Koordinationszahl von vier auf. Da für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen jeweils eine Überkoordinierung des zentralen Siliciumatoms nötig ist, kann aus Abbildung 4.34 geschlossen werden, dass der D-Precursor hier reaktionsfreudiger als der T-Precursor ist. Es wird jedoch keine Information darüber erhalten, ob es sich bei den überkoordinierten Siliciumatomen immer um eine feste Gruppe von Siliciumatomen handelt, oder ob immer neue überkoordinierte Siliciumatome entstehen und im Gegenzug andere überkoordinierte Siliciumatome wieder auf eine Koordinationszahl von vier zurück reagieren.

**Zusammenfassung.** Diese ersten Simulationen und Analysen am Material ORMOCER®-27sc zeigen, dass die von Deetz et al. [37] erstellte Parametrisierung des ReaxFF Kraftfeldes auf die Simulation der Polykondensationsreaktionen in der Synthese von ORMOCER®-Materialien übertragen werden kann. Auch aromatische Kohlenstoffatome und Doppelbindungen können mittels harmonischer Potentiale vor einem Bindungsbruch im Simulationsverlauf geschützt werden. Die Absenkung der Simulationstemperatur auf  $T = 1000$  K und die Verwendung des G-J/F-Thermostaten ermöglichte es zusätzlich, die Si–C-Bindungen mit harmonischen Potentialen vor einem Bruch zu schützen (vgl. Abschnitt 3.2 auf Seite 63). Die Verwendung von *rigid bodies*, also eine vollständige Fixierung des Silicium- an das Kohlenstoffatom, würde zum Beispiel für das DPD Molekül eine zusätzliche Fixierung des C–Si–C-Bindungswinkels erfordern und damit einen großen Einfluss auf die Bildung von Übergangszuständen und der gesamten Reaktivität des Systems ausüben. Diese von Deetz et al., zum Beispiel für Trialkoxysilane, verwendete Methode kommt daher für die Simulation von ORMOCER®-Materialien mit D- oder M-Precursormolekülen nicht in Frage.

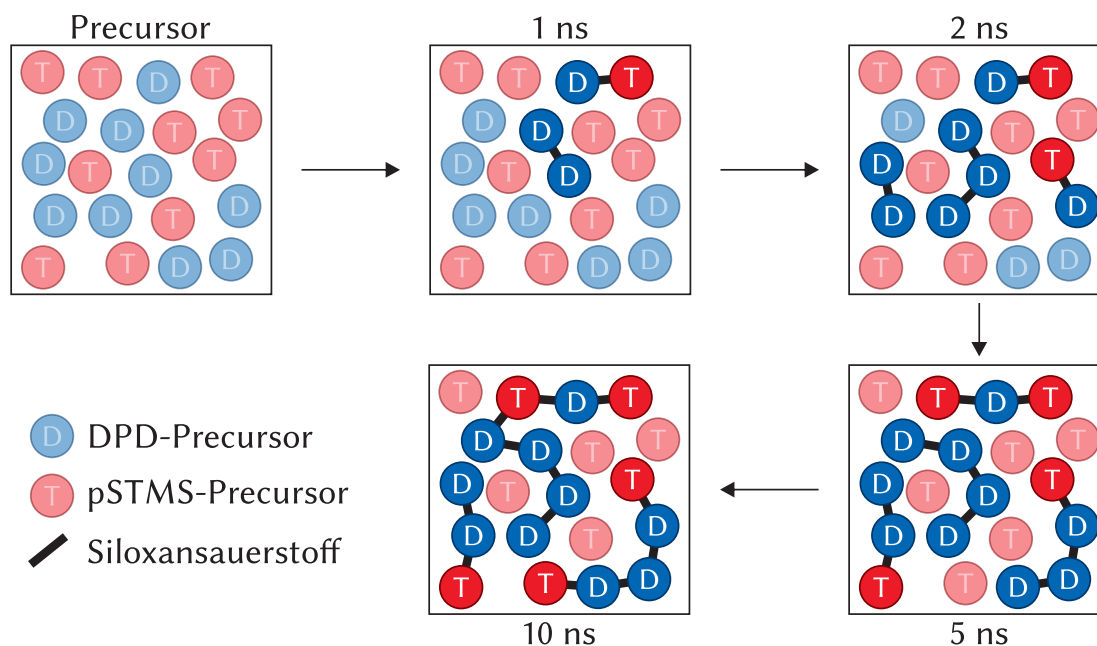
Die Simulationen zeigen typische Merkmale einer Polykondensationsreaktion. So beginnt zum Beispiel die Bildung erster polymerer Spezies in der Reaktion gleichzeitig an verschiedenen Punkten in der Simulationszelle [75]. Dies erfolgt durch die Bildung von Siloxanbrücken, entweder aus Silanolen bei gleichzeitiger Freisetzung von Wasser oder aus Silanolen und Alkoxysilangruppen unter gleichzeitiger Freisetzung des entsprechenden Alkohols. Der generelle Ablauf der Reaktion kann aus einer Analyse der Bindungssituation der beteiligten Sauerstoffatome abgelesen werden.

In dieser frühen Phase der Reaktion reagiert der als Silanol zugegebene Precursor

deutlich schneller als der als Alkoxysilan zugegebene Precursor. Für das resultierende Harz bedeutet das, dass viele Siloxanbrücken zwischen zwei DPD Precursorverbindungen vorliegen. Auf atomarer Ebene ergibt sich für das Material dadurch eine gewisse Inhomogenität in Bezug auf die Verknüpfungsmuster der Siliciumatome, auch wenn die eigentliche Durchmischung der Precursorverbindungen beibehalten wird. Es kommt jedoch nicht zur Ausbildung eines Netzwerks aus reinen D–T-Verknüpfungen, dass mit immer abwechselnd auftretenden Siliciumtypen perfekt homogen wäre. Da die Reaktion des als Alkoxysilan zugegebenen pSTMS jedoch ebenfalls mit Beginn der Simulation einsetzt und nicht verzögert abläuft, ist auch keine Phasenseparation zu beobachten.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Reaktionsabfolge, die Verteilung der Siloxansauerstoffatome und der Siliciumtypen lassen sich auf ein erstes Modell für die Oligomerbildung von ORMOCER®-27sc übertragen, das in Abbildung 4.35 gegeben ist.

Zu Beginn der Simulation werden vornehmlich Dimere gebildet, aus denen jedoch frühzeitig auch größere Oligomere gebildet werden. Dominierend ist dabei die schnelle Reaktion zwischen zwei Silanolgruppen, die am Diphenylsilandiol-Molekül bereits von Beginn an vorliegen. Die Kondensation des DPD Precursors ist am Ende der Simulation nahezu vollständig, es können keine freien Precursormoleküle mehr gefunden



**Abbildung 4.35** Modell für die Bildung von Oligomeren in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc aus Diphenylsilandiol (DPD) und *para*-Styryltrimethoxysilan (pSTMS), abgeleitet aus den Ergebnissen der Simulation mit 200 Precursormolekülen.

werden ( $D^0$ ). Das Verhältnis der Siliciumatome  $D^1$  und  $D^2$  entspricht dabei nahezu dem Verhältnis, das für das resultierende Harz erwartet wird.

Die erreichte Kondensation des T-Typ-Precursors pSTMS ist auch am Ende der Simulationen geringer, als gemäß der Auswertung von  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen für das resultierende Harz zu erwarten wäre; T-Typ-Siliciumatome finden sich daher in diesen Simulationen zumeist am Kettenende ( $T^1$ ) oder seltener in Ketten ( $T^2$ ). Um eine höhere Kondensation des T-Typ-Precursors beobachten zu können, müsste die Simulationszeit deutlich verlängert werden.

Beachtenswert ist der Einfluss der Simulationszellgröße auf die Ergebnisse, der erst bei einer genauen Betrachtung der Clustergrößenverteilung deutlich wird (vgl. Abbildung 4.31). Hier zeigte sich, dass in größeren Simulationszellen mit doppeltem Inhalt größere Oligomere gebildet werden, gleichzeitig zu Beginn der Simulation aber die Bildung von Dimeren stärker dominiert. Diese werden in der größeren Simulationszelle jedoch anschließend deutlich schneller verbraucht. In der kleinen Simulationszelle nimmt die Anzahl der Dimere nur langsam ab.

Es wird vermutet, dass in der kleinen Simulationszelle bei der Bildung von größeren Oligomeren bereits Einschränkungen in der Beweglichkeit der kleineren Moleküle entstehen und eine weitere Reaktion effektiv behindern. Dafür sprechen sowohl das Erreichen von durchschnittlich ähnlich großen Oligomeren nach längerer Simulationszeit, als auch die Tatsache, dass die Simulationszellgröße mit etwa vier bis fünf Precursormolekülen pro Kantenlänge so klein ist, dass größere Moleküle schnell ein schwer zu überwindendes Diffusionshindernis darstellen. Auch sind für größere Oligomere Selbstwechselwirkungen und -reaktionen nicht auszuschließen, die jedoch aufgrund der Auswertemethodik keinen Einfluss auf die ermittelte Clustergröße hätten.

#### **Simulationen mit angepassten funktionellen Gruppen**

Aus den Simulationen mit den tatsächlichen Precursorverbindungen des ORMOCER®-27sc ergibt sich eine bevorzugte Reaktion des Silanolprecursors DPD gegenüber dem Alkoxysilanprecursor pSTMS. Dies erlaubt jedoch per se keine Rückschlüsse darauf, ob die Reaktivität auf die reaktive Gruppe, also Silanol oder Alkoxysilan, oder den Typ der Siliciumverbindung, also D- oder T-Typ, zurückzuführen ist. Keine Information wird auch darüber erhalten, ob die Hydrolyse oder die Kondensation des Alkoxysilanprecursors die Reaktion verlangsamt. Um dies aufzuklären, wurden Simulationen mit veränderten Funktionalitäten durchgeführt (vgl. Abbildung 3.6), die im Folgenden vorgestellt werden.

Hier zeigt sich ein großer methodischer Vorteil von Simulationsrechnungen ge-

genüber einer rein experimentellen Herangehensweise: In den Simulationen können Modelle untersucht werden, die experimentell nicht zugänglich sind, deren Untersuchung aber von einem methodischen Standpunkt aus zum Verständnis der Zusammenhänge in der ursprünglichen Reaktion beitragen können. Diese Simulationen können zwar nicht direkt mit experimentellen Daten verglichen werden, die Interpretation der Simulationen kann jedoch wertvolle Hinweise liefern, wie die Beobachtungen im ursprünglichen Modellsystem zu deuten sind. An dieser Stelle werden die reaktiven Gruppen an den Precursormolekülen ausgetauscht, um die Einflüsse von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen besser unterscheiden zu können.

In den folgenden Fällen wurde die Anzahl der Siliciumverbindungen im Vergleich zum ursprünglichen Modell konstant gehalten, durch die Änderung der funktionellen Gruppen wird jedoch das Verhältnis von Alkoxysilangruppen zu Wassermolekülen verändert. An dieser Stelle wäre eine gleichzeitige Anpassung der Zahl der Wassermoleküle kontraproduktiv: Durch die Wassermoleküle wird, wie zu Beginn des Unterkapitels auf Seite 110 dargestellt, eine modellhafte, homogene Verteilung des Wassers ermöglicht, das aus der Kondensation von zwei Silanolgruppen entsteht. Eine Veränderung der Zahl der Wassermoleküle hätte also zur Folge, dass die Grundlage des Modells verändert würde.

Zusätzlich haben die Wassermoleküle einen Einfluss auf die Beweglichkeit aller Moleküle in der Simulation und damit auf die Viskosität des Systems. Diese nimmt, auch bei den hohen Simulationstemperaturen, im Verlauf der Reaktion zu. Dies kann zu einer Verlangsamung der Reaktion führen. Würde zusätzlich zu den funktionellen Gruppen auch die Anzahl an Wassermolekülen zu Beginn der Simulation verändert, ist es denkbar, dass der Einfluss der funktionellen Gruppen und der veränderten Viskosität gemeinsam wirken und in der Analyse nicht mehr zu trennen sind.

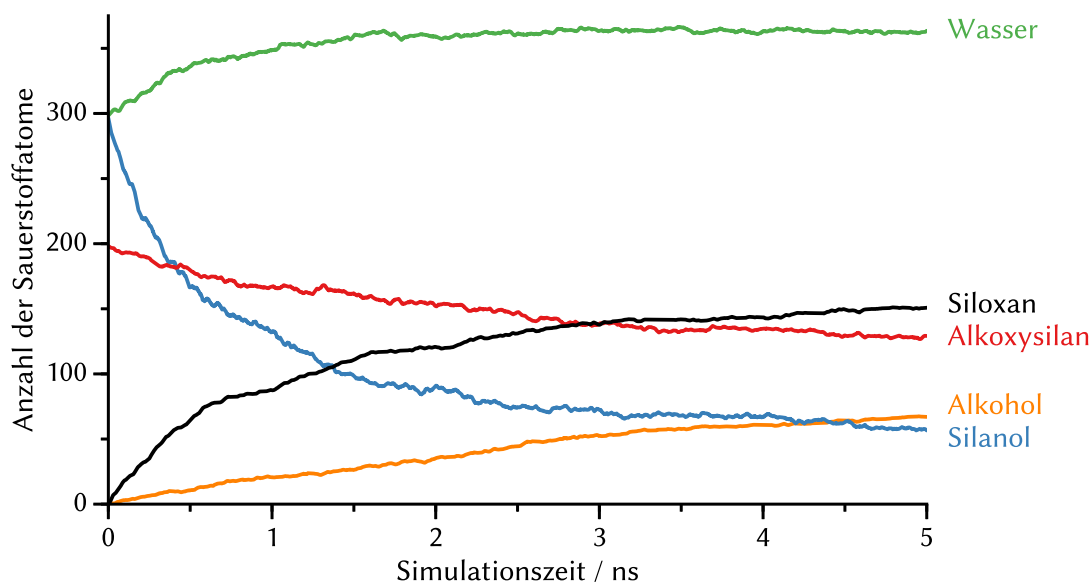
Ein weiterer Punkt ergibt sich bei der Betrachtung möglicher Übergangszustände und Reaktionswege. Es kann angenommen werden, dass Wassermoleküle an den Übergangszuständen von Hydrolyse und Kondensation unter neutralen Bedingungen eine große Rolle spielen, wie zum Beispiel von Okumoto et al. in *ab initio*-Rechnungen gezeigt wurde [200]. Daher sollte das Verhältnis von Wassermolekülen zu Siliciumverbindungen in jedem Fall konstant gehalten werden, damit auch hier die Bildung von solchen Übergangszuständen im Vergleich zur Simulation des Originalsystems nicht erschwert oder erleichtert wird, da dies die Reaktion zusätzlich beeinflussen würde.

Die Interpretation der folgenden Simulationen muss dennoch immer vor dem Hintergrund erfolgen, dass eine Veränderung der Zahl der funktionellen Gruppen eines Typs immer zu einer Veränderung der Reaktion führen muss.

**Vertauschte funktionelle Gruppen.** In diesen Simulationen wird als D-Precursor Diphenyldimethoxysilan, als T-Precursor *para*-Styrylsilantriol eingesetzt. Somit liegt das pSTMS in vollständig hydrolysierter Form vor, im Gegensatz dazu sind im DPD die Silanolgruppen durch Alkoxysilangruppen ersetzt. Die Analyse der Sauerstoffspezies in Abbildung 4.36 gibt einen ersten Einblick in den Reaktionsverlauf.

Die Analyse der Sauerstoffspezies zeigt im Vergleich zum regulären ORMOCER®-27sc ein abweichendes Verhalten: Während beim regulären ORMOCER®-27sc die Freisetzung von Alkohol aus Hydrolyse- und Alkoholkondensationsreaktionen eher langsam verläuft, ist in diesem Fall nach 5 ns Simulationszeit nahezu die Hälfte der eingesetzten Alkoxysilangruppen bereits zum Alkohol umgesetzt. Die Anzahl der entstehenden Wassermoleküle ist in beiden Fällen vergleichbar; zu den eingesetzten 300 Wassermolekülen entstehen in den ersten 2 ns etwa 50 weitere Moleküle aus Kondensationsreaktionen der Silanolgruppen. Dies erfolgt in diesem Fall jedoch deutlich schneller als beim experimentellen ORMOCER®-27sc und weist damit auf eine vereinfachte Kondensation des als Silanol vorliegenden T-Precursors hin. Anschließend ist die Zahl der Wassermoleküle konstant, es kommt also zu einem Gleichgewicht aus wassererzeugender Kondensation und wasserverbrauchender Hydrolyse.

Der Verlauf der Bildung der Siloxansauerstoffspezies zeigt ebenfalls eine schnellere

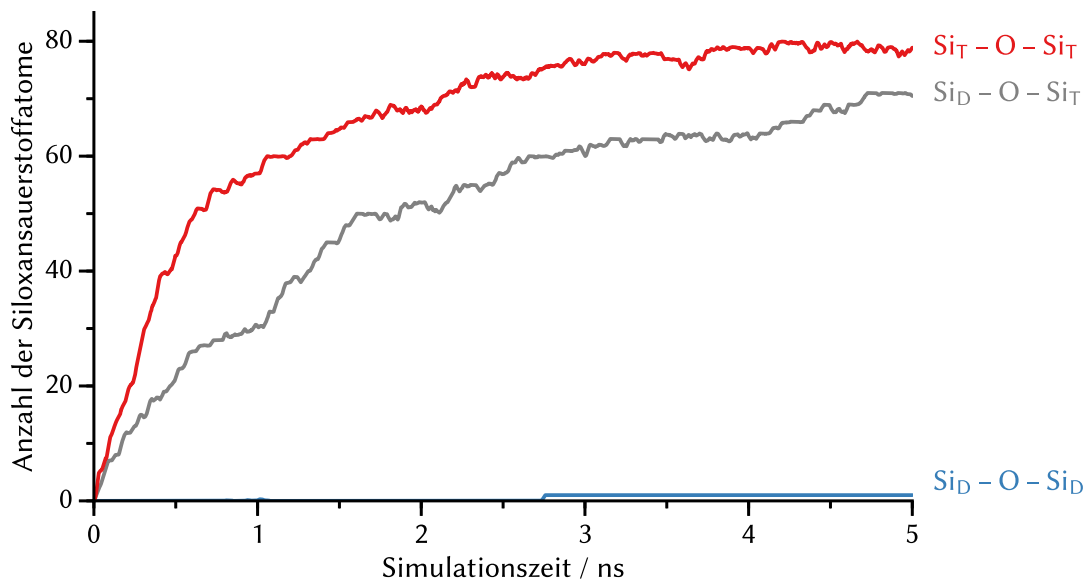


**Abbildung 4.36** Analyse der Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die schnelle Freisetzung von Alkohol weist auf eine vereinfachte Hydrolyse des Alkoxysilanprecursors im Vergleich zum regulären ORMOCER®-27sc hin.



Kondensation an. Dies ist sicherlich auch durch die höhere absolute Anzahl an Silanolgruppen begünstigt, die hier zu Beginn der Reaktion um 50 % höher liegt. Die Zahl der Siliciumverbindungen, die Silanolgruppen tragen, ist mit 100 zu Beginn der Reaktion jedoch äquivalent. Es kann also festgehalten werden, dass die Kondensation, bezogen auf die Anzahl der Precursorverbindungen, deutlich schneller anläuft. Insgesamt werden in 5 ns Simulationszeit mehr Silanolgruppen verbraucht als in der vergleichbaren Zeit an ORMOCER®-27sc, es ist also zunächst von einem höheren Kondensationsgrad und eventuell erhöhter Oligomergröße auszugehen.

Die Siloxansauerstoffe finden sich, im Gegensatz zu den Simulationen des Originalsystems, in diesem Fall zu einem großen Teil zwischen zwei T-Typ-Siliciumatomen (Abbildung 4.37). Diese Beobachtung bestätigt die Interpretation für die Simulation von ORMOCER®-27sc: Die Silanolgruppen sind die reaktivere Spezies, die sowohl mit Alkoxysilanen als auch mit weiteren Silanolgruppen zu einer Kondensation neigen. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass die Kondensation zwischen zwei Silanolgruppen bevorzugt gegenüber der Kondensation zwischen einem Silanol und einem Alkoxysilan abläuft, wie es für die Kondensation von Tetramethoxysilan (TMOS) ebenfalls beobachtet wird [204]. Allerdings werden anteilmäßig mehr  $\text{Si}_\text{D}-\text{O}-\text{Si}_\text{T}$ -Siloxansauerstoffatome gebildet als für ORMOCER®-27sc. Das liefert einen Hinweis darauf, dass die Kondensation mit



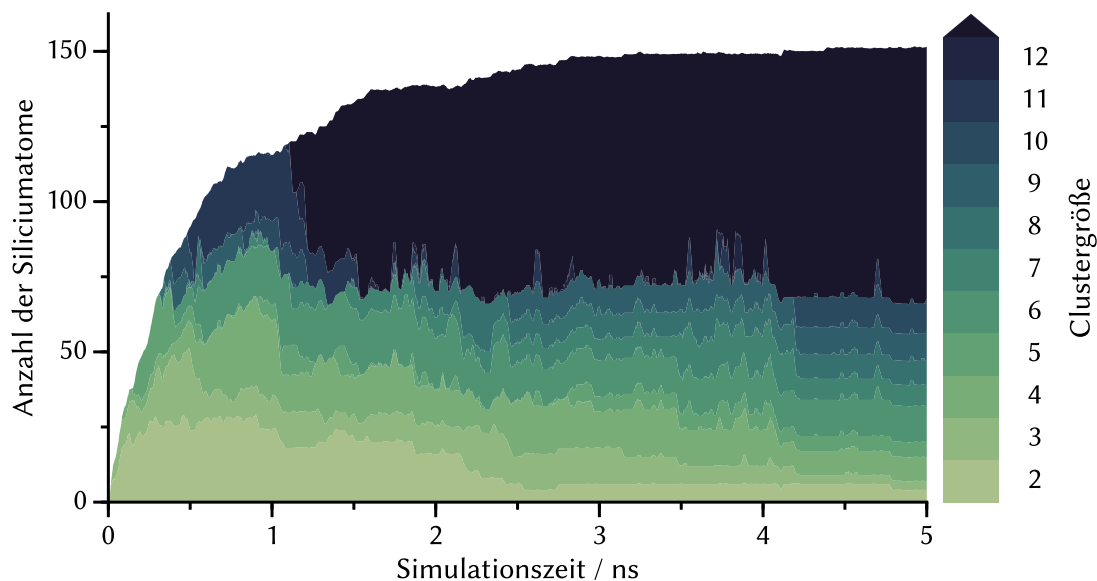
**Abbildung 4.37** In der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome.

Silanolen am T-Typ-Precursor weniger davon beeinflusst wird, ob der Reaktionspartner ein silanol- oder alkoxy-silantragendes Siliciumatom ist. Die Reaktivität der Silanolgruppen am T-Typ-Precursor ist also insgesamt erhöht und dadurch die Bevorzugung der Silanol-Silanol Kondensation kleiner, als wenn die Silanole am D-Typ-Precursor vorliegen.

Die Hydrolysereaktion am D-Typ-Precursor, die für die Bildung von  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ -Siloxansauerstoffatomen zwangsweise notwendig ist, läuft offensichtlich trotz des zusätzlichen Wassers in der Simulationszelle nicht so schnell ab, als das diese Art der Siloxanverknüpfung zu Beginn der Reaktion oft entstehen würde.

Die Größenverteilung der gebildeten Oligomere in Abbildung 4.38 zeigt zunächst eine vollständigere Kondensation diejenige des ursprünglichen ORMOCER®-27sc, nach 5 ns sind bereits 75 % der eingesetzten Precursor kondensiert. Zwar werden auch in dieser Simulation zunächst Dimere gebildet, diese wachsen jedoch bereits in der ersten Nanosekunde der Simulationszeit bis zu einer Größe von zehn Siliciumatomen heran.

Nach dieser Zeit können deutlich Cluster-Cluster-Reaktionen beobachtet werden, bei denen Oligomere mit vier Siliciumatomen zu Oligomeren mit mehr als fünf Siliciumatomen kondensieren. Nach etwa 1.1 ns liegen bereits Oligomere mit einer Größe von mehr als zwölf Siliciumatomen vor, die damit deutlich größer sind als die Oligomere

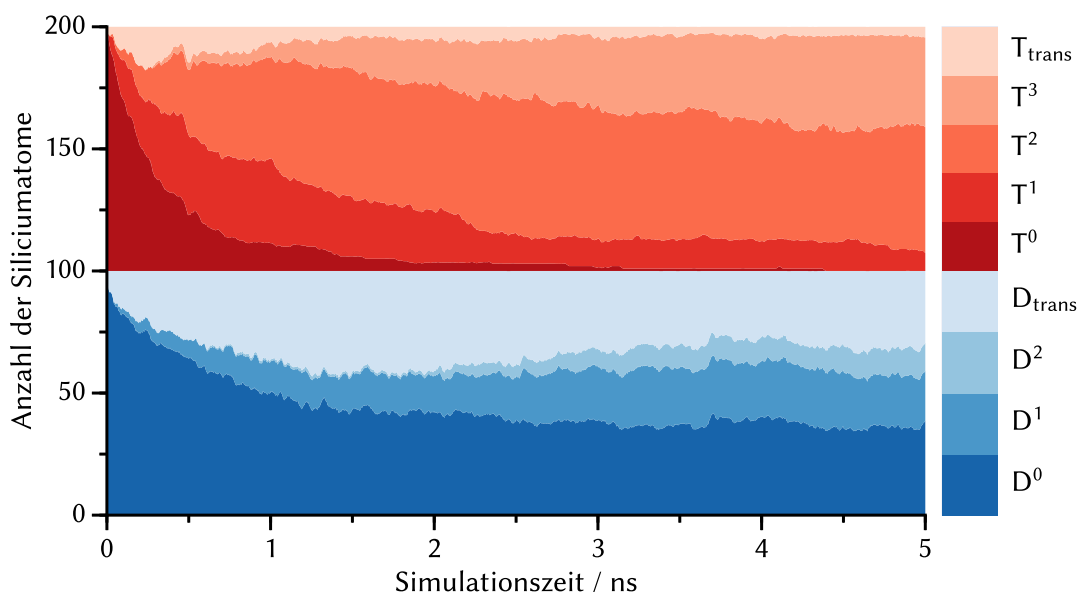


**Abbildung 4.38** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die Kondensation läuft im Vergleich zum regulären ORMOCER®-27sc deutlich schneller und vollständiger ab.

aus der Simulation des experimentellen ORMOCER®-27sc. In Abbildung 4.51 erfolgt später gemeinsam mit den weiteren Simulationen mit veränderten funktionellen Gruppen eine Übersicht über die durchschnittliche Oligomergröße, die zum Ende dieser Simulation etwa acht Siliciumatome beträgt.

Die Analyse der gebildeten Siliciumtypen in Abbildung 4.39 zeigt im Vergleich zum Originalsystem eine deutlich stärkere Kondensation der T-Siliciumatome des modifizierten pSTMS. Dieser Precursor ist nach 5 ns Simulationszeit vollständig in die Bildung von Oligomeren einbezogen, zu einem überwiegenden Anteil wurde bereits mehr als eine Siloxanbindung ausgebildet. Der Anteil von Precursorverbindungen in einem Übergangszustand ( $T_{\text{trans}}$ ) ist vergleichbar mit der Simulation des regulären ORMOCER®-27sc, nur zu Beginn der Simulation zeigt sich hier eine vergrößerte Anzahl von Übergangszuständen, die vermutlich auf die hohe Reaktivität zu Beginn der Simulation zurückzuführen ist.

Der D-Typ-Precursor zeigt im Gegensatz dazu eine verlangsamte Reaktion durch den Austausch der Silanol- durch Alkoxysilangruppen. Nach 5 ns liegen noch etwa 40 % dieses Precursors unkondensiert im  $D^0$ -Zustand vor. Wird dies mit dem Anteil an  $T^0$ -Zuständen in der Simulation des regulären ORMOCER®-27sc nach 5 ns verglichen, zeigt sich jedoch, dass die Reaktion des D-Typ Alkoxysilanprecursors in diesem Fall



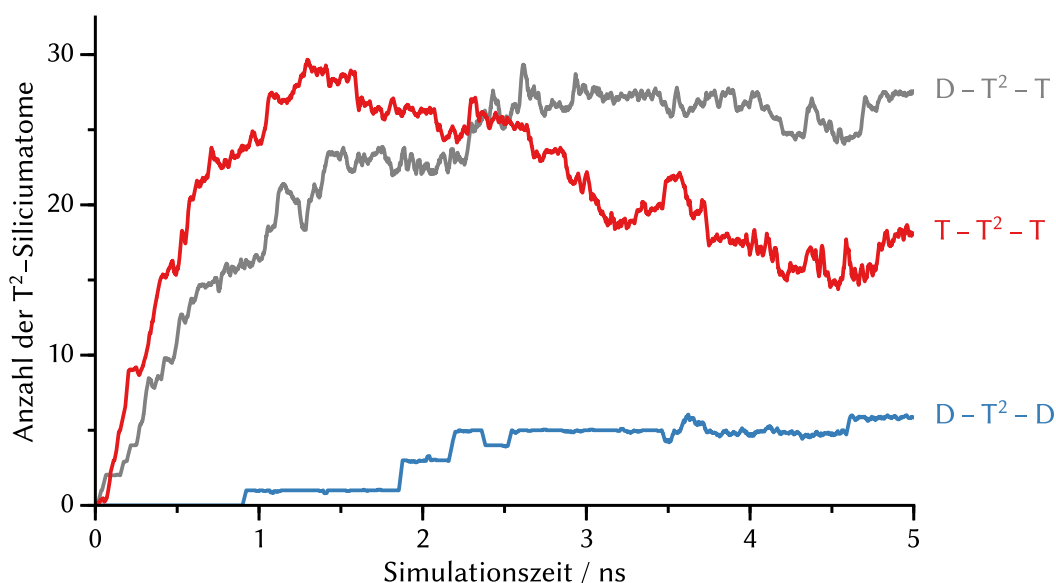
**Abbildung 4.39** Analyse der Siliciumtypen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Es wird eine deutlich stärkere Kondensation am T-Precursor beobachtet, die Kondensation des D-Typ-Precursors ist im Vergleich zum regulären ORMOCER-27sc verlangsamt.

schneller verläuft. Dies kann einerseits auf die erhöhte Anzahl von Übergangszuständen zurückgeführt werden, die der D-Typ-Precursor im Vergleich zum T-Typ-Precursor eingeht; andererseits auf die bereits dargestellte, erhöhte Reaktivität der Silanolgruppen am T-Typ-Precursor.

Eine genauere Analyse der  $T^2$ -Siliciumatome zeigt, dass diese durch alle möglichen Struktur motive ( $T-T^2-T$ ,  $D-T^2-T$  und  $D-T^2-D$ ) gebildet werden, wie in Abbildung 4.40 gezeigt ist. Das Vorliegen des speziellen Struktur motivs  $D-T^2-D$  bestätigt dabei, dass die Reaktion zwischen einem  $T^1$ -Siliciumatom und einem weiteren D-Typ-Precursor nicht behindert ist, sofern am  $T^1$ -Siliciumatom eine Silanolgruppe zur Verfügung steht.

Der Verlauf der  $T^2$ -Siliciumatome entspricht bis etwa 1.5 ns den Erwartungen, der sich aus dem Verlauf der  $D^2$ -Siliciumatome im regulären ORMOCER®-27sc ergibt. Anschließend geht die Anzahl der  $T-T^2-T$ -Spezies deutlich zurück. Dies ist jedoch nicht auf eine Hydrolyse der Siloxanbindungen zurückzuführen, vielmehr werden diese  $T^2$ -Siliciumatome besonders häufig durch weitere Kondensation zu  $T^3$ -Siliciumatomen verbraucht (vgl. Abbildung 7.2 auf Seite 271).

Insgesamt ergibt sich für die Simulationen mit vertauschten funktionellen Gruppen also folgendes Bild: Der T-Typ-Precursor pSTMS neigt in vollständig hydrolysiertes Form zu einer schnellen Kondensation, als Reaktionspartner sind dafür Alkoxysilane

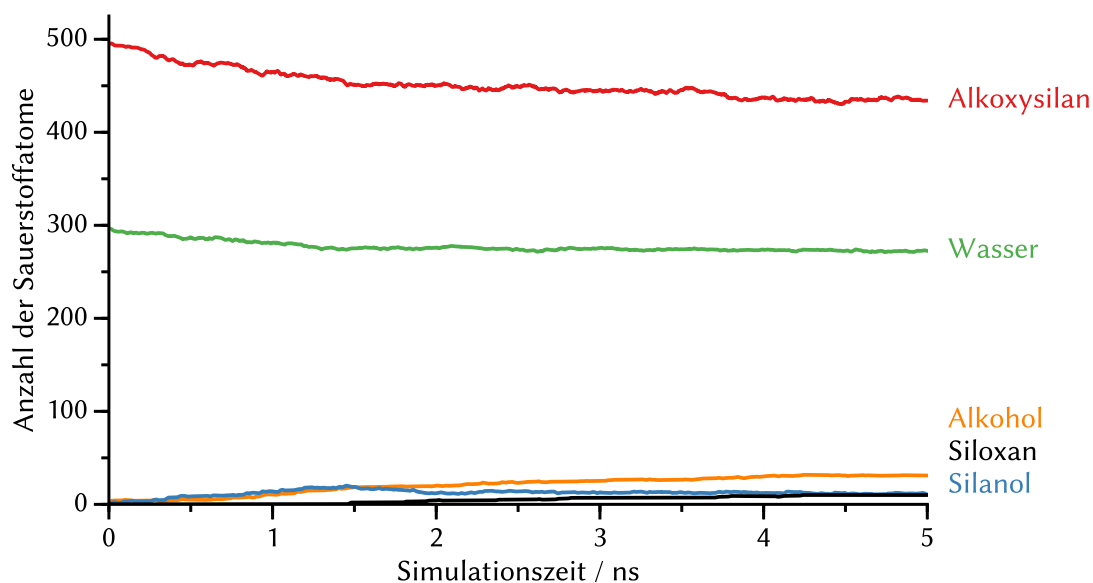


**Abbildung 4.40** Differenzierung der unterschiedlichen  $T^2$ -Siliciumatome in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

und Silanole gleichermaßen geeignet. Im Gegensatz zur Kondensation des DPD ist in diesem Fall die Kondensation zu anderen Silanolen gegenüber der Kondensation mit einem Alkoxysilan nur leicht bevorzugt. Im Vergleich zur Reaktion des experimentellen ORMOCER®-27sc bilden sich größere Cluster und es kommt häufiger zu Cluster-Cluster-Kondensationen. Die Ausbildung von Übergangszuständen ist für die jeweiligen Siliciumtypen vergleichbar mit der Simulation des regulären ORMOCER®-27sc und ist daher in erster Linie auf den Precursortyp zurückzuführen, möglicherweise inklusive des entsprechenden organischen Restes.

**Reine Alkoxysilane.** Werden in der Simulation ausschließlich Alkoxysilane eingesetzt, gibt es keine Möglichkeit der Kondensation ohne eine vorhergehende Hydrolyse eines Alkoxysilans zum Silanol. Da die Anzahl an Wassermolekülen in den Reaktionen konstant gehalten wurde, ergibt sich ein Unterschuss an Wasser; 500 Alkoxysilangruppen stehen nur 300 Wassermoleküle gegenüber. Der zeitliche Verlauf der Sauerstoffspezies in Abbildung 4.41 gibt einen ersten Einblick in den Ablauf dieser Simulation.

Innerhalb der ersten 1.5 ns laufen ausschließlich Hydrolysereaktionen ab, es bilden sich Silanol- und Alkoholsauerstoffatome im gleichen Maße. Hinweise auf eine sofort

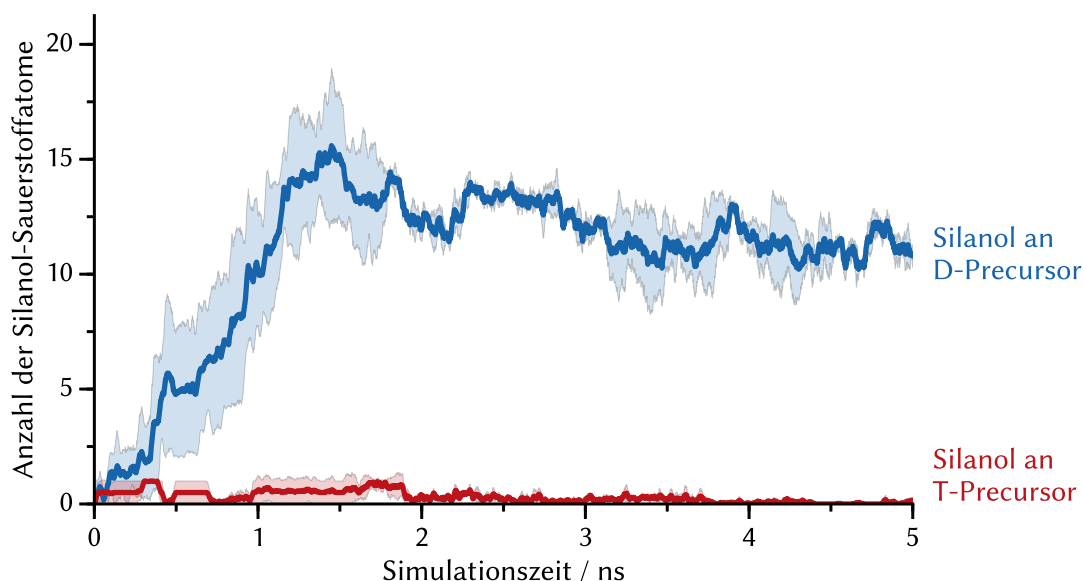


**Abbildung 4.41** Analyse der Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Es werden zunächst Alkohol und Silanol durch eine Hydrolysereaktion gebildet, anschließend erfolgt die Kondensation zu Siloxanen.

einsetzende Alkoholkondensationsreaktion ergeben sich nicht. Erst nach 1.5 ns wird die Bildung erster Siloxansauerstoffatome beobachtet, zu diesem Zeitpunkt werden auch die ersten Oligomere gefunden (vgl. Abbildung 4.43). Die Position der gebildeten Silanole, also an welchem Precursortyp diese auftreten, ist in Abbildung 4.42 dargestellt.

Die Silanolsauerstoffe treten fast ausschließlich am D-Typ-Precursor auf, das bedeutet zunächst, dass dieser Precursortyp eher zur Hydrolyse neigt als der T-Typ-Precursor. Gleichzeitig bestätigt sich auch, dass der partiell hydrolysierte DPD-Precursor eine vergleichsweise geringe Kondensationsneigung zu Alkoxysilanen zeigt. Dies ließ sich aus den Ergebnissen der Simulation des tatsächlichen ORMOCER®-27sc erwarten, die eine deutliche Bevorzugung des D-Typ-Precursors für die Kondensation zwischen zwei Silanolen gegenüber der Kondensation eines Silanols und eines Alkoxysilans ergaben. Aus dem Verlauf der Anzahl der Silanolgruppen ist zusätzlich abzulesen, dass die Hydrolyse vermutlich langsamer als die Kondensation verläuft, da ansonsten die Anzahl der Silanole trotz beginnender Kondensation weiter ansteigen oder zumindest konstant bleiben müsste.

Wie Abbildung 4.43 zu entnehmen ist, werden in den 5 ns der Simulation etwa zehn Dimere gebildet. Das bestätigt die Erwartung aus der Simulation des regulären ORMOCER®-27sc, dass die Hydrolyse der Alkoxysilane und die anschließende Kondensation

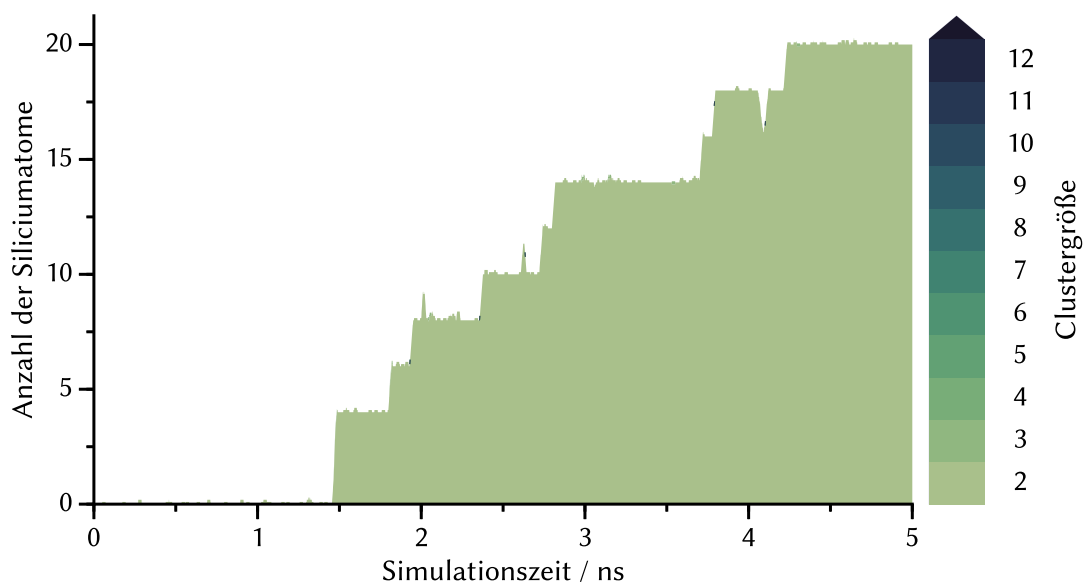


**Abbildung 4.42** Analyse der Position der Silanol-Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle),  $N = 2$ ,  $ci = 0.68$ . Die Hydrolyse der Alkoxysilane läuft bevorzugt am D-Precursor ab.

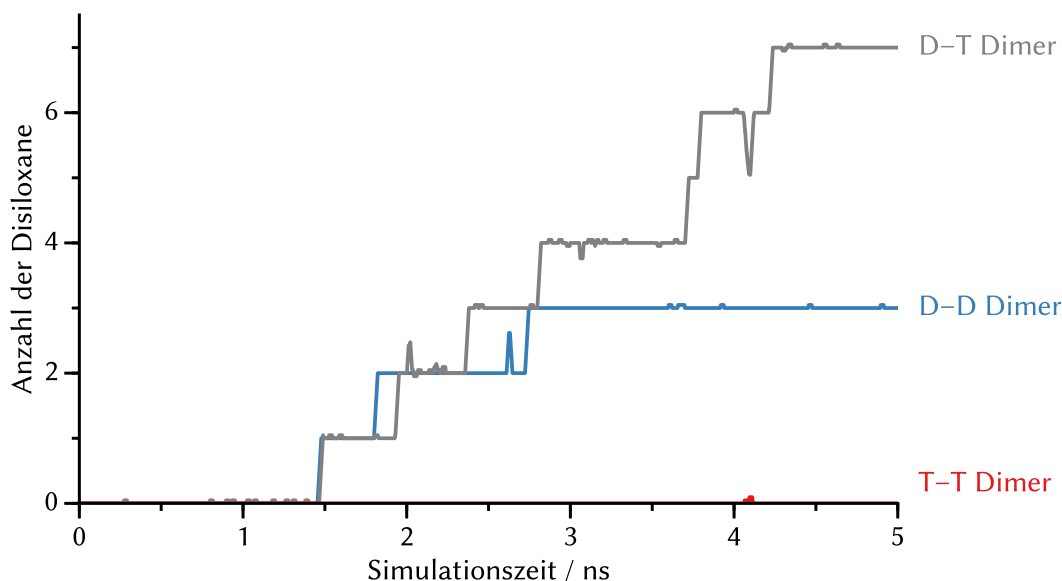
zunächst über die gesamte Zelle verteilt beginnt (vgl. Abbildung 4.35). Es treten keine Cluster-Cluster-Aggregationen oder Wachstumsreaktionen auf. Diese Erkenntnisse weisen darauf hin, dass die Kondensation schnell zwischen zwei Monomeren abläuft und die weitere Reaktion der gebildeten Dimere vermutlich dadurch verhindert wird, dass keine Hydrolyse einer weiteren Alkoxysilangruppe an den beteiligten Siliciumatomen stattgefunden hat oder keine Silanolgruppe an einem anderen Siliciumatom in der Nähe der Dimere vorliegt.

Die Zusammensetzung der gebildeten Dimere ist in Abbildung 4.44 dargestellt. Wie in der Simulation des experimentellen ORMOCER®-27sc werden keine Disiloxane gebildet, die aus der Verknüpfung von zwei pSTMS-Precursormolekülen (T–T) entstehen würden. Stattdessen dominiert in diesem Fall das D–T-Dimer. Insgesamt ist eine Analyse aufgrund der wenigen gebildeten Oligomere nur eingeschränkt möglich. Das Fehlen des T–T-Disiloxans kann jedoch durch die geringe Anzahl an Silanolgruppen am T-Typ-Precursor (vgl. Abbildung 4.42) hinreichend erklärt werden.

Die Entwicklung der Siliciumtypen ist in Abbildung 4.45 dargestellt und zeigt die folgenden Besonderheiten: Der Anteil an D-Typ-Precursorverbindungen im Übergangszustand ist etwas höher als bei den Simulationen des experimentellen ORMOCER®-27sc und des ORMOCER®-27sc mit vertauschten funktionellen Gruppen. Dies ist ein



**Abbildung 4.43** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die Kondensation beginnt erst nach 1.5 ns und läuft im Vergleich zum regulären ORMOCER®-27sc deutlich langsamer ab. Nach 5 ns beträgt der Kondensationsgrad etwa 10 %.



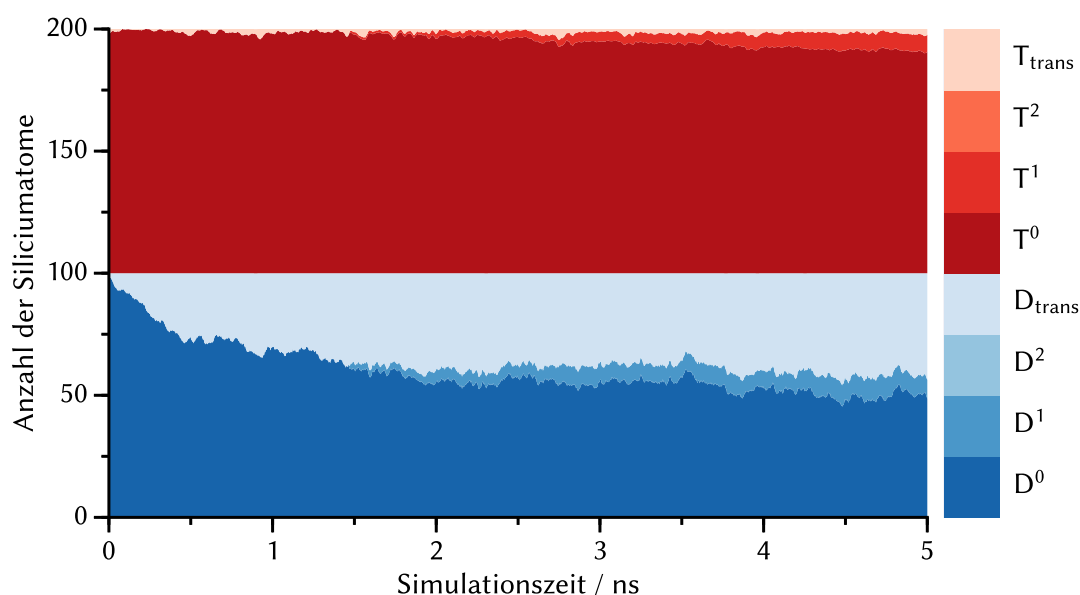
**Abbildung 4.44** Zusammensetzung der in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) gebildeten Disiloxane.

Hinweis darauf, dass ein Wassermolekül das beteiligte Siliciumatom leicht angreifen kann, daraus resultiert die höhere Zahl an Silanolgruppen am D- im Vergleich zum T-Typ-Precursor. Die Unterschiede in den Hydrolysegeschwindigkeiten der beiden eingesetzten Alkoxysilane kann also in diesem Fall auf die einfachere Bildung von Übergangszuständen am D-Typ-Precursor erklärt werden.

Die Kondensation der Precursormoleküle vom D- und T-Typ in den jeweiligen  $X^1$ -Zustand ist im Gegensatz zur Ausbildung der Übergangszustände fast identisch stark ausgeprägt. Die Abweichungen, die sich aus dem Vergleich mit den gebildeten Disiloxanen<sup>7</sup> ergeben, lassen sich ebenfalls über den Anteil der Übergangszustände  $D_{\text{trans}}$  erklären: Einige der Siliciumatome mit mehr als vier Bindungen weisen bereits Bindungen zu Siloxansauerstoffatomen auf. Das bedeutet, dass die Kondensation in dieser Simulation für den D-Typ-Precursor etwas schneller verläuft, als für den T-Typ-Precursor. Dies kann als Folge des stark unterschiedlichen Verhaltens in der Hydrolyse interpretiert werden. Die Kondensationsreaktion der partiell hydrolysierten D-Typ-Precursor läuft erst nach der Hydrolyse von etwa 15 % der Precursor an, ist dann jedoch schneller als die weitere Hydrolyse, sodass sich ein Anteil von etwa 10 % D-Typ-Precursorverbindungen mit freien Silanolgruppen in der Simulationszelle ergibt.

<sup>7</sup>Disiloxane sind grundsätzlich  $X^1-X^1$ -Verknüpfungen. Da ausschließlich Disiloxane beobachtet werden, eröffnet Abbildung 4.44 eine alternative Zählmöglichkeit der  $X^1$ -Zustände.





**Abbildung 4.45** Analyse der Siliciumtypen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Der D-Typ-Precursor bildet zahlreiche Übergangszustände; die Anzahl der Precursor mit einer Siloxan-Bindung ist für beide Precursormoleküle jedoch vergleichbar.

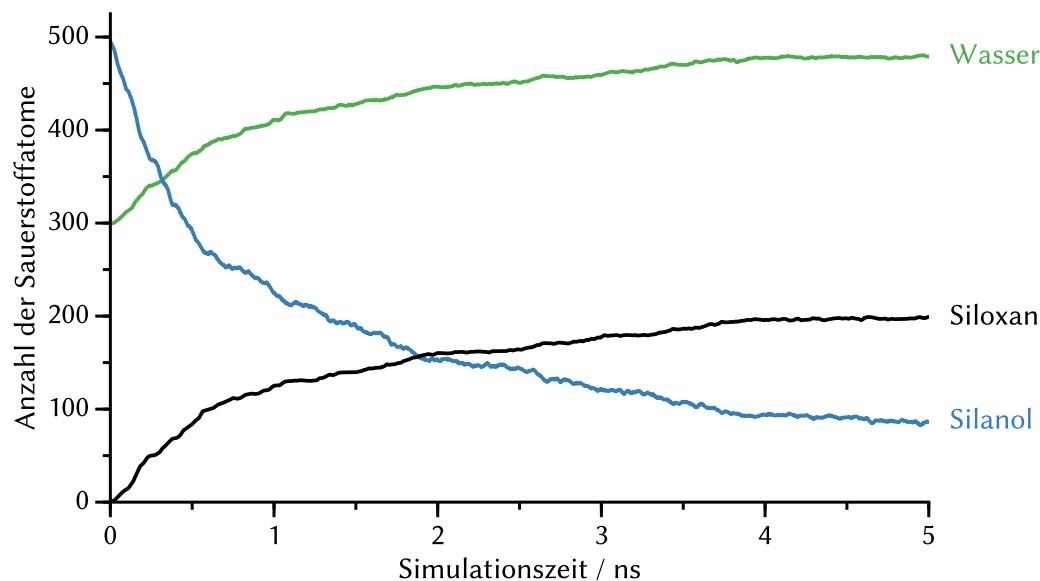
Die Simulationen für die Reaktion von ORMOCER®-27sc mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Hydrolyse der Alkoxysilanprecursor ist langsamer als die anschließende Kondensation. Die Hydrolyse ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in den Simulationen. Der D-Typ-Precursor zeigt eine schnellere Hydrolyse als der T-Typ-Precursor, dies kann auf die Neigung des D-Typ-Precursors zurückgeführt werden, Übergangszustände auszubilden. Trotz der geringen Hydrolyse des T-Typ-Precursors bilden sich kondensierte  $T^1$ -Zustände. Der T-Typ-Precursor pSTMS ist also kondensierbar obwohl die Hydrolyse behindert ist; dies ist ein Hinweis darauf, dass auch Kondensationen zwischen einer Silanolgruppe an einem D-Typ-Precursor und einem unhydrolysierten pSTMS ablaufen könnten.

**Reine Silanole.** Die vergleichsweise langsam ablaufende Hydrolyse kann in der Simulation umgangen werden, wenn ausschließlich Silanole als funktionelle Gruppen verwendet werden. Es ergibt sich dadurch ein direkter Vergleich der Kondensation der beiden Precursormoleküle DPD und pSTMS. In diesem Fall würde die Reaktion theoretisch auch ohne die zusätzliche Zugabe von Wassermolekülen zur Simulationszelle vollständig ablaufen können, da kein Wasser für eine vorhergehende Hydrolyse benötigt wird. Aus den genannten Gründen der Vergleichbarkeit der unterschiedlichen

Simulationen sind in diesen Simulationszellen zu Beginn der Simulation ebenfalls 300 Wassermoleküle vorhanden.

Ein erster Eindruck für die Simulation ergibt sich aus dem zeitlichen Verlauf der Sauerstoffspezies, der in Abbildung 4.46 gegeben ist. Es zeigt sich eine sofort einsetzende Kondensation der Silanolgruppen, nach 5 ns sind bereits etwa 80 % der eingesetzten Silanolgruppen abreagiert. Siloxan- und Wassersauerstoffatome entstehen im Verhältnis von 1:1, wie es für eine reine Kondensationsreaktion zwischen zwei Silanolen erwartet wird (vgl. Schritt 1 in Abbildung 4.19 auf Seite 114). Nach etwa 4 ns ist die Bildungsgeschwindigkeit zusätzlicher Siloxane bereits relativ klein, die Reaktion ist aber noch nicht vollständig abgeschlossen.

In Abbildung 4.47 ist Entwicklung der Oligomergrößen angegeben. Die Analyse zeigt dabei nach etwa 3.5 ns zum ersten Mal einen Kondensationsgrad von nahezu 100 %, es sind alle Precursormoleküle an der Bildung des Harzes beteiligt. Freie Monomere können nicht mehr gefunden werden, die weiteren Kondensationsreaktionen laufen also zwangsweise entweder als Cluster-Cluster-Kondensation oder als intramolekulare Kondensationen ab. Die zunehmende Dunkelfärbung des Plots zeigt deutlich, dass es vornehmlich zu Cluster-Cluster-Kondensationen kommt; es werden aus mehreren kleineren Oligomeren größere Cluster gebildet. Besonders gut erkennbar ist dies zum

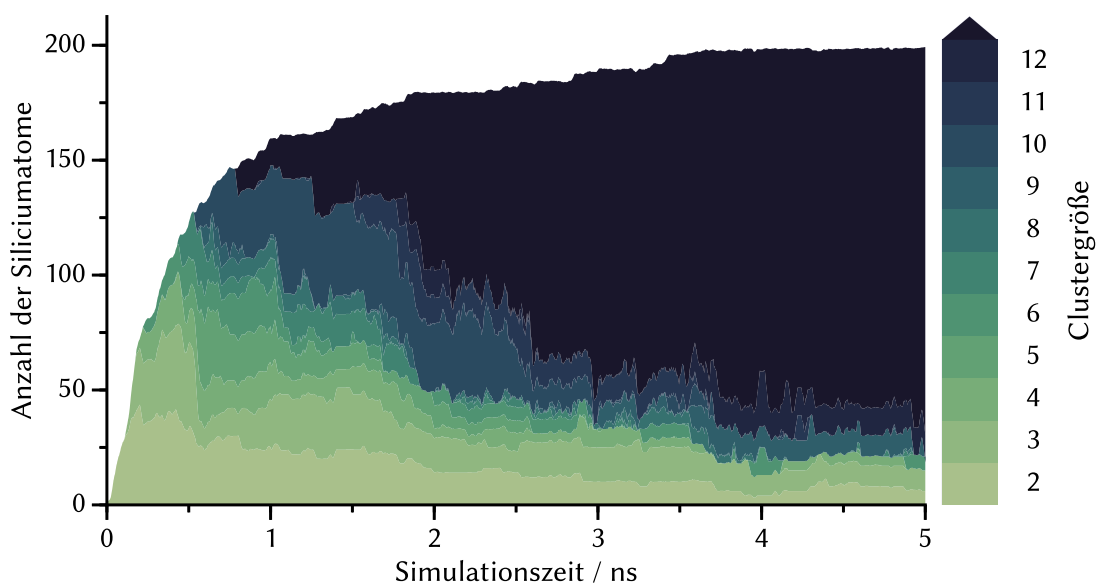


**Abbildung 4.46** Analyse der Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die Kondensation ergibt Wasser- und Siloxansauerstoffspezies etwa im Verhältnis 1:1.

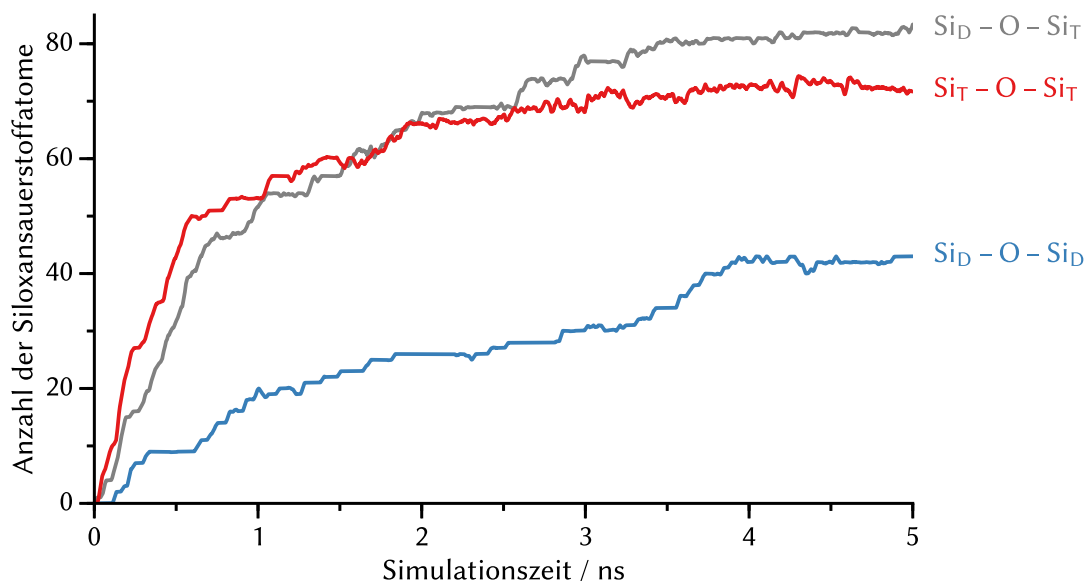
Beispiel nach 0.5 ns, aber auch im weiteren Verlauf lassen sich Hinweise auf diese Reaktion finden.

Um einen besseren Überblick über die Strukturen innerhalb der Oligomere zu erhalten, kann die in Abbildung 4.48 gegebene Darstellung der verschiedenen Siloxansauerstoffatome genutzt werden. Im Gegensatz zu Simulationen, bei denen einer der beiden Precursor als Alkoxysilan eingesetzt wurde, können in diesen Simulationen alle möglichen Siloxansauerstoffatome beobachtet werden.

Dabei kann zu Beginn der Simulation beobachtet werden, dass zunächst bevorzugt Siloxansauerstoffatome mit Beteiligung von mindestens einem T-Typ-Precursor gebildet werden. Dies unterstützt die Vermutung, dass die Kondensation des vollständig hydrolysierten T-Typ-Precursors schneller ist als die Kondensation des D-Typ-Precursors DPD. Ein Vergleich mit der späteren Analyse der Siliciumtypen (vgl. Abbildung 4.49) zeigt, dass in den ersten 0.5 ns fast alle T-Typ-Precursormoleküle die erste Kondensation durchlaufen. Anschließend geht die Bildungsrate der  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ -Spezies deutlich zurück. Besonders schnell ist also vor allem die erste Kondensation, weitere Kondensationsschritte laufen deutlich langsamer ab, möglicherweise aufgrund einer reduzierten Anzahl an möglichen Reaktionspartnern.



**Abbildung 4.47** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die Kondensation beginnt sofort und läuft in den ersten 0.5 ns über Wachstumsreaktionen und anschließend auch über Cluster-Cluster-Kondensationen ab. Nach 3.5 ns beträgt der Kondensationsgrad bereits nahezu 100 %.

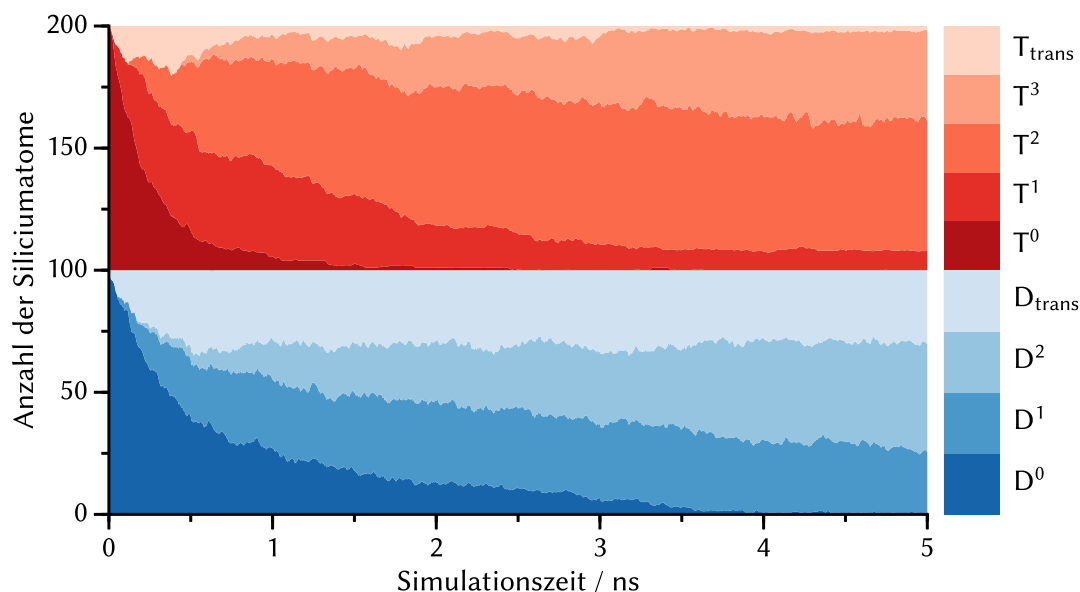


**Abbildung 4.48** In der Polykondensation von ORMOCER®-27sc mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome.

Die Zahl der Si<sub>D</sub>-O-Si<sub>D</sub>-Siloxansauerstoffatome steigt zwar zunächst langsamer an, nach etwa 5 ns liegt das Verhältnis zwischen Si<sub>D</sub>-O-Si<sub>D</sub> und Si<sub>T</sub>-O-Si<sub>T</sub> jedoch bei etwa 2:3. Dies entspricht dem Verhältnis der maximal möglichen Siloxansauerstoffatome pro Precursor und ist daher ein Zeichen dafür, dass der Grad der Kondensation, bezogen auf die Gesamtzahl der möglichen Siloxansauerstoffatome, zu diesem Zeitpunkt wieder gleich ist.

Die Verteilung der Siliciumtypen in Abbildung 4.49 zeigt das erwartete Bild einer hohen Kondensation beider beteiligter Precursor. So beträgt das Verhältnis der T<sup>1</sup>:T<sup>2</sup>:T<sup>3</sup> Siliciumzentren nach 5 ns etwa 1:7:5, dies entspricht in etwa dem in den klassischen Simulationen eingesetzten Verhältnis von 1:5:5, das aus einem typischen Verhältnis der Siliciumzentren im Harz abgeleitet wurde. Für die D-Typ-Precursor kann nach derselben Simulationszeit ein Verhältnis von D<sup>1</sup>- zu D<sup>2</sup>-Siliciumatomen von 4:7 bestimmt werden, das ebenfalls in etwa dem in den klassischen Simulationen eingesetzten 3:8 entspricht.

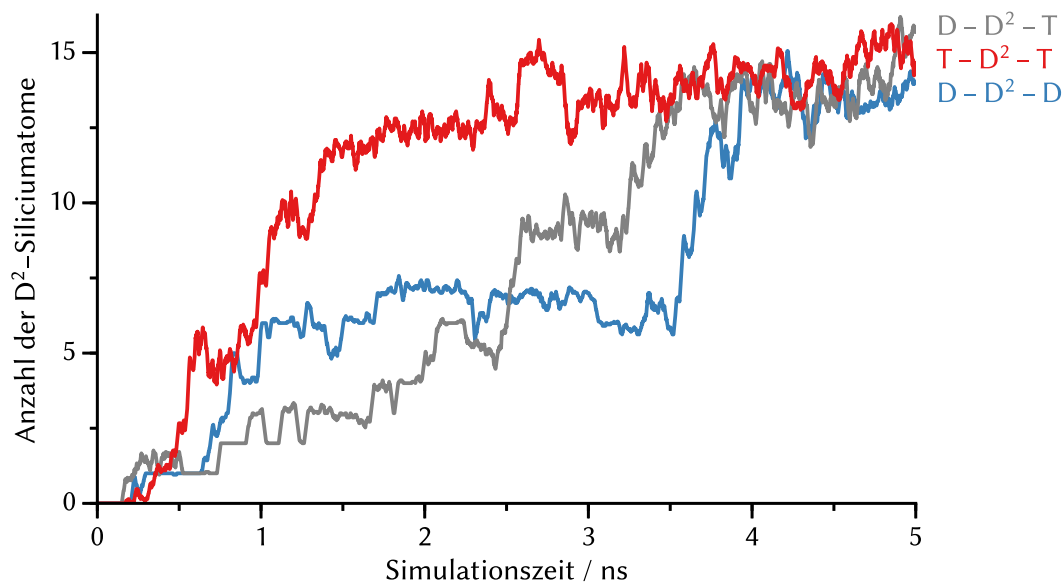
Für die T-Typ-Precursor kann nach etwa 3 ns beobachtet werden, dass sich nur noch kleine Verschiebungen zwischen den unterschiedlichen Zuständen ergeben, größtenteils scheint die Reaktion abgeschlossen zu sein. Gleichzeitig ist für die D-Typ-Precursor ein leichter Rückgang des immer noch stark populierten Übergangszustands beobachtet, der hauptsächlich zugunsten neuer D<sup>2</sup> Siliciumatome abläuft. Eine weitere Kondensation von D<sup>1</sup> zu D<sup>2</sup> wird zusätzlich beobachtet.



**Abbildung 4.49** Analyse der Siliciumtypen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Es wird eine hohe Kondensation von beiden Precursormolekülen erreicht.

Die Analyse der D<sup>2</sup>-Siliciumatome in Abbildung 4.50 zeigt, dass zum Ende der Simulation die drei unterschiedlichen D<sup>2</sup>-Spezies in etwa gleich häufig auftreten. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen des experimentell zugänglichen ORMOCER®-27sc und bedeutet, dass sich die Veränderung der funktionellen Gruppen an einem Precursor auch auf die Kondensation des anderen Precursors auswirkt. Diese Auswertung dient hier als Beispiel und zeigt, dass die speziellen Strukturmotive innerhalb eines Harzes stark von den Ausgangsverbindungen abhängig sind. Weitere unterstützende Analysen für diese Aussage sind in Abbildung 7.3 auf Seite 271 gezeigt.

Dennoch sind die Ergebnisse aus der reinen Analyse der Verteilung der Siliciumtypen weiterhin brauchbar: So kann eine mögliche Interpretation dieses Ergebnisses sein, dass es sich bei dem erreichten Verhältnis um ein strukturell beeinflusstes Verhältnis der Siliciumtypen zueinander handelt, zum Beispiel könnte es durch die organischen Reste des ORMOCER®-27sc bestimmt sein. Darauf weisen auch die Ergebnisse der Vergleichssimulation hin: Die Simulation mit vertauschten funktionellen Gruppen zeigte ein vergleichbares Verhältnis der unterschiedlichen T-Typen untereinander nach derselben Simulationszeit. Hier ist also nicht entscheidend, welchen Typs die über Siloxanbrücken verbundenen Siliciumatome sind, sondern nur, wie viele Siloxanbrücken überhaupt in dem Harz gebildet werden können, ohne dass die Reaktionsgeschwindigkeit so langsam wird, dass die Reaktion de facto zum Erliegen kommt.



**Abbildung 4.50** Analyse der D<sup>2</sup>-Siliciumatome in der Simulation von ORMOCER®-27sc mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

Es muss jedoch beachtet werden, dass die Simulationszeit hier vergleichsweise kurz ist und bei einer längeren Simulation auch noch weitere Reaktionen möglich sind, die eventuell deutlich langsamer ablaufen. Zum Beispiel sind Hydrolysereaktionen von Siloxanbrücken und anschließende Rekondensationen denkbar, die die Oligomerstrukturen beeinflussen ohne einen großen Einfluss auf das Verhältnis der Siliciumtypen zu haben.

**Zusammenfassung.** Die Ergebnisse der Simulationen mit vertauschten oder veränderten funktionellen Gruppen an den Siliciumprecursormolekülen des ORMOCER®-27sc geben, in der vergleichenden Betrachtung mit den Ergebnissen aus der Simulation des regulären ORMOCER®-27sc, Einblicke in die Reaktivität dieses Gesamtsystems. Dabei kann bestätigt werden, dass die Kondensation eines Silanols deutlich schneller abläuft, als eine Hydrolyse und anschließende Kondensation eines Alkoxysilans. Die Hydrolyse ist geschwindigkeitsbestimmend für den Ablauf der Gesamtreaktion.

Wird der T-Typ-Precursor pSTMS in vollständig hydrolysierte Form, also mit drei Silanolgruppen statt drei Alkoxysilanen eingesetzt, ergibt sich nach 5 ns Simulationszeit ein konstantes Verhältnis der unterschiedlichen T-Typ-Siliciumatome, unabhängig von den funktionellen Gruppen am D-Typ-Precursor. Das Verhältnis, das sich in der Simulation ergibt, liegt nah am experimentell ermittelten Verhältnis der T-Typ-

Siliciumatome für das Harz, dass für den regulären ORMOCER®-27sc gefunden wird. Dieses Ergebnis sollte nicht überbewertet werden, kann aber ein Hinweis auf eine strukturelle Begrenzung der Kondensation sein, zumindest unter den gewählten Simulationsbedingungen.

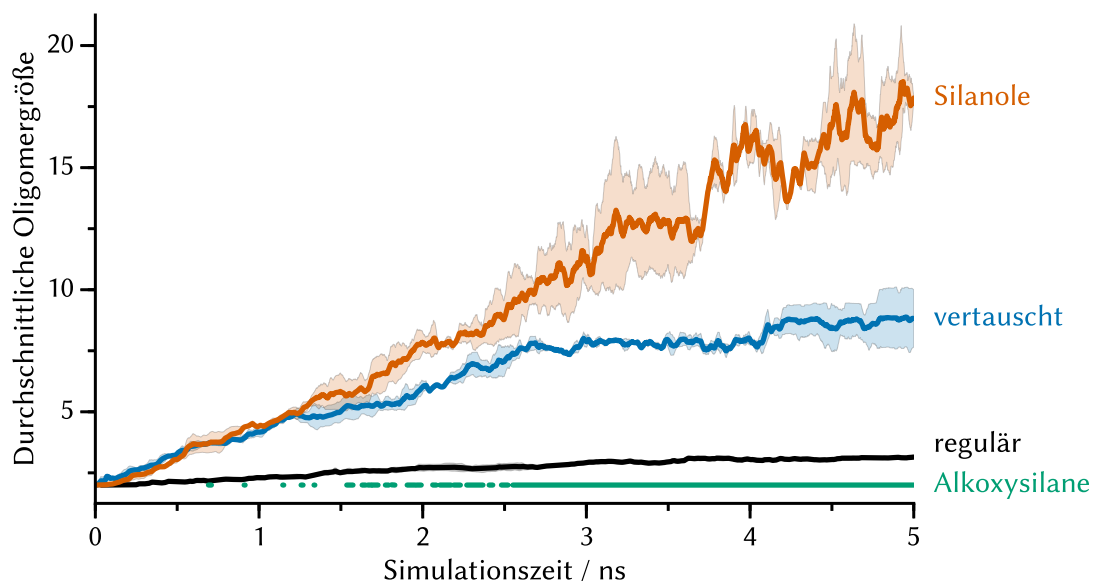
In analoger Form lässt sich auch für den D-Typ-Precursor DPD eine ähnliche Schlussfolgerung ziehen. Allerdings ist der Anteil an nicht zugeordneten Übergangszuständen so hoch, dass eine Quantifizierung des  $D^1:D^2$  Verhältnisses erschwert wird und möglicherweise fehlerbehaftet ist.

Allen Simulationen ist gemein, dass die Bildung eines fünffach koordinierten Übergangszustandes für das Precursormolekül DPD, unabhängig von der Silanol- oder Alkoxysilanfunktionalität, begünstigt ist. Für das Precursormolekül pSTMS kann eine solche Bevorzugung nicht beobachtet werden, nur weniger als 5 % Prozent der eingesetzten Precursormoleküle liegen in einem überkoordinierten Zustand vor. Für die Simulationen mit reinen Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen führt die leichtere Ausbildung von Übergangszuständen am D-Typ-Precursor zu einer deutlich schnelleren Hydrolyse im Vergleich zum T-Typ-Precursor pSTMS.

Ein Vergleich der Entwicklung der mittleren Oligomergröße ist in Abbildung 4.51 gegeben. Dies zeigt einerseits die deutlich beschleunigte Kondensation bei der Verwendung von Silanol-Precursormolekülen, andererseits aber auch den großen Einfluss der Kondensation des T-Typ-Precursors auf das resultierende Harz. So entstehen bei den Simulationen, bei denen pSTMS als Silanol eingesetzt wird, deutlich größere Oligomere. In diesen Fällen treten auch  $T^3$ -Zustände auf, die auf die beginnende Ausbildung eines Oligomernetzwerkes hindeuten können. Simulationen, in denen pSTMS als Alkoxysilan eingesetzt wird, führen in vergleichbarer Zeit hingegen nicht zu  $T^3$ -Zuständen.

Bei den Simulationen, in denen nur Alkoxysilanprecursor eingesetzt werden, liegt die durchschnittliche Oligomergröße über den gesamten betrachteten Reaktionszeitraum bei exakt 2.0 (ausschließlich Dimere). Die durchschnittliche Oligomergröße steigt für den regulären ORMOCER®-27sc auf etwa 3 an; bei einem Vertauschen der Funktionalitäten sind die Oligomere etwa acht Precursormoleküle groß. Dies ist auf die erhöhte Kondensationsneigung des vollständig hydrolysierten T-Typ-Precursors pSTMS zurückzuführen. Zusätzlich ermöglichen die bereits angesprochenen  $T^3$ -Siliciumzustände eine Quervernetzung; die Bildung von größeren Oligomeren ist dadurch zusätzlich vereinfacht.

Werden ausschließlich Silanole verwendet, sind bereits nach 3.5 ns alle Precursormoleküle zumindest einfach kondensiert. Anschließend können nur noch Cluster-Cluster-Kondensationen oder intramolekulare Kondensationen ablaufen. Aus der Übersicht



**Abbildung 4.51** Entwicklung der mittleren Oligomergröße in den Simulationen der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc mit regulärer (*schwarz*,  $N = 3$ ) und vertauschter (*blau*) Funktionalität sowie reinen Silanol- (*orange*) und reinen Alkoxysilanprecursormolekülen (*grün*).  $N = 2$ ,  $ci = 0.68$ .

der durchschnittlichen Oligomergrößen geht hervor, dass die durchschnittliche Oligomergröße weiter auf über 15 Precursormoleküle pro Oligomer ansteigt, es sind also auf jeden Fall Cluster-Cluster-Kondensationen für den weiteren Verlauf der Reaktion entscheidend. Für ORMOCER®-27sc kann daraus abgeleitet werden, dass ein hoher Hydrolysegrad der Precursor Cluster-Cluster-Kondensationen begünstigt. Da dieser hohe Hydrolysegrad für die Simulation von ORMOCER®-27sc nicht gegeben ist, sind Cluster-Cluster-Kondensationen in diesen Simulationen vergleichsweise selten.

Insgesamt zeigt sich, dass die erste Kondensation eines bereits hydrolysierten Precursors in allen Fällen nicht behindert ist. Damit ist die eventuell vorhergehende Hydrolyse eines Alkoxysilans in jedem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

#### 4.2.2 Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I

ORMOCER®-I wird aus den Precursormolekülen Diphenylsilandiol (DPD) und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) im Verhältnis 1:1 synthetisiert (vgl. Abbildung 2.3 auf Seite 23). Im Vergleich zu ORMOCER®-27sc wird ein anderer T-Typ-Precursor verwendet. Dieser ist ebenfalls ein Alkoxysilan mit drei hydrolysierbaren Methoxygruppen am Silicium, allerdings wird eine andere polymerisierbare Gruppe als



organische Funktionalität eingesetzt. Diese trägt als Methacrylsäureester zwei weitere Sauerstoffatome, die nicht an der Polykondensationsreaktion teilnehmen.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 dargestellt, ist für die Simulation dieser Sauerstoffatome ein zusätzlicher Atomtyp nötig. Dieser als „unreaktiver Sauerstoff“ ( $O_u$ ) bezeichnete Atomtyp wurde aus den Parametern des bisherigen Sauerstoffatoms abgeleitet und ausschließlich in der kovalenten Si– $O_u$ -Bindung verändert (vgl. S. 67). Dieser Atomtyp bildet keine kovalenten Bindungen zum Siliciumatom aus. Zusätzlich wird in den Simulationen die C= $O_u$ -Bindung mit dem RATTLE Algorithmus fixiert, um die Bindungsordnung der Doppelbindung zu erhalten [185].

Die im Folgenden vorgestellten Simulationen der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I zeigen, dass das erweiterte Kraftfeld die Anforderungen erfüllen kann: Erstens soll die Simulation der Polykondensation von ORMOCER®-I unter Unterdrückung von Nebenreaktionen, zweitens der Vergleich der Reaktion für ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc ermöglicht werden.

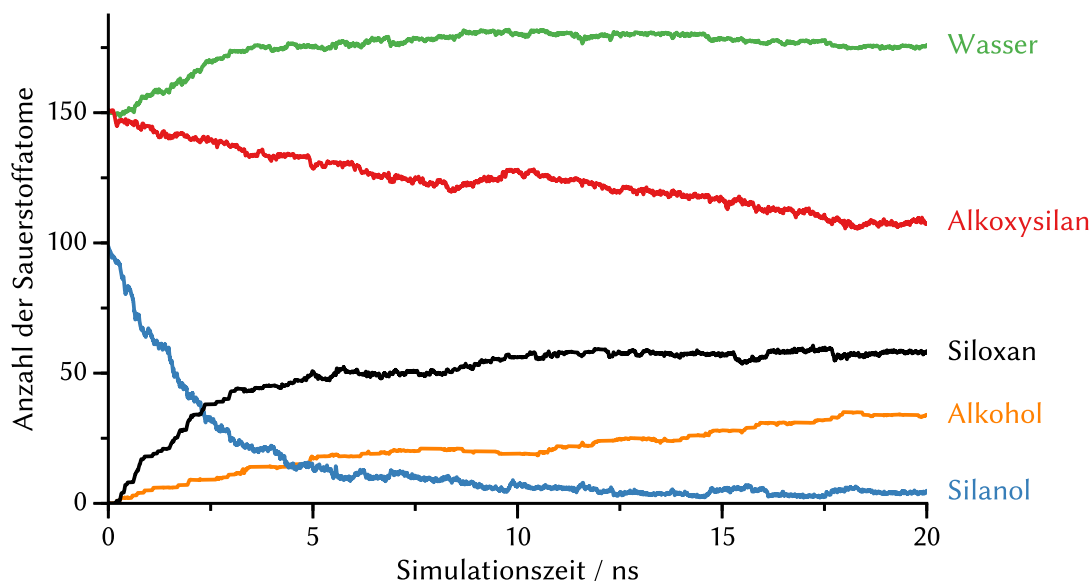
Die Simulationen werden unter Zugabe von zusätzlichen Wassermolekülen im Verhältnis von 1:1 zu den eingesetzten Alkoxysilangruppen im ORMOCER®-I durchgeführt. Wie bei ORMOCER®-27sc handelt es sich dabei um ein *Modell der experimentellen Bedingungen*, das die homogene Verteilung des Wassers wiedergibt, das aus Kondensationsreaktionen von zwei Silanolen entsteht (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Für die Synthese von ORMOCER®-I kann dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ebenfalls entnommen werden, dass mehr Alkoxysilangruppen umgesetzt werden, als Silanole verfügbar sind [47]. Auch in diesem Fall ist das nur auf nicht vollständig trockene Reaktionsbedingungen oder das Vorliegen partiell hydrolysierter Precursormoleküle zurückzuführen.

### Simulationen mit 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen

Die kleinsten Simulationszellen, an denen die generelle Eignung des erweiterten Kraftfeldes überprüft wird, bestehen aus 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen. An diesen können die längsten Simulationszeiten erreicht werden (20 ns).

**Sauerstoffspezies.** Einen ersten Einblick in den Ablauf der Simulation liefert die zeitliche Entwicklung der verschiedenen Sauerstoffspezies (Abbildung 4.52). Es zeigt sich eine schnelle Kondensation unter Verbrauch von hauptsächlich Silanolsauerstoffatomen, die zu Siloxansauerstoffatomen reagieren. Innerhalb der ersten 2.5 ns bilden sich als Folge der Kondensation zunächst etwa 25 zusätzliche Wassermoleküle. Anschließend bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Wasser, was in der Hydrolyse der Alkoxysilane verbraucht wird und dem Wasser, das aus Kondensationsreaktionen entsteht.



**Abbildung 4.52** Analyse der Sauerstoffspezies in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle).

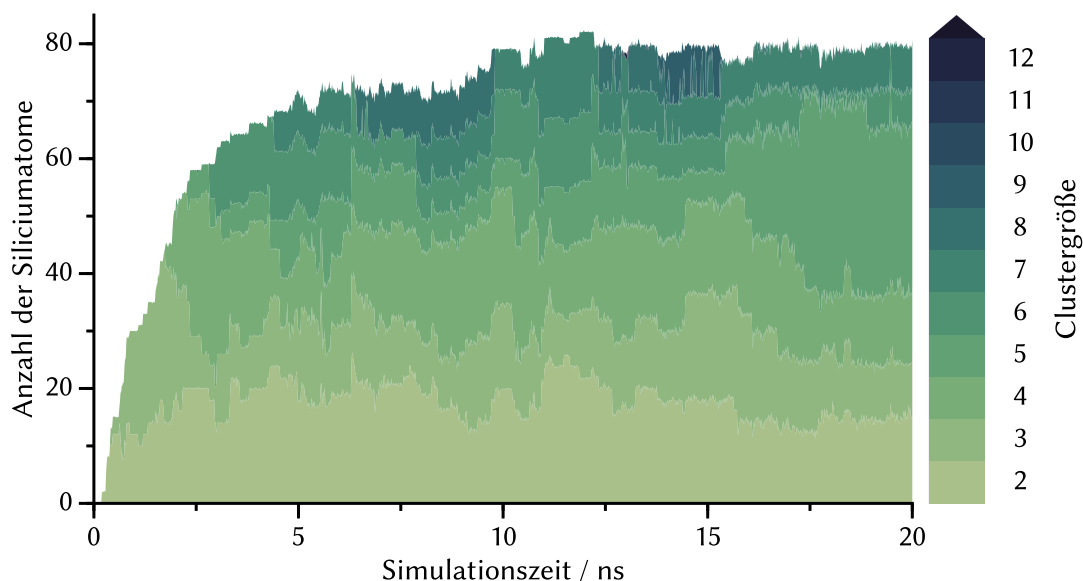
sationen zweier Silanole entsteht. Die Anzahl der freien Wassermoleküle ist daher in etwa konstant. Die Zahl der Siloxansauerstoffatome steigt nur noch langsam an.

Am Ende der Simulation nach 20 ns ist die gebildete Anzahl von Alkoholmolekülen etwas mehr als halb so groß wie die Anzahl der Siloxansauerstoffatome. Das kann als Hinweis auf eine hohe Beteiligung der T-Typ-Precursor an den gebildeten Oligomeren gedeutet werden, sofern die Kondensationsreaktionen unter Beteiligung dieses Precursors hinreichend schnell sind.

Die initiale Kondensation der Silanole ist nach etwa 10 ns größtenteils abgeschlossen. Die Zahl der freien Silanole fluktuiert anschließend um etwa 5 Silanole in der Simulationszelle. Dies entspricht 2.5 % der eingesetzten Siliciumatome; es stehen also nur wenige Silanole für Kondensationen zur Verfügung. Die verlangsamte Bildung neuer Siloxansauerstoffatome ist daher auf die wenigen freien Silanole zurückzuführen.

**Oligomere.** Die gebildeten Oligomere in dieser Simulation haben eine Größe von maximal neun Precursoreinheiten, wie aus der Darstellung der Clustergrößen in Abbildung 4.53 ersichtlich wird. Dieses tritt jedoch nur kurzzeitig auf, am Ende der Simulation sind die Oligomere, mit einer Ausnahme, aus 2 – 6 Precursormolekülen zusammengesetzt.

Der generelle Verlauf zeigt, dass die Kondensation der Monomere in den ersten 10 ns abläuft; zu diesem Zeitpunkt sind 80 % der Monomere mindestens einfach kondensiert.

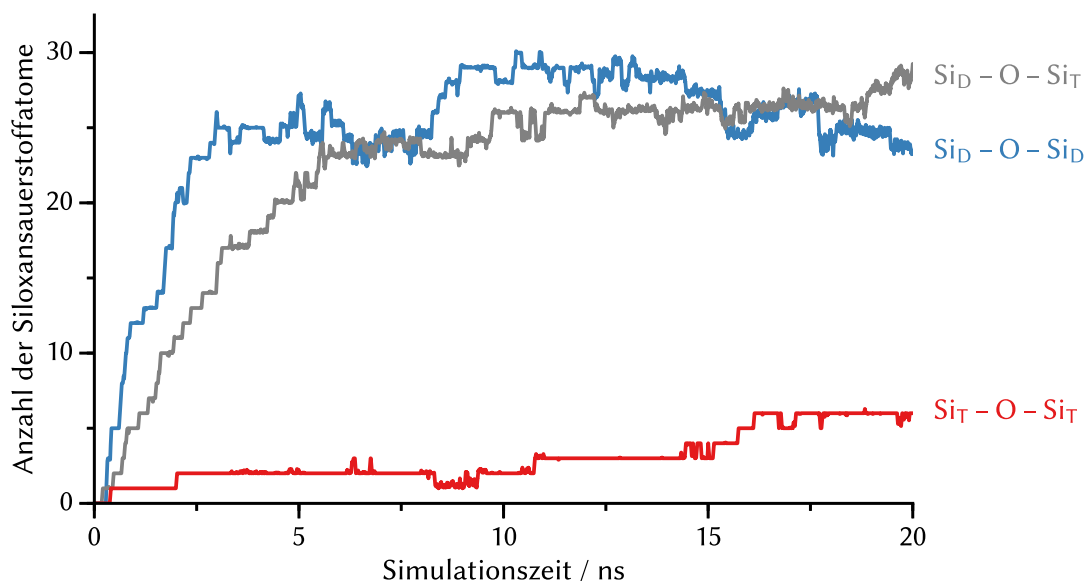


**Abbildung 4.53** Analyse der gebildeten Oligomere in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle).

In der Folge laufen zwar noch weitere Kondensationen ab, größtenteils gibt es jedoch nur Verschiebungen innerhalb der bereits kondensierten Siliciumatome. Dabei treten auch Rückreaktionen auf, in denen Siloxanbrücken gebrochen werden und sich die Größe des Oligomers verkleinert.

Die in Abbildung 4.54 dargestellte, zeitliche Entwicklung der unterschiedlichen Siloxansauerstoffatome zeigt, dass in den Oligomeren Siloxansauerstoffatome zwischen allen möglichen Kombinationen von Precursormolekülen gefunden werden. Zwar dominieren die Struktur motive  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$  und  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_T$ , aber auch die Verbrückung von zwei T-Typ-Siliciumatomen über ein Siloxanatom ( $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ ) tritt auf.

Die Verknüpfung von zwei T-Typ-Siliciumatomen über ein Siloxansauerstoffatom wird schon zu Beginn der Reaktion gefunden, in dieser Simulation wird allerdings insbesondere in der zweiten Hälfte eine verstärkte Bildung beobachtet. In diesem Zeitraum geht die Zahl der  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ -Verknüpfungen zurück, diese werden also zugunsten der  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ -Verknüpfungen aufgelöst. Ob dies aus energetischen Gründen geschieht, von der hohen Simulationstemperatur verfälschend beeinflusst wird oder durch die vergleichsweise kleine Simulationszelle bedingt ist, lässt sich an dieser Stelle nicht abschließend klären.



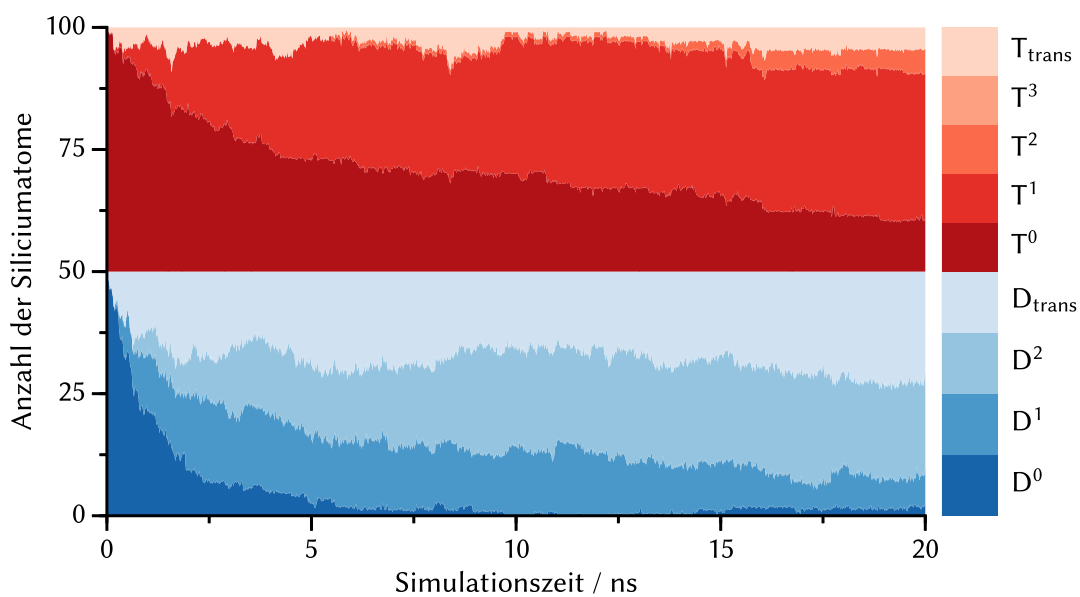
**Abbildung 4.54** In der Polykondensation von ORMOCER®-I (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome.

**Siliciumtypen und -koordinationszahlen.** Die Analyse der Siliciumtypen in Abbildung 4.55 zeigt eine ausgeprägte Kondensation von beiden Precursormolekülen. Dabei ist das DPD nach etwa 7 ns nicht mehr im monomeren  $\text{D}^0$ -Zustand zu beobachten, der Anteil der  $\text{T}^0$ -Zustände beträgt nach 20 ns noch etwa 20 %.

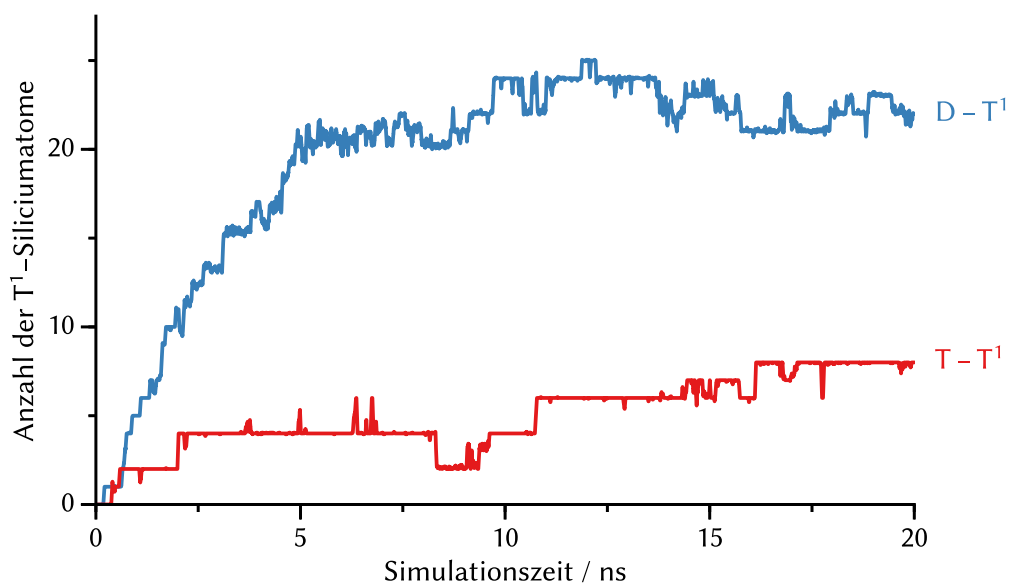
Eine quantitative Auswertung der eindeutig definierten Zustände des D-Typ-Precursors DPD ist nur bedingt möglich, da sich ein Großteil der Siliciumatome in einem Übergangszustand (Überkoordination) befindet. Unter den eindeutig definierten Zuständen dominiert der  $\text{D}^2$ - den  $\text{D}^1$ -Zustand.

Für den T-Typ-Precursor MEMO werden wenige Übergangszustände beobachtet. Am Ende der Simulation liegt der Großteil der Siliciumatome des T-Typ-Precursors im  $\text{T}^1$ -Zustand vor, aber auch einzelne Kondensationen in den  $\text{T}^2$ -Zustand sind bereits abgelaufen. Quervernetzende  $\text{T}^3$ -Zustände werden nicht beobachtet.

Die  $\text{T}^1$ -Zustände werden vor allem durch Kondensation eines D- an ein T-Typ-Precursormolekül hervorgerufen (Abbildung 4.56). Diese Kondensation läuft insbesondere zu Beginn der Reaktion innerhalb der ersten 5 ns ab, in dieser Zeit werden auch fast alle Silanolgruppen der Ausgangsverbindung verbraucht (vgl. Abbildung 4.52). Das Strukturmotiv  $\text{T-T}^1$  lässt sich in geringerem Maße ebenfalls schon zu Beginn der Reaktion finden, obwohl für dessen Bildung mindestens eine Hydrolyse an einem T-Typ-Precursor ablaufen muss. Dies kann als erstes Anzeichen für eine einfachere



**Abbildung 4.55** Analyse der Siliciumtypen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle).



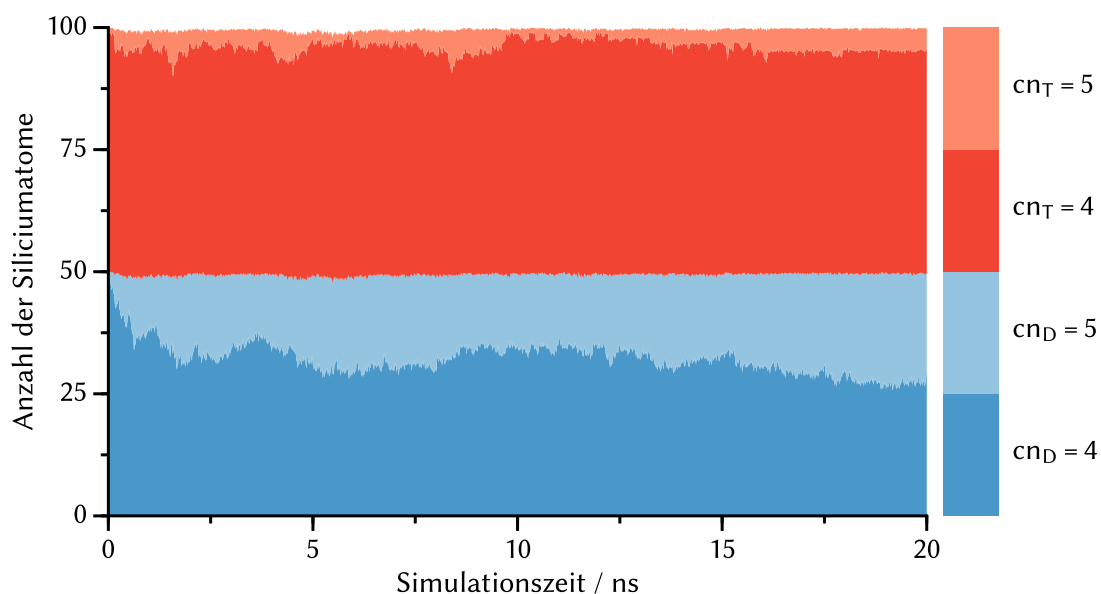
**Abbildung 4.56** Analyse der über ein Siloxansauerstoffatom verbundenen Siliciumatomtypen für T<sup>1</sup>-Siliciumatome in der Polykondensation von ORMOCER®-I (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle).

Hydrolyse des MEMO-Precursors von ORMOCER®-I im Vergleich zum pSTMS-Precursor von ORMOCER®-27sc gewertet werden, erfordert aber weitere Verifizierung.

Die Analyse der Koordinationszahlen und Auswertung der Stabilität der Si–C-Bindungen in Abbildung 4.57 zeigt, dass die Si–C-Bindungen in dieser Simulation etwas instabiler sind als in vergleichbaren Simulationen des ORMOCER®-27sc. So können am Übergang der blauen und roten Flächen leichte Unebenheiten bemerkt werden. Dennoch wird keine Si–C-Bindung dauerhaft gebrochen; es ergeben sich keine klar abgegrenzten Stufen.

Zum Ende der Simulation liegt der Anteil an überkoordinierten D-Typ-Siliciumatomen bei fast 50 %. Dies ist ein sehr hoher Wert, insgesamt kommt es auch zu großen Schwankungen in der Zahl der überkoordinierten D-Typ-Siliciumatome. Die Simulationen der kleinen Zellen von ORMOCER®-I sind daher selbst für eine grobe Übersicht über den Reaktionsverlauf ungeeignet; insbesondere die Auswertungen der Oligomere und der Siliciumtypen lassen viele Fragen unbeantwortet.

Aufgrund der Schwierigkeiten der Simulation von ORMOCER®-I in kleinen Simulationenzellen und rückblickend auf die Simulationen von ORMOCER®-27sc sollte auch für ORMOCER®-I mit vergrößerten Zellen überprüft werden, ob die Ergebnisse durch



**Abbildung 4.57** Analyse der Koordinationszahl (cn) des Siliciums in den D-Typ (blau, zwei Si–C-Bindungen) und T-Typ (rot, eine Si–C-Bindung) Precursorverbindungen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (100 Precursor-, 150 Wassermoleküle). Der Übergang der blauen und roten Flächen ist nicht glatt, einzelne Si–C-Bindungen werden also kurzzeitig gebrochen.

die Wahl der Zellgröße beeinflusst werden. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, ob sich größere Oligomere bilden und ob der Anteil überkoordinierter Siliciumatome zurückgeht.

### **Simulationen mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen**

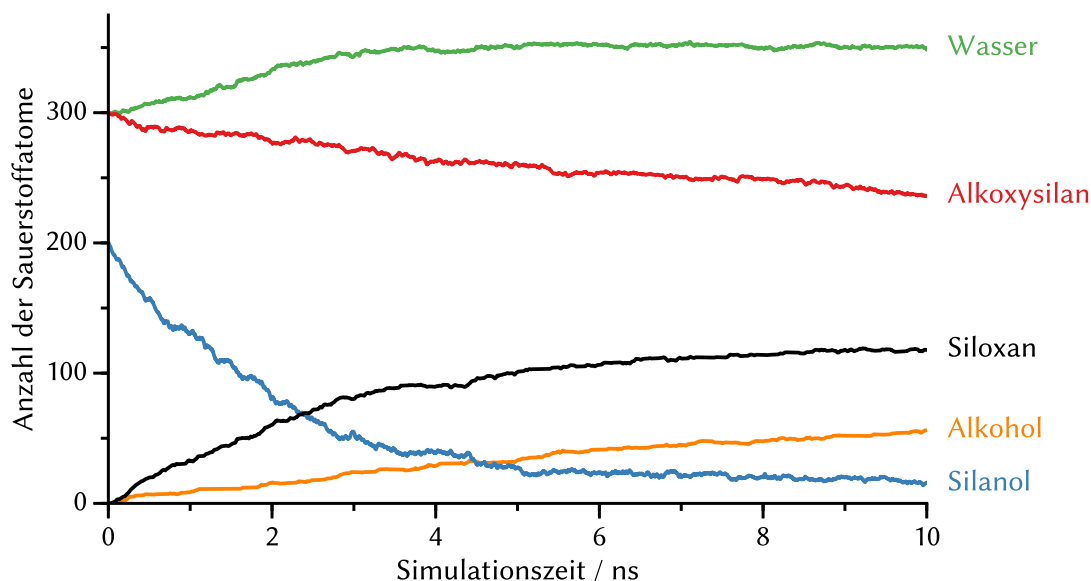
In den Simulationen mit 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen waren die Oligomere aus maximal neun Precursoreinheiten aufgebaut. Bereits bei dieser Größe sind Selbstwechselwirkungen unter den Oligomeren nicht mehr auszuschließen.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen an ORMOCER®-27sc zeigten, dass die Simulation von größeren Zellen notwendig ist, um eine bessere Beschreibung der Reaktion zu erhalten. Insbesondere waren die gebildeten Oligomere von der Größe der Simulationszelle abhängig. Im Fall des ORMOCER®-I wurde zusätzlich festgestellt, dass eine große Zahl von Übergangszuständen an D-Typ-Siliciumatomen auftraten; dieses Verhalten soll an größeren Simulationszellen überprüft werden.

**Sauerstoffspezies.** Die Auswertung der Sauerstoffspezies in einer größeren Simulationszelle von ORMOCER®-I in Abbildung 4.58 zeigt qualitativ zunächst ein mit der kleineren Simulationszelle vergleichbares Verhalten. Es werden in den ersten 4 ns mehr Wassermoleküle aus der Kondensation der Silanole frei, als in der Hydrolyse der Alkoxysilane verbraucht werden. Nach etwa 4 ns stellt sich ein Gleichgewicht ein, sodass die Anzahl der Wassermoleküle dann in etwa konstant bei 50 Wassermolekülen über dem Startwert verbleibt. Im Vergleich zu den kleineren Simulationszellen ist dies eine langsamere Einstellung des Gleichgewichts. Das Verhältnis von anfänglich vorhandenen Silanolgruppen zur Zahl der zusätzlichen Wassermoleküle in der Simulation ist hingegen für kleine und große Simulationszellen äquivalent.

Der Rückgang der Anzahl der Alkoxysilane korreliert mit dem Anstieg der Alkoholmoleküle, sodass von einem relativ zügig zerfallendem Übergangszustand ausgegangen werden kann, sofern dieser ein Alkoxysilan beinhaltet. Im Verlauf der Simulation verlangsamt sich die Kondensation; nach etwa 5 ns werden weniger Silanole verbraucht und die Anzahl der Siloxansauerstoffatome steigt langsamer an. Daraus kann geschlossen werden, dass in dem System nach der anfänglich sehr schnellen Kondensationen zwischen den Silanolgruppen nun die Hydrolyse der Alkoxysilane die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Die Zahl der Silanole liegt im zweiten Teil bei etwa 15 – 25, das entspricht ca. 10 % der eingesetzten Siliciumatome. Dies ist deutlich mehr, als am Ende der Simulation in den kleinen Simulationszellen und ein Hinweis darauf, dass die Kondensationsreaktion



**Abbildung 4.58** Analyse der Sauerstoffspezies während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

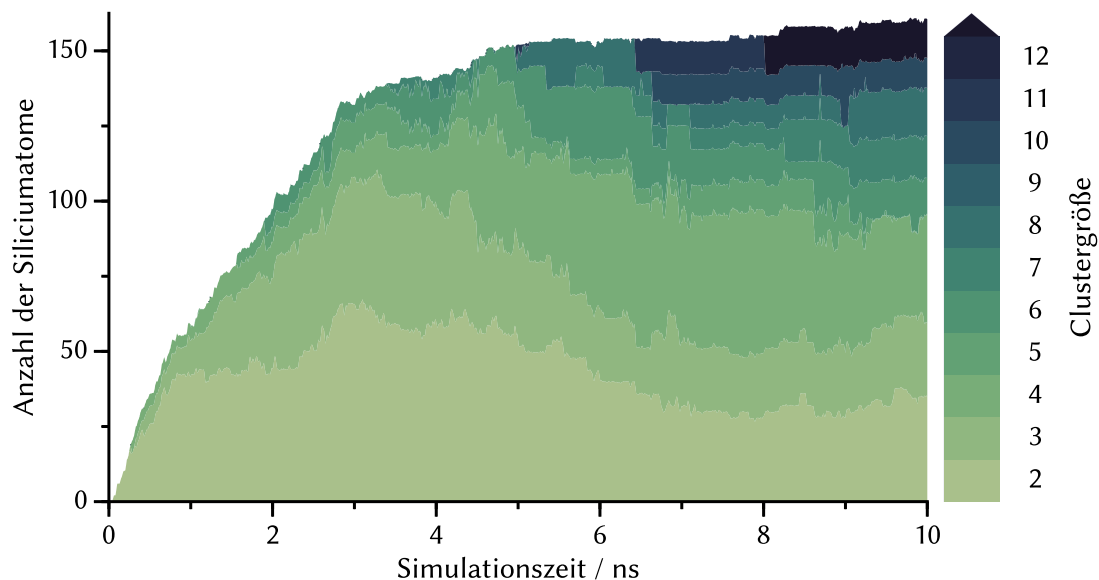
nach 10 ns noch nicht abgeschlossen ist.

**Oligomere.** Die Auswertung der Oligomergrößen (Abbildung 4.59) zeigt für diese Simulation eine zügige Bildung von etwa 20 Dimeren innerhalb von 1 ns. Durch folgende Wachstumsreaktionen werden weiter Precursormoleküle verbraucht, ein Kondensationsgrad von 50 % wird nach etwa 2 ns erreicht. Nach 5 ns sind etwa 80 % der Precursor über mindestens eine Siloxanbrücke verbunden, dieser Kondensationsgrad steigt im weiteren Verlauf kaum noch an. Der Verlauf unterscheidet sich von Simulation zu Simulation, vergleichbar mit der Bildung der Oligomere im Experiment. Weitere Auswertungen der Oligomergrößen sind in Abbildung 7.23 gezeigt. Die erreichte Verteilung der Oligomergröße ist insgesamt inhomogen; nach 10 ns Simulationszeit liegen unter den gebildeten Oligomeren Siloxane mit zwei bis zwölf Siliciumatomen vor.

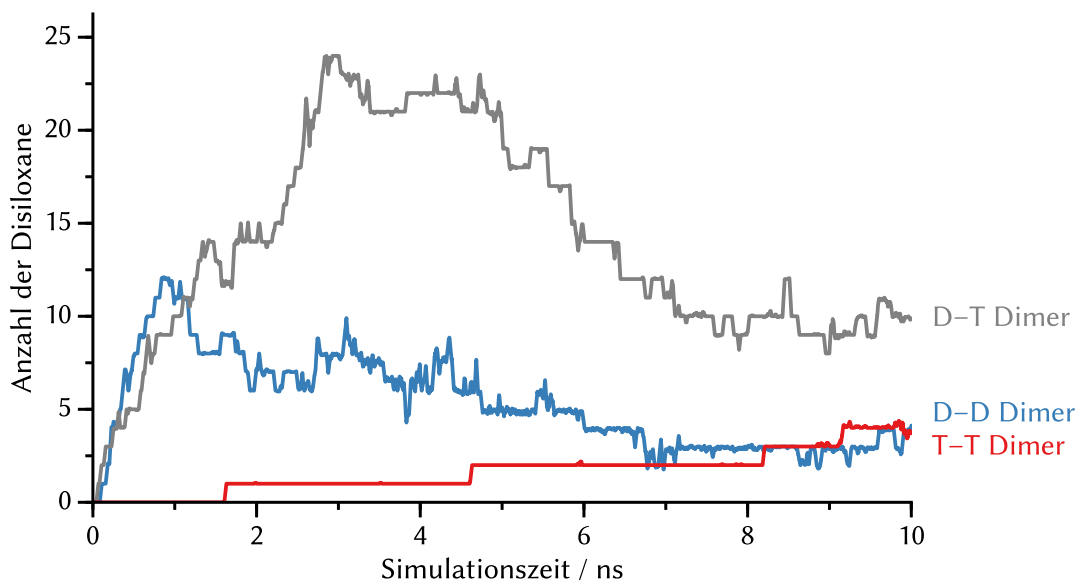
Zu Beginn der Reaktion werden hauptsächlich Disiloxane gebildet, die unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können. Abbildung 4.60 zeigt den zeitlichen Verlauf der Anzahl der unterschiedlichen Disiloxane.

Die in der ersten Nanosekunde gebildeten Disiloxane sind zu gleichen Teilen D–D-Spezies aus zwei DPD-Precursormolekülen und D–T-Spezies aus einem DPD- und einem MEMO-Molekül. Die D–D-Moleküle reagieren jedoch schneller zu größeren Oligomeren, sodass sich für diese ein Maximum bereits nach 1 ns ergibt. Für die D–T-Spezies wird ein solches Maximum erst nach 3 ns erreicht, zu diesem Zeitpunkt liegen





**Abbildung 4.59** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Nach 10 ns beträgt der Kondensationsgrad etwa 80 %.



**Abbildung 4.60** Übersicht über die in der Polykondensation von ORMOCER®-I (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle) auftretenden Disiloxane. Die Bildung des Disiloxans aus zwei DPD-Molekülen oder einem DPD- und einem MEMO-Molekül erfolgt schneller und häufiger als die Bildung von Disiloxanen aus zwei MEMO-Molekülen.

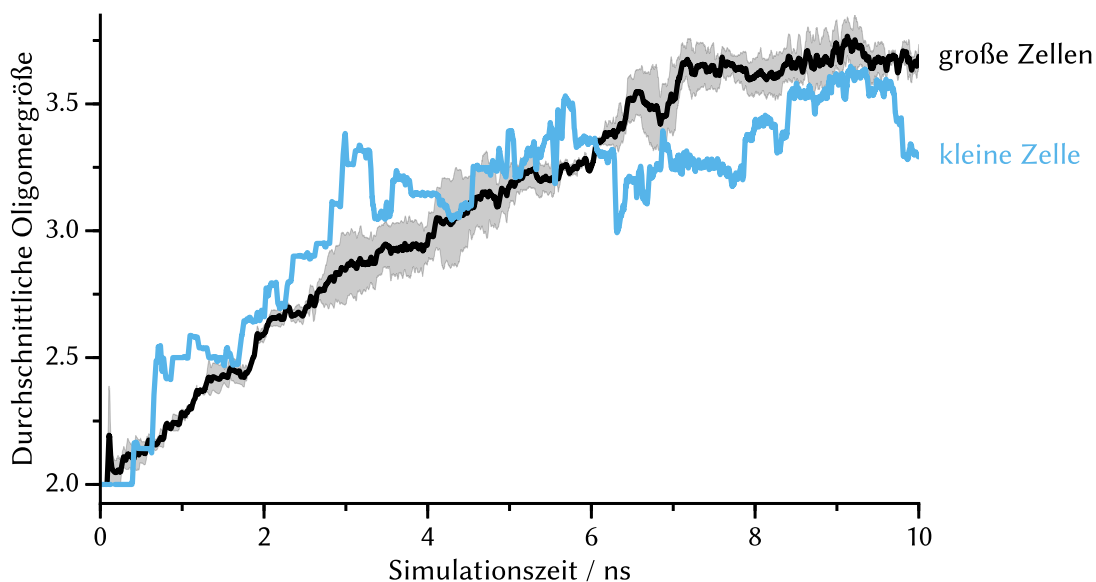
etwa 24 dieser Moleküle vor.

Eine reduzierte Übersicht aller gebildeten Oligomere ergibt sich aus der Auswertung der mittleren Oligomergrößen (Abbildung 4.61). Es zeigt sich, dass für die größeren Simulationszellen ein größtenteils stetiger Anstieg der Oligomergröße beobachtet wird; in der Simulation der kleineren Simulationszelle ergeben sich größere Schwankungen der durchschnittlichen Oligomergröße.

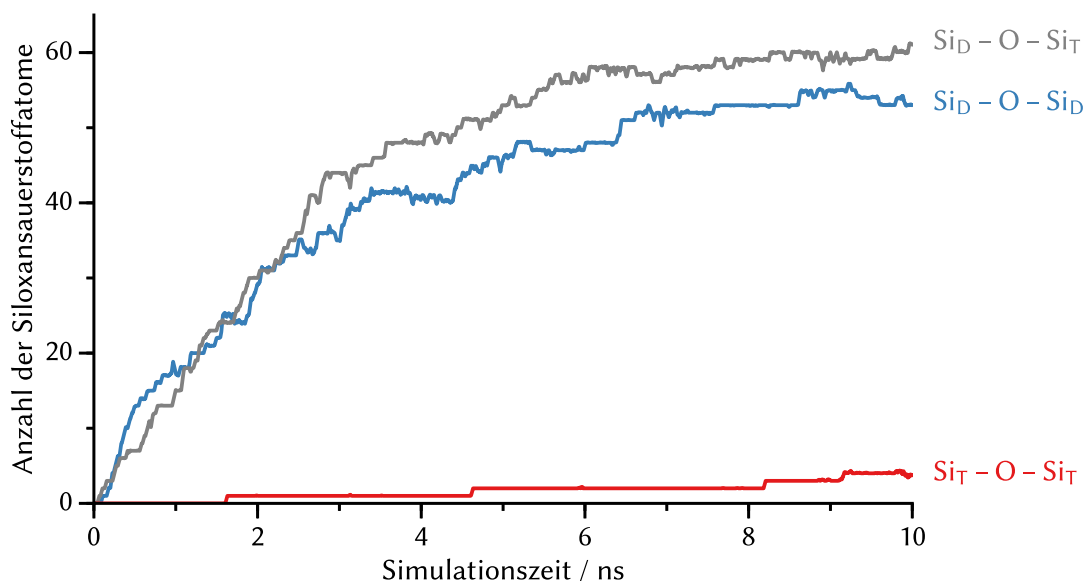
Dies relativiert die Geschwindigkeitsvorteile der kleinen Zellen, da die auftretenden Schwankungen zeigen, dass die statistische Genauigkeit von diesen Simulationen unzureichend ist. Für die großen Zellen ergibt sich hingegen ein Verlauf, der für alle drei betrachteten Simulationszellen ähnlich ist. Die Oligomere in den größeren Simulationszellen bestehen nach 10 ns aus etwa 3.7 Precursoreinheiten und sind damit nur unwesentlich kleiner als die Oligomere in vergleichbaren Simulationen am Material ORMOCER®-27sc (3.75).

Die in den Oligomeren auftretenden Siloxanbrücken sind in Abbildung 4.62 nach den verbrückten Siliciumatomen differenziert dargestellt. Wie in der kleineren Zelle zeigt sich eine Bevorzugung der  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ - und  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_T$ -Verknüpfungen gegenüber den  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ -Verknüpfungen. Beide Struktur motive, die ohne vorhergehende Hydrolyse eines T-Typ-Precursors gebildet werden, treten in etwa im Verhältnis 1:1 auf.

Siloxanbrücken, die zwei T-Typ-Siliciumatome verknüpfen ( $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ ) sind selten, treten aber im Laufe der Simulation ebenfalls auf. In der kleineren Simulationszelle ist



**Abbildung 4.61** Vergleich der mittleren Oligomergröße in den Simulationen der Polykondensation von ORMOCER®-I. Große Zellen:  $N = 3$ ,  $ci = 0.68$ .



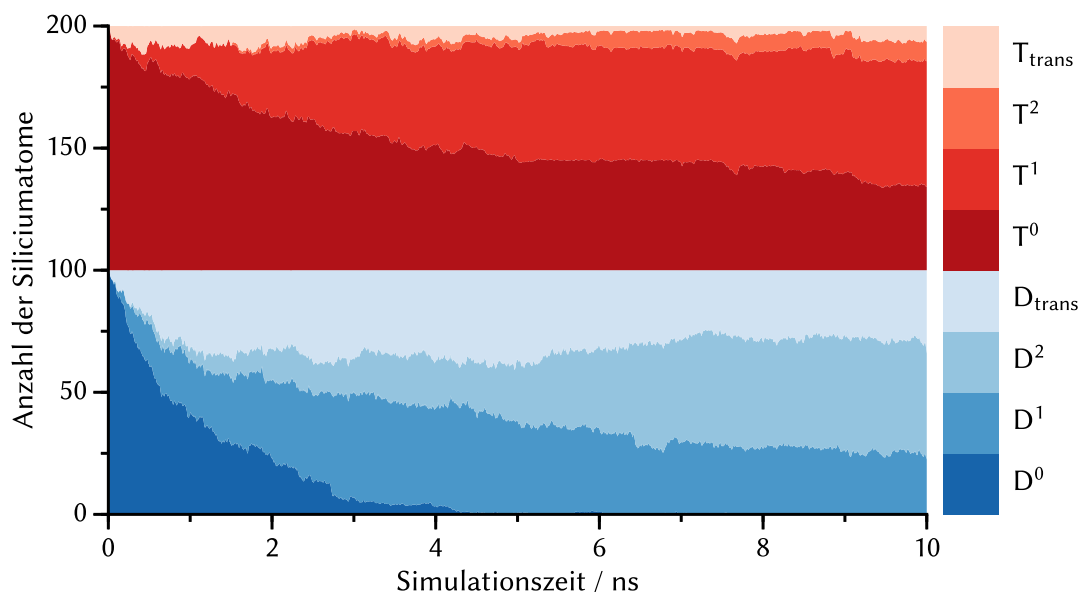
**Abbildung 4.62** In der Polykondensation von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome.

dieses Strukturmotiv etwas häufiger zu finden, wird aber auch dort von den anderen beiden Verknüpfungstypen dominiert.

Insgesamt ist die Hydrolyse der T-Typ-Precursormoleküls MEMO vermutlich deutlich langsamer als die beiden möglichen Kondensationsreaktionen. Bei einer sehr schnell ablaufenden Hydrolyse müsste sich dieses auch in den beobachteten Siloxantypen an einem deutlich größeren Anteil von  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ -Siloxanen abzeichnen. Die Kondensation zwischen einem Silanol an einem D-Typ-Siliciumatom und einem T-Typ-Siliciumatom scheint nicht behindert zu sein. Dies führt zu der großen Anzahl an  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_T$ -Siloxansauerstoffatomen, die ähnlich oft wie die  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ -Siloxansauerstoffatome auftreten.

**Siliciumtypen und -koordinationszahlen.** Bei der Analyse der Siliciumtypen (Abbildung 4.63) wird zunächst die deutlich schnellere Kondensation des D-Typ-Precursors DPD im Vergleich zum T-Typ-Precursor MEMO deutlich. Zusätzlich zeigt sich erneut eine starke Überkoordination des D-Typ-Siliciums des DPD; jedoch in geringerem Maße als in der kleinen Simulationszelle.

Die Kondensation verläuft mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie für die kleine Simulationszelle. Nach 10 ns sind etwa 30 % der T-Typ-Precursor noch nicht kondensiert. Der Großteil der T-Typ-Precursor liegt zu diesem Zeitpunkt als  $\text{T}^1$  vor, nur wenige

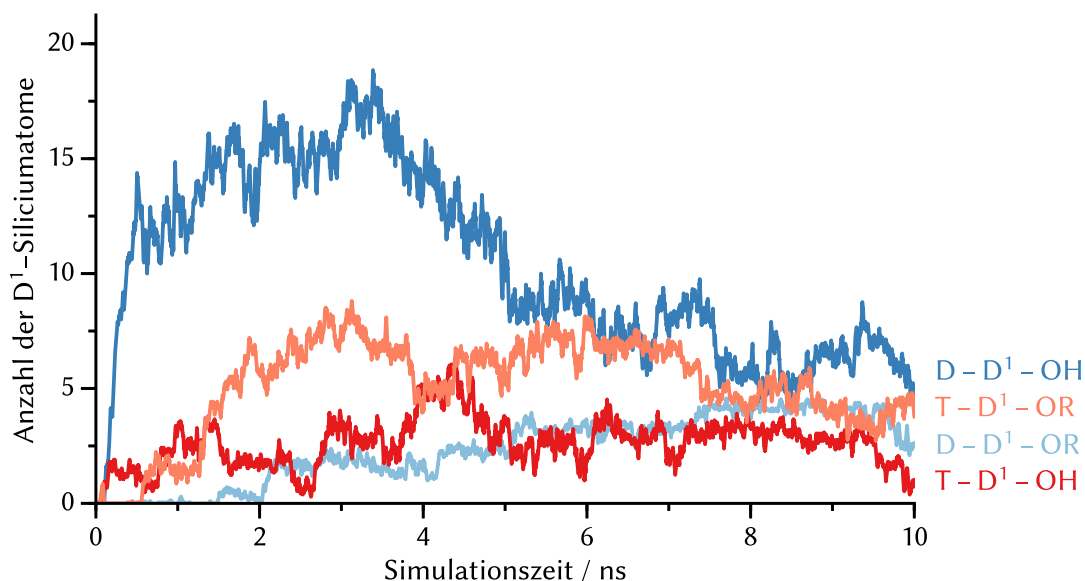


**Abbildung 4.63** Analyse der Siliciumtypen während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die Kondensation des Precursors vom D-Typ (DPD, Silanol, *blaue Flächen*) verläuft deutlich schneller als die Kondensation des T-Typ-Precursors (MEMO, Alkoxy-silan, *rote Flächen*).

sind bereits in  $T^2$  kondensiert. Quervernetzende  $T^3$ -Siliciumatome werden noch nicht gefunden; Übergangszustände des T-Typ-Precursors MEMO treten nur zu einem kleinen Anteil auf.

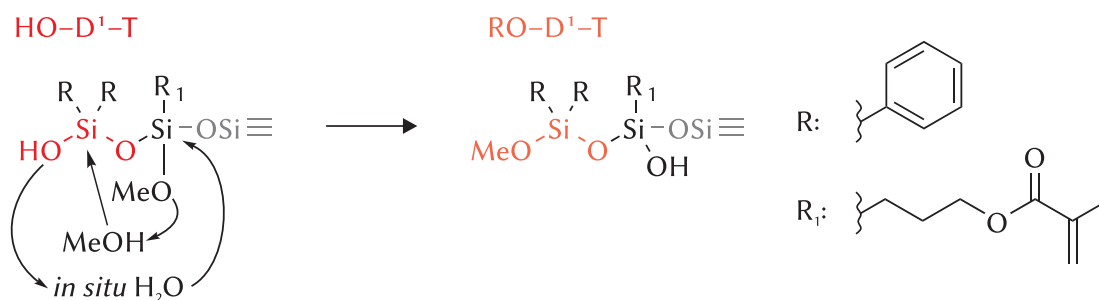
Im Gegensatz dazu liegen unkondensierte D-Typ-Precursor ( $D^0$ ) nach 4 ns nicht mehr vor. Dies liegt zum einen an der schnellen Kondensation der Silanolgruppen, zum anderen aber auch an der gebildeten Übergangszuständen. Diese erschweren eine quantitative Analyse für die D-Typ-Precursor, da in den Übergangszuständen Siliciumatome mit keiner, einer oder zwei Siloxanbrücken vorkommen. Unter Hinzuziehung der Daten aus der Oligomeranalyse (vgl. Abbildung 4.59), die nach 10 ns etwa 40 freie Precursor erwarten lässt, kann abgeschätzt werden, dass zu diesem Zeitpunkt etwa 5 % der DPD-Moleküle noch nicht kondensiert sind. Der Kondensationsgrad liegt deutlich über dem des T-Typ-Precursors; auch die zweite Kondensation in einen  $X^2$ -Zustand läuft für den D-Typ-Precursor schneller ab. Diese Kondensation ist am Ende der Simulation noch nicht vollständig abgeschlossen, der Anteil der  $D^1$ -Zustände ist noch nicht konstant.

Die unterschiedlichen  $D^1$ -Zustände setzen sich aus  $D-D^1$  und  $T-D^1$  zusammen, dabei kann das  $D^1$ -Siliciumatom entweder eine Hydroxy- oder eine Alkoxygruppe tragen. Es werden alle möglichen Kombinationen beobachtet (Abbildung 4.64).



**Abbildung 4.64** Differenzierung der unterschiedlichen D<sup>1</sup>-Zustände in der Polykondensation von ORMOCER®-I (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle).

Aus der Kondensation von zwei DPD Precursormolekülen entsteht üblicherweise ein D-D<sup>1</sup>-OH-Zustand mit einer freien Hydroxygruppe pro D<sup>1</sup>-Siliciumatom. Zu Beginn der Reaktion ist dies die häufigste Spezies. Anschließend treten vermehrt Spezies auf, bei denen das D<sup>1</sup>-Siliciumatom eine Alkoxygruppe trägt; insbesondere nach der Kondensation an ein T-Typ-Siliciumatom (T-D<sup>1</sup>-OR). Es ist zwar denkbar, dass die Veresterungsreaktion bei den hohen Simulationstemperaturen begünstigt ist; die entsprechenden Spezies werden jedoch auch experimentell bei niedrigeren Temperaturen beobachtet [47]. In der Literatur finden sich dafür unterschiedliche Erklärungsmöglichkeiten; einerseits erscheint ein intramolekularer Tausch von Alkoxy- und Hydroxygruppen möglich, wie für den ORMOCER®-I vorgeschlagen wird [47], eine Darstellung dieses Übergangs ist in Abbildung 4.65 gegeben. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass unter bestimmten Bedingungen die Rückreaktion der Silanolgruppen mit einem Alkohol zum Alkoxysilan gegenüber der Kondensationsreaktion begünstigt sein kann [13, 205]. Diese beiden Möglichkeiten lassen sich über diese Analyse nicht direkt unterscheiden. Das Auftreten der D-D<sup>1</sup>-OR-Spezies lässt sich jedoch am besten über eine Methoxylierung von D<sup>1</sup>- oder D<sup>0</sup>-Siliciumatomen durch freie Alkoholmoleküle oder Alkoxysilane erklären. Im Gegensatz dazu ist für die Bildung von T-D<sup>1</sup>-OR-Spezies auch der intramolekulare Tausch von Hydroxy- und Alkoxygruppen plausibel, entweder im Zuge der Kondensation eines D- an ein T-Typ-Siliciumatom, davor oder im Anschluss [32].



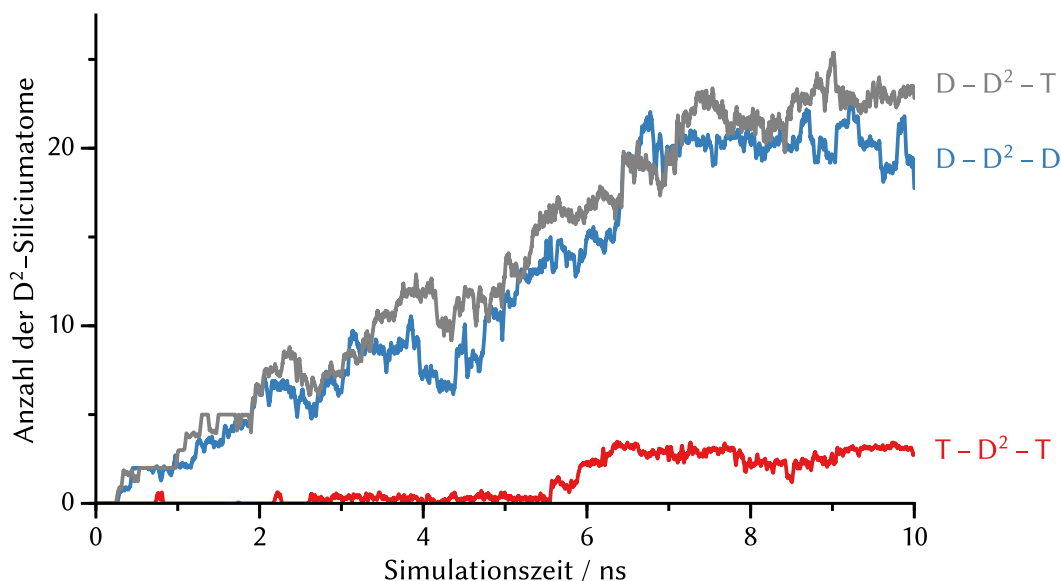
**Abbildung 4.65** Darstellung des Übergangs eines  $T-D^1-OH$ - in einen  $T-D^1-OR$ -Zustand nach Buestrich et al. [47]. Zum besseren Verständnis sind die Bezeichnungen in der Abbildung in umgekehrter Reihenfolge gewählt;  $T-D^1-OH$  ist dabei äquivalent zu  $HO-D^1-T$ ,  $T-D^1-OR$  entsprechend zu  $RO-D^1-T$ .

Das Auftreten aller vier unterschiedlichen Spezies im Harz erscheint aus Sicht der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten zunächst möglich [47], da der  $D^1$ -Signalbereich aus mehr als zwei scharfen Maxima besteht, die sich, ohne den Ablauf von Methoxylierungsreaktionen am  $D^1$ , für die dann noch möglichen Struktur motive  $T-D^1-OH$  und  $D-D^1-OH$  ergeben würden. Der Anteil an freien Silanolgruppen im finalen Produkt ist jedoch gering [47]. Die zusätzliche Aufspaltung ist auch durch unterschiedliche, verknüpfte T- und D-Typ-Siliciumatome erklärbar.

Der  $D^0$ -Bereich zeigt im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nur ein scharfes Signal; dies spricht eher für einen intramolekularen Mechanismus oder die Methoxylierung von ausschließlich  $D^1$ -Siliciumatomen als für eine Methoxylierung von freien  $D^0$ -Molekülen, die sonst zu einer Aufspaltung dieses Signals führen würde. Auch in der Simulation werden  $D^0$  Siliciumatome fast ausschließlich mit zwei Hydroxygruppen gefunden (vgl. Abbildung 7.4 auf Seite 271).

Die Analyse der unterschiedlichen  $D^2$ -Zustände in Abbildung 4.66 zeigt, dass  $D^2$ -Zustände gleichermaßen durch das Struktur motiv  $D-D^2-D$  wie durch das Struktur motiv  $D-D^2-T$  gebildet werden, eine Bevorzugung ist nicht zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigten die Simulationen von ORMOCER®-27sc mehr Struktur motive vom Typ  $D-D^2-D$  (vgl. Abbildung 4.33).

Das Struktur motiv  $T-D^2-T$  ist deutlich seltener. An dieser Stelle ist ein Vergleich mit den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten [47] nur bedingt möglich, da der Bereich der  $D^2$ -Signale, anders als beim ORMOCER®-27sc, keine deutliche Trennung aufweist. Ausgehend von einer Zuordnung der  $D-D^2-D$ -Signale im Bereich von  $-44.5$  ppm bis  $-47$  ppm analog zum ORMOCER®-27sc kann jedoch festgehalten werden, dass auf jeden Fall weitere Struktur motive auftreten. Es kommen nur  $D-D^2-T$  und  $T-D^2-T$  in Frage. Die Simu-



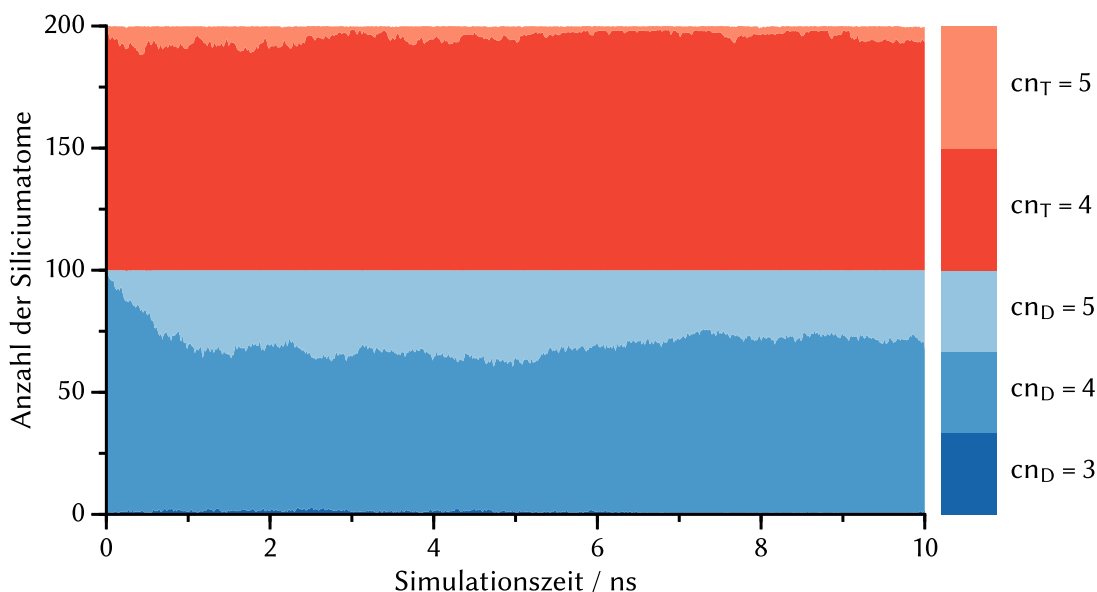
**Abbildung 4.66** Differenzierung der unterschiedlichen D<sup>2</sup>-Siliciumatome, die in der Polykondensation von ORMOCER®-I auftreten (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle).

lationen bestätigen das Auftreten weiterer D<sup>2</sup>-Struktur motive, ohne dass eine weitere Zuordnung oder Quantifizierung vorgenommen werden kann.

Die Analyse der Koordinationszahlen des Siliciums (Abbildung 4.67) zeigt, dass in den größeren Simulationszellen die Si–C-Bindung im Gegensatz zur kleineren Simulationszelle stabil ist. Es treten keinerlei Unebenheiten am Übergang zwischen den D- und T-Typ-Precursorverbindungen auf, wenn diese in jedem Schritt neu anhand der vorliegenden Si–C-Bindungen zugeordnet werden.

Für den T-Typ-Precursor werden die Siliciumatome fast ausschließlich im vierfach koordinierten Zustand gefunden; zu Beginn der Simulation gibt es einen etwas größeren Anteil an überkoordinierten Siliciumatomen. Dies ist vermutlich durch die schnell einsetzende Kondensationsreaktion zwischen den silanoltragenden DPD-Molekülen und den MEMO-Molekülen zurückzuführen, bei der durch den Angriff der Silanolgruppe zunächst ein Übergangszustand am Siliciumatom des MEMO-Moleküls entsteht. Durch die Freisetzung der Abgangsgruppe wird anschließend der vierbindige Zustand des Siliciumatoms zurückgewonnen.

Der Anteil der Übergangszustände für den D-Typ-Precursor DPD ist deutlich geringer als in der kleineren Simulationszelle; er sinkt von 50 % auf etwa 30 %. Der D-Typ-Precursor DPD neigt deutlich stärker zu einer Überkoordination als der T-Typ-Precursor MEMO.



**Abbildung 4.67** Analyse der Koordinationszahl ( $cn$ ) des Siliciums in den D-Typ (*blau*, zwei Si–C-Bindungen) und T-Typ (*rot*, eine Si–C-Bindung) Precursorverbindungen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

Zusammengefasst ergibt sich aus der Analyse der Siliciumtypen und -koordinationszahlen, dass eine schnelle Kondensation des D-Typ-Precursors DPD beobachtet wird, die sich zum einen durch das Vorliegen von Silanolgruppen am DPD, zum anderen durch die schnelle Bildung von Übergangszuständen am DPD selbst erklären lässt. Die Kondensation des T-Typ-Precursors MEMO ist deutlich langsamer und verläuft größtenteils durch Kondensation zwischen einem D- und einem T-Typ-Siliciumatom; vermutlich durch einen Angriff einer Silanolgruppe am D-Typ-Precursor an ein T-Typ-Siliciumatom (vgl. Abbildung 4.62). Beide Precursor haben nach der Simulationszeit von 10 ns noch nicht die experimentell ermittelte Verteilung der Siliciumtypen erreicht; die Reaktionen sind noch nicht abgeschlossen (vgl. Tabelle 3.1 auf Seite 57 und [47]).

**Zusammenfassung.** Die Simulationen der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I an kleinen Simulationszellen mit 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen und großen Simulationszellen mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen zeigen, dass das modifizierte reaktive Kraftfeld mit dem neu erstellten Atomtyp  $O_u$  für unreaktive Sauerstoffatome grundsätzlich für die Simulation von ORMOCER®-Materialien geeignet ist. Dabei werden die möglichen Materialien im Vergleich zum originalen Kraftfeld [37] deutlich erweitert, da die Simulation von Materialien mit neuen polymerisierbaren Gruppen ermöglicht wird. Im Fall des ORMOCER®-I sind es Methacrylate; eine analoge



Übertragung auf ähnliche funktionelle Gruppen wie beispielsweise Acrylate erscheint grundsätzlich möglich.

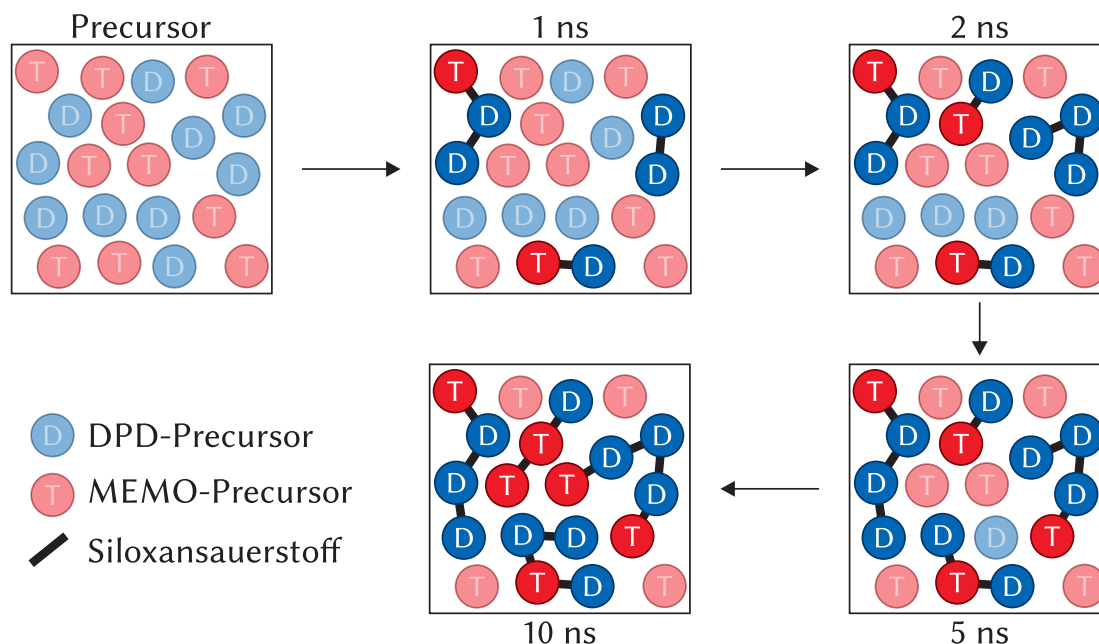
Die Simulationen zeigen eine Abhängigkeit von der Größe der Simulationszelle; die kleinen Simulationszellen mit 100 Precursor- und 150 Wassermolekülen sind nur für Vorversuche geeignet. Im Hinblick auf die gebildeten Oligomere, die Verteilung der unterschiedlichen Siliciumtypen und die Stabilität der Si–C-Bindungen zeigen sich größere Unterschiede zwischen den kleinen und größeren Simulationszellen.

Insbesondere im späteren Verlauf der Simulation zeigt sich, dass in der kleineren Simulationszelle die Bildung von größeren Oligomeren unterdrückt ist. Zusätzlich kann dem Verlauf der mittleren Oligomergröße entnommen werden, dass in der kleineren Simulationszelle gebildete Oligomere häufig wieder zerfallen; in den Simulationen an größeren Zellen tritt dieser Befund nicht auf (vgl. Abbildung 4.61). Entgegen der Annahme, dass die in kleineren Zellen möglichen längeren Simulationszeiten dazu führen, dass eine fortgeschrittenere Reaktion beobachtet werden kann, zeigt sich eine deutliche Verlangsamung der Reaktion. Dies führt insgesamt dazu, dass die erreichbare längere Simulationszeit für die Bildung größerer Oligomere keinen Vorteil bringt.

Aus den Erkenntnissen über die Häufigkeiten der unterschiedlichen Siliciumtypen, der Verteilung der Siloxansauerstoffatome und der mittleren Oligomergröße lässt sich eine modellhafte Darstellung des Kondensationsverlaufes erstellen (Abbildung 4.68).

Die Reaktion beginnt durch Bildung von Disiloxanen der Zusammensetzung D–T und D–D, die schnell zu größeren Oligomeren wachsen. Siloxanbrücken treten dabei ähnlich oft zwischen zwei DPD-Precursormolekülen oder einem DPD- und einem MEMO-Precursormolekül auf. Als D<sup>2</sup>-Spezies werden im weiteren Verlauf hauptsächlich die Struktur motive D–D<sup>2</sup>–D und D–D<sup>2</sup>–T beobachtet. Nach 10 ns Simulationszeit sind etwa 30 – 40 % der MEMO-Moleküle noch unkondensiert im T<sup>0</sup>-Zustand, D<sup>0</sup>-Zustände treten im Gegensatz dazu nicht mehr auf. Für beide Precursorarten wird in den durchgeführten Simulationen die experimentell ermittelte Verteilung der Siliciumtypen nach 10 ns noch nicht erreicht (vgl. Tabelle 3.1 auf Seite 57), die Reaktionen sind noch nicht abgeschlossen.

Der D-Typ-Precursor neigt zur Ausbildung von Übergangszuständen mit einer Koordinationszahl von fünf, in den größeren Simulationszellen ist der Anteil an Übergangszuständen allerdings kleiner als in den kleineren. Die Abbildung der Reaktion, für die im Endprodukt größtenteils vierbindige Siliciumatome erwartet werden, gelingt in der größeren Simulationszelle deutlich besser. An dieser Stelle wären Simulationen in noch größeren Simulationszellen wünschenswert. Da für die großen Simulationszellen mit 200 Precursormolekülen die Netto-Simulationsgeschwindigkeiten weniger als 0.4 ns



**Abbildung 4.68** Modell für die Bildung von Oligomeren in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I aus Diphenylsilandiol (DPD) und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), abgeleitet aus den Ergebnissen der Simulation mit 200 Precursormolekülen.

am Tag betragen, war eine deutliche Vergrößerung der Simulationszellen in dieser Arbeit nicht mehr möglich.

Die Kondensationsreaktion von ORMOCER®-I zeigt sich in allen Simulationen unter Beteiligung beider Precursormoleküle. Die Reaktion der T-Typ-Precursorverbindung MEMO, die als Alkoxysilan eingesetzt wird, ist deutlich langsamer als die Kondensation der als Silanol eingesetzten D-Typ-Precursorverbindung DPD; dennoch zeigt sich nach 10 ns in der größeren Simulationszelle, dass 70 % beziehungsweise 90 % der beiden Precursor nicht mehr im  $X^0$ -Zustand vorliegen.

Anhand der Analyse der Siloxansauerstoffatome (vgl. Abbildung 4.62) lässt sich erkennen, dass diese hauptsächlich entweder zwischen zwei  $Si_D$ -Siliciumatomen oder einem  $Si_D$ - und einem  $Si_T$ -Siliciumatom auftreten. Wie auch im Experiment [47] wird kein reines  $[D-T]_n$ -Polymer erreicht. Allerdings kann der in der Literatur vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung von  $T^3$ -Spezies, für den ein intermolekularer Tausch einer Silanol- mit einer Alkoxysilangruppe nötig ist, hier nicht als unbedingt nötig bestätigt werden; stattdessen entstehen durch die Kondensation zwischen zwei Silanolen ausreichend freie Wassermoleküle für eine reguläre Hydrolyse der Alkoxysilane. Die für den Mechanismus zwangsweise nötige  $T-D^1-OME$ -Spezies kann in der Analyse der  $D^1$ -Zustände gefunden werden (vgl. Abbildung 4.64).

Eine sterische Hinderung der Kondensation zweier DPD-Moleküle, beziehungsweise von zwei D-Typ-Siliciumatomen mit zwei Phenylgruppen als organischen Resten, kann nicht bestätigt werden (vgl. Abbildung 4.66). Eine solche Hinderung erscheint auch durch die Zuordnung der im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum auftretenden Signale im Bereich von  $-44.5$  ppm bis  $-47$  ppm zu einer Verknüpfung mit dem Strukturmotiv  $\text{D}-\text{D}^2-\text{D}$  unwahrscheinlich (vgl. Abbildung 4.24 und [201–203]).

### Simulationen mit angepassten funktionellen Gruppen

Aus der Simulationen von ORMOCER®-I ergibt sich, dass der Silanolprecursor DPD eine schnellere und vollständigere Kondensation zeigt als der Alkoxysilanprecursor MEMO. Es kann nicht direkt abgeleitet werden, welchen Einfluss Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen im Einzelnen auf das Gesamtergebnis der Simulation haben. Für ein weiteres Verständnis der beteiligten Reaktionen und eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation wurden daher Simulationen mit veränderten Funktionalitäten durchgeführt (vgl. Abbildung 3.6), die im Folgenden vorgestellt werden.

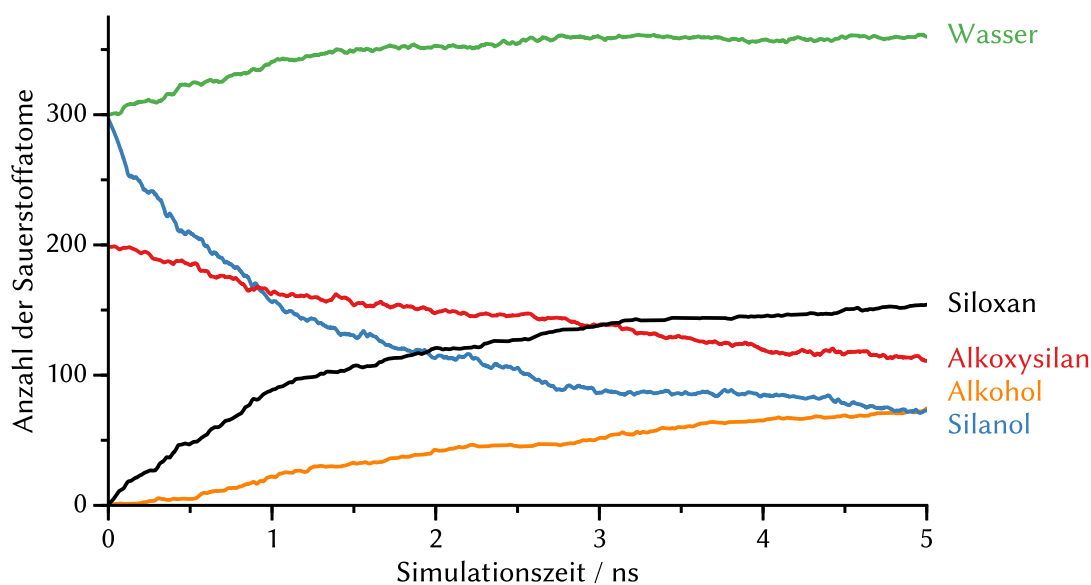
Auch hier ist der große Vorteil von Modellierungsuntersuchungen sichtbar: So können hier, wie auch am Material ORMOCER®-27sc (vgl. S. 134 ff.), Systeme untersucht werden, die experimentell nicht zugänglich sind. Eine Simulation mit vollständig hydrolysierten Precursorverbindungen kann beispielsweise dazu genutzt werden, um die Kondensationsreaktionen isoliert von Hydrolysereaktionen zu untersuchen.

Um die Vergleichbarkeit zwischen den Modellen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen beizubehalten, wird die Anzahl an Wassermolekülen konstant gehalten. Diese sind nicht primär als Edukte der Hydrolysereaktion zugesetzt, sondern dienen zur Erstellung eines *Modells der experimentellen Bedingungen*, wie bereits in Abschnitt 4.2.1 auf Seite 110 erläutert wurde. Um unter anderem die Viskosität, die Anzahl der Moleküle und die Verteilung der Wassermoleküle vergleichbar zu halten, wird in allen Simulationen das gleiche Verhältnis von Precursor- zu Wassermolekülen von 1:1.5 beibehalten.

In diesem Abschnitt sind die Simulationszeiten mit 5 ns nur halb so lang wie für das Reaktionssystem des regulären ORMOCER®-I. Diese Simulationszeit ist ausreichend, um einen Eindruck für den Einfluss der veränderten funktionellen Gruppen zu erhalten; gleichzeitig können pro Simulation etwa 4800 Core-Stunden CPU-Zeit eingespart werden.

**Vertauschte funktionelle Gruppen.** In den Simulationen mit vertauschten funktionellen Gruppen wird der D-Typ-Precursor DPD als Alkoxysilan eingesetzt, die Hydroxygruppen sind durch Methoxygruppen ausgetauscht. Im Gegensatz dazu wird der T-Typ-Precursor MEMO in vollständig hydrolysiertes Form als Silantriol eingesetzt. Einen ersten Einblick in den Reaktionsablauf liefert der zeitliche Verlauf der Sauerstoffspezies in Abbildung 4.69.

Es zeigt sich ein schneller Rückgang der Alkoxysilangruppen bei gleichzeitiger Freisetzung von freien Alkoholmolekülen. Im Vergleich zu den Simulationen des experimentellen ORMOCER®-I ist der Rückgang der Alkoxysilangruppen und Anstieg der Alkoholmoleküle deutlich schneller. Dies deutet darauf hin, dass der D-Typ-Precursor DPD als Alkoxysilan an mehr Reaktionen beteiligt ist als der T-Typ-Precursor MEMO; die Hydrolyse oder die Alkoholkondensation laufen einfacher ab. Das aus der Kondensation von zwei Silanolen entstehende Wasser trägt auch in dieser Simulation zur Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen Kondensation und Hydrolyse bei. Die Anzahl der bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes zusätzlich freigesetzten Wassermoleküle beträgt etwa 50, das ist äquivalent zu den Simulationen des regulären ORMOCER®-I. Die benötigte Simulationszeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes ist jedoch mit 2 ns etwas kürzer, was als Hinweis auf eine schnellere Kondensation der T-Typ-Precursor gedeutet werden kann. Dies wird unterstützt durch



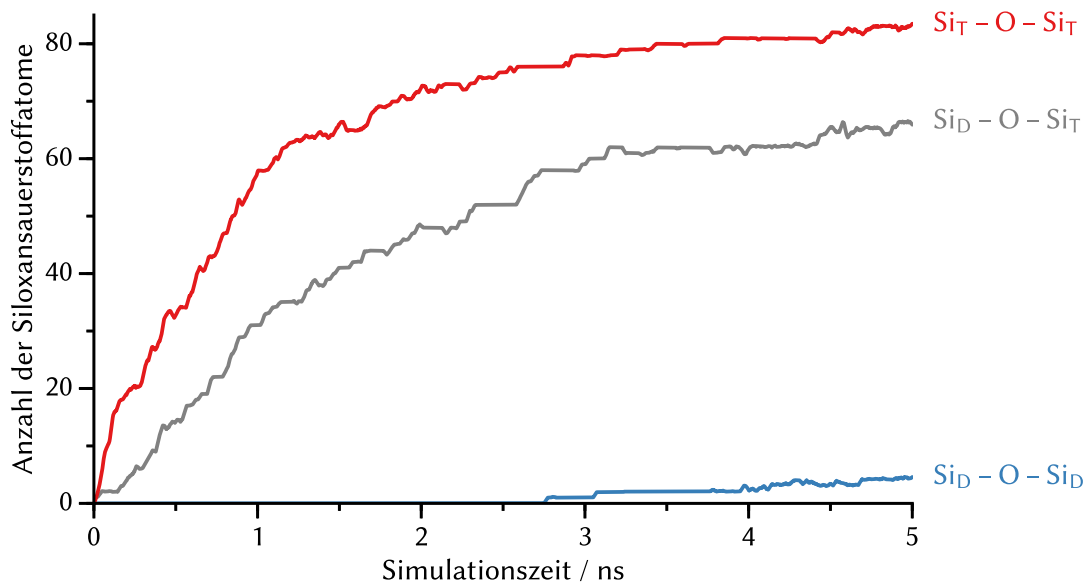
**Abbildung 4.69** Analyse der Sauerstoffspezies während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

die schnellere Bildung von Siloxansauerstoffatomen.

Die erhöhte Zahl von Siloxansauerstoffatomen deutet darauf hin, dass insgesamt ein höherer Kondensationsgrad erreicht wird. Abbildung 4.70 zeigt die Verteilung der Siloxansauerstoffatome auf die unterschiedlichen Verknüpfungen, also ob durch eine Kondensation zwei T-Typ-Siliciumatome oder beispielsweise ein D- und ein T-Typ-Siliciumatom über eine Siloxanbrücke verbunden werden.

Es treten Siloxansauerstoffatome zwischen jeder möglichen Form von Siliciumatomen auf, dominierend sind jedoch die Verknüpfungen mit Beteiligung von mindestens einem T-Typ-Silicium. Das Strukturmotiv  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$  tritt dabei am häufigsten auf, die begünstigte Reaktion in dieser Simulation ist also die Kondensation zwischen zwei Silanolgruppen am T-Typ-Precursor. Die Kondensation zwischen einem T- und einem D-Typ-Silicium ( $\text{Si}_D\text{-O-Si}_T$ ) läuft etwas seltener ab. Unter der Annahme, dass auch hier ein Silanol des T-Typ-Precursors am Reaktionspartner angreift, zeigt sich der alkoxy-silantragende D-Typ-Precursor weniger reaktionsfreudig.

Im Gegensatz zu den Siloxansauerstoffen an mindestens einem T-Typ-Silicium werden nur wenige  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ -Verknüpfungen gefunden. Für deren Bildung ist eine vorgelagerte Hydrolyse an einem D-Typ-Silicium nötig, die deutlich langsamer ist als die Kondensationsreaktionen. Im Vergleich zum regulären ORMOCER®-I ist die Zahl der  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ -Verknüpfungen nach 5 ns in dieser Simulation größer, als die Zahl der



**Abbildung 4.70** In der Polykondensation von ORMOCER®-I mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome.

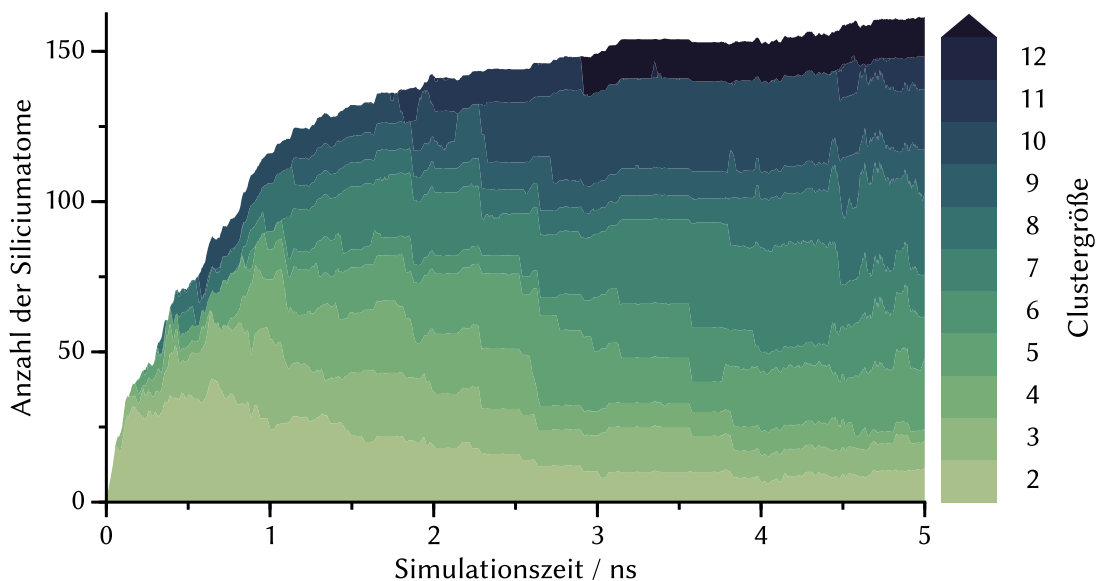
Si<sub>T</sub>–O–Si<sub>T</sub>-Verknüpfungen im tatsächlichen Material; die Hydrolyse und anschließende Kondensation eines Alkoxysilan D-Typ-Precursors läuft häufiger ab, als die des Alkoxysilan T-Typ-Precursors. Diese Erkenntnis kann direkt an der Simulation mit reinen Alkoxysilanprecursormolekülen überprüft werden.

Die in dieser Simulation gebildeten Oligomere entstehen hauptsächlich mit Beteiligung der T-Typ-Precursor, Abbildung 4.71 zeigt die zeitliche Entwicklung der Oligomere. Nach 5 ns treten Oligomere von zwei bis mehr als zwölf Precursormolekülen auf, die Verteilung der Oligomergrößen ist also inhomogen. Der erreichte Kondensationsgrad ist mit 80 % nach 5 ns vergleichbar mit ORMOCER®-I.

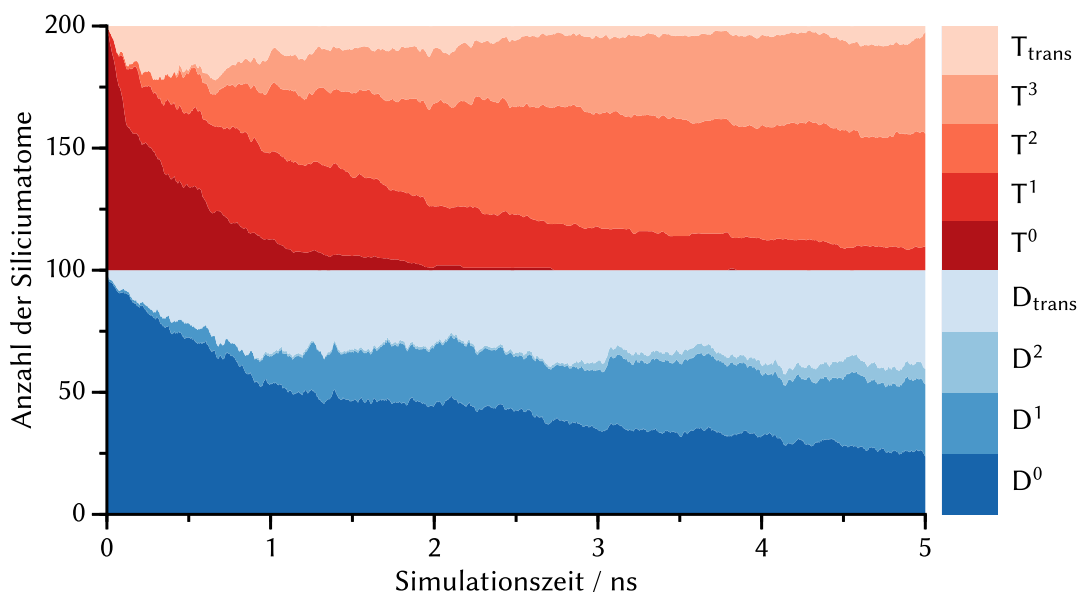
Die anfängliche Bildung von Disiloxanen läuft in dieser Simulation innerhalb der ersten 0.2 ns ab; anschließend werden größtenteils Wachstumsreaktionen beobachtet. Einzelne Cluster-Cluster-Kondensationen können nach 2.1 ns und 2.6 ns identifiziert werden.

Die Entwicklung der Siliciumtypen ist in Abbildung 4.72 dargestellt. Aus dem schnellen Rückgang der T<sup>0</sup>-Zustände bei gleichzeitigem Anstieg der T<sup>1</sup>-Zustände und T-Typ Übergangszustände lässt sich bestätigen, dass es zu häufigen Kondensationen zwischen zwei T-Typ-Precursormolekülen kommt.

Nach etwa 4.5 ns ist die Verteilung der T-Zustände in etwa konstant und zeigt ein



**Abbildung 4.71** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Nach 5 ns beträgt der Kondensationsgrad etwa 80 %.



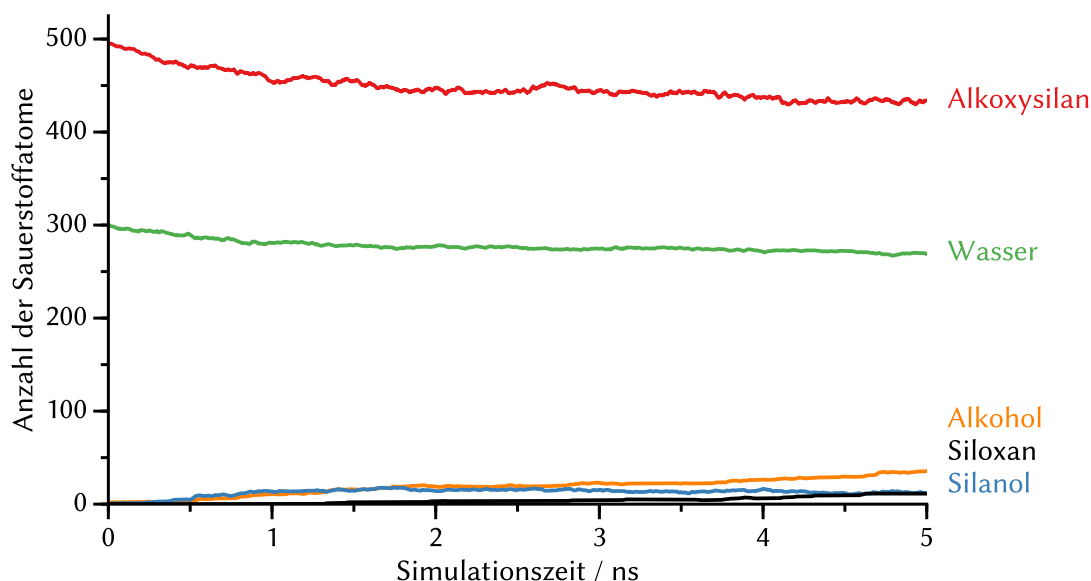
**Abbildung 4.72** Analyse der Siliciumtypen während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit vertauschten funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Die Reaktion des Precursors vom D-Typ (DPD als Alkoxysilan, *blaue Flächen*) verläuft deutlich langsamer als die Reaktion des Precursors vom T-Typ (MEMO als Silanol, *rote Flächen*).

T<sup>1</sup>:T<sup>2</sup>:T<sup>3</sup> Verhältnis von etwa 1:5:4. Es wird demnach am T-Typ-Precursor eine leicht höhere Kondensation beobachtet, als experimentell für ORMOCER®-I beobachtet wird (vgl. Tabelle 3.1, [47]). Daraus kann gefolgert werden, dass die kinetische Kontrolle der Reaktion, wie von Buestrich et al. [47] postuliert, durch die Wahl des Alkoxysilanprecursors zu der beobachteten Verteilung der Siliciumzustände und damit dem beobachteten Kondensationsgrad beiträgt. Die hier erreichte Kondensation wird im Experiment durch die Wahl des T-Typ-Precursors MEMO als Alkoxysilan verhindert. Die experimentell beobachtete Kondensation am T-Typ-Precursor entspricht demnach keiner strukturellen Begrenzung durch den gewählten organischen Rest, sondern ist durch die Wahl der Funktionalität der hydrolysierbaren Gruppen und der Reaktionsbedingungen beeinflusst.

Die Kondensation mit Beteiligung von D-Typ-Precursormolekülen kann ebenfalls in Abbildung 4.72 bestätigt werden; erste D<sup>1</sup>-Zustände treten bereits früh in der Simulation auf. Der D-Typ-Precursor, der hier als Alkoxysilan eingesetzt wurde, zeigt als kondensierte Spezies auch am Ende der Simulation hauptsächlich D<sup>1</sup>-Siliciumatome und ist demnach zu einem geringeren Grad kondensiert als im Falle des normalen ORMOCER®-I und auch als experimentell beobachtet (vgl. Tabelle 3.1).

**Reine Alkoxysilane.** Werden beide Precursormoleküle als Alkoxysilane eingesetzt, tritt für die Hydrolyse eine Konkurrenzsituation zwischen den unterschiedlichen Precursorverbindungen ein. Dadurch kann in diesen Simulationen abgeschätzt werden, ob die Hydrolyse für einen der beiden eingesetzten Precursor begünstigt ist. In Abbildung 4.73 ist die Entwicklung der Sauerstofftypen dargestellt, die einen ersten Einblick in den Ablauf der Simulation ermöglicht.

Es zeigt sich ein Rückgang der Anzahl der Wassermoleküle bei einem gleichzeitigen Anstieg der Silanolgruppen. Zusätzlich geht die Zahl der Alkoxysilangruppen zurück und es werden Alkohole gebildet. In den ersten 1.2 ns laufen ausschließlich Hydrolysereaktionen ab. Im Anschluss werden Siloxansauerstoffatome gebildet, während die Zahl der Alkohole weiter steigt; die Zahl der Silanole bleibt in etwa konstant. Es liegt ein Gleichgewicht vor, in dem Silanolgruppen einerseits durch Hydrolyse gebildet, andererseits in Kondensationsreaktionen verbraucht werden. Die niedrige Zahl an freien Silanolgruppen zeigt zunächst zu Beginn der Reaktion eine vergleichsweise langsame Hydrolysereaktion, anschließend die im Vergleich höhere Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion: Sobald Silanolgruppen gebildet werden, reagieren diese zügig zu Siloxanen ab. Insgesamt ist der Umsatz der Precursor in dieser Reaktion deutlich geringer als in Simulationen mit Silanol-Precursorverbindungen, da die Hydrolyse



**Abbildung 4.73** Analyse der Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-I mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Es werden zunächst hauptsächlich Silanole durch eine Hydrolysereaktion gebildet, anschließend erfolgt die Kondensation zu Siloxanen.



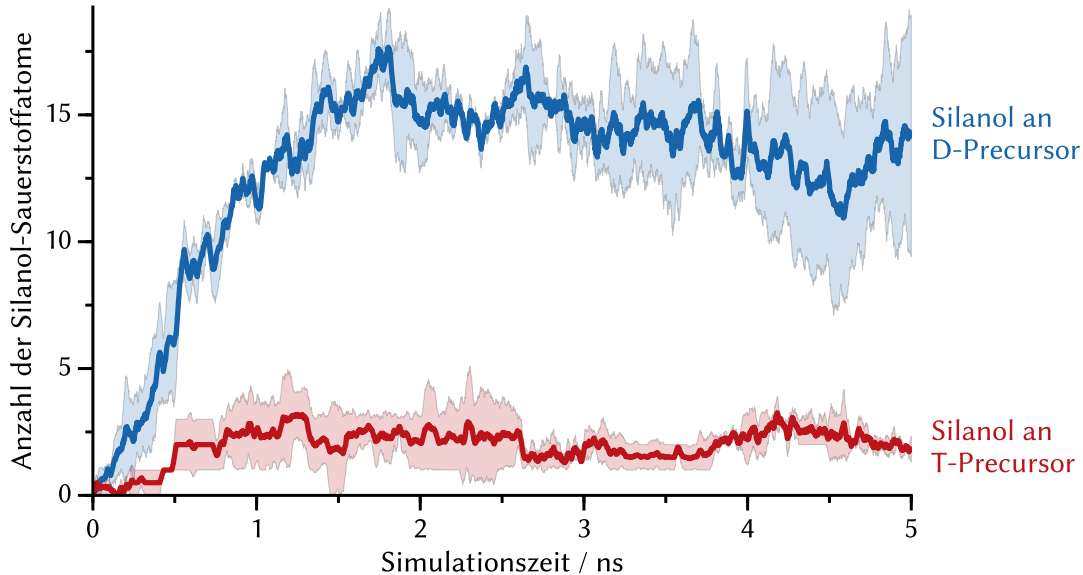
deutlich langsamer als die Kondensation verläuft.

Eine Übersicht über die Siliciumatome, an denen diese freien Silanole vorliegen, ist in Abbildung 4.74 dargestellt. Wie schon beim ORMOCER®-27sc zeigt sich eine verstärkte Hydrolyseaktivität des D-Typ-Precursors im Vergleich zum T-Typ-Precursor.

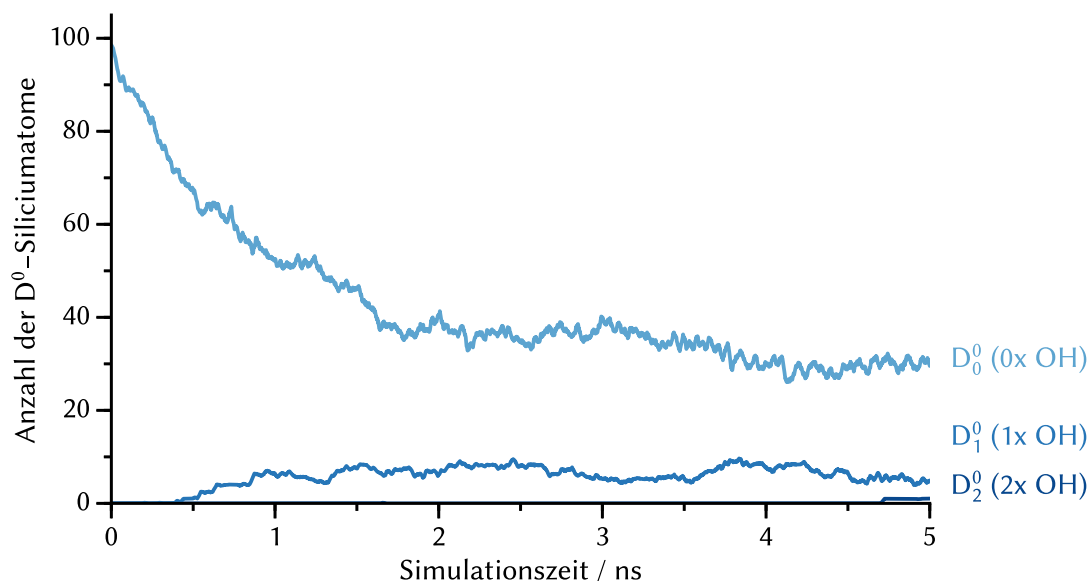
In diesem Fall kann auch eine kleine Anzahl an freien Silanolgruppen an T-Typ-Precursormolekülen gefunden werden. Das bedeutet, dass entweder die Hydrolyse des MEMO-Precursors gegenüber dem pSTMS-Precursors einfacher abläuft oder die Kondensation eines hydrolysierten pSTMS-Precursors schneller ist, als die des MEMO-Precursors. Ein ausführlicher Vergleich der Simulationen der beiden Materialien erfolgt in Abschnitt 4.2.3.

Ein D-Typ-Siliciumatom kann keine, eine oder zwei Silanolgruppen tragen. Diese unterschiedlichen Spezies und ihre Bildung in Abhängigkeit der Simulationszeit können durch den Hydrolysegrad untersucht werden (Abbildung 4.75). Die unterschiedlichen  $D^0$ -Spezies werden dabei nach der Zahl der bereits vorliegenden Hydroxygruppen differenziert,  $D_1^0$  ist ein  $D^0$ -Siliciumatom mit einer Silanolgruppe (vgl. Abbildung 2.8, S 28). Es zeigt sich, dass es fast keine  $D_2^0$  Spezies gibt, die zwei Hydrolysereaktionen vor der ersten Kondensation durchlaufen. Stattdessen läuft die Kondensation bereits mit den partiell hydrolysierten Molekülen  $D_1^0$  ab.

Dass bereits partiell hydrolysierte Precursor eine Kondensation durchlaufen lässt



**Abbildung 4.74** Analyse der Position der Silanol-Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-I mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle),  $N = 2$ ,  $ci = 0.68$ .

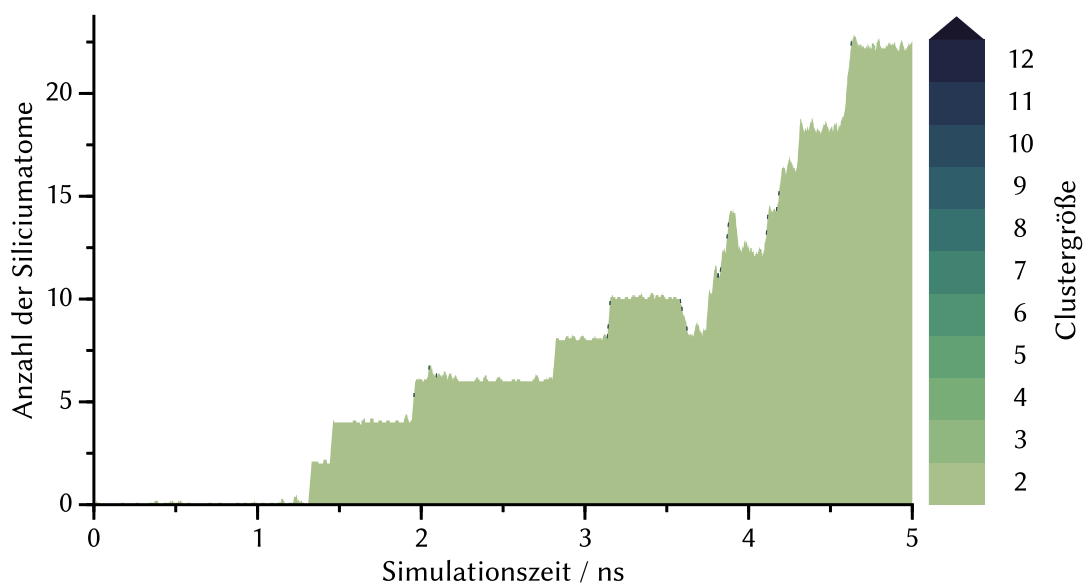


**Abbildung 4.75** Übersicht über den Hydrolysegrad der D<sup>0</sup>-Zustände in der Polykondensation von ORMOCER®-I mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor- und 300 Wassermoleküle).

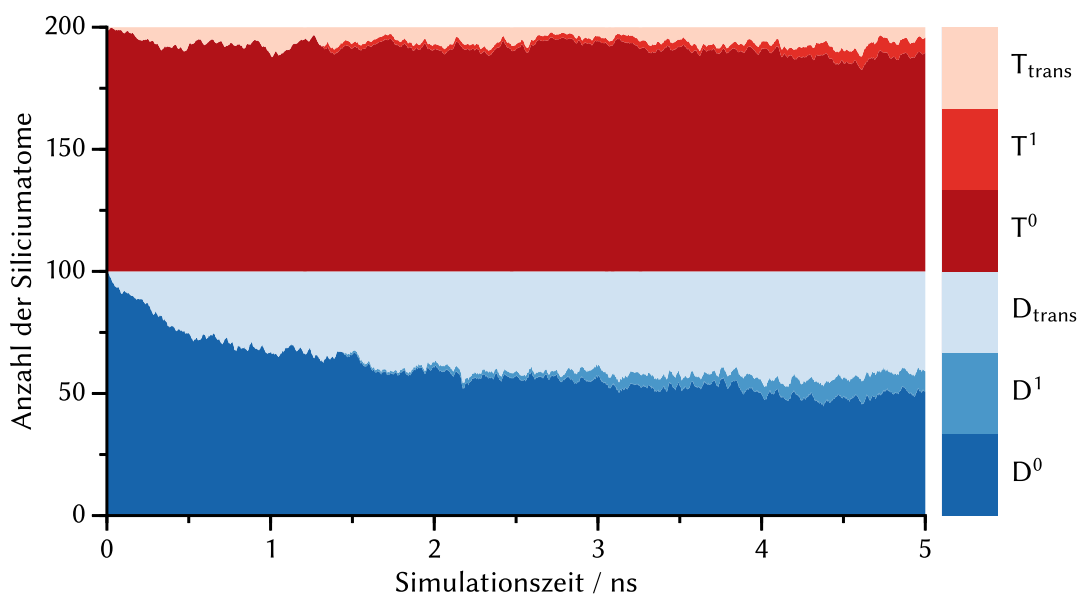
darauf schließen, dass die Kondensation gegenüber der Hydrolyse begünstigt ist. Soll dies einem pH-Wert zugeordnet werden, würde dies um pH = 7 erwartet werden, da bei diesem pH-Wert die Hydrolysegeschwindigkeit ihr Minimum erreicht (vgl. Abbildung 2.6, S. 26 und [13]). Da in den Simulationen kein künstlicher Einfluss auf den pH-Wert ausgeübt wurde, ist eine langsame Hydrolyse plausibel.

Die gebildeten Cluster beschränken sich in dieser Simulation auf Disiloxane (Abbildung 4.76), in einer weiteren Simulation mit veränderter Startstruktur treten zusätzlich Trisiloxane auf (vgl. Abbildung 7.24, S. 281). Die Bildung größerer Oligomere wird in der kurzen Simulationszeit nicht beobachtet, da die Hydrolysereaktionen an beiden Precursormolekülen vergleichsweise langsam ablaufen. Da in diesen Simulationen im Gegensatz zu allen anderen Zellzusammensetzungen kein zusätzliches Wasser aus Kondensationen von zwei Silanolen gebildet werden kann, ist die Zahl der freien Wassermoleküle für eine Hydrolyse begrenzt. Dies kann im späteren Reaktionsverlauf zu einer Behinderung der Hydrolysereaktionen führen, sodass die Ergebnisse mit den übrigen Simulationen nur qualitativ zu vergleichen sind.

Da ausschließlich Disiloxane gebildet werden, treten kondensierte Siliciumatome nur im X<sup>1</sup>-Zustand auf (Abbildung 4.77). Die geringe Zahl der Disiloxane korreliert dabei mit den wenigen ausgebildeten kondensierten Zustände. In der Vergleichssimulation finden sich einzelne D<sup>2</sup>-Zustände, die in den Trisiloxanen auftreten (vgl. Abbildung 7.24,



**Abbildung 4.76** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Es treten ausschließlich Disiloxane auf.



**Abbildung 4.77** Analyse der Siliciumtypen während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

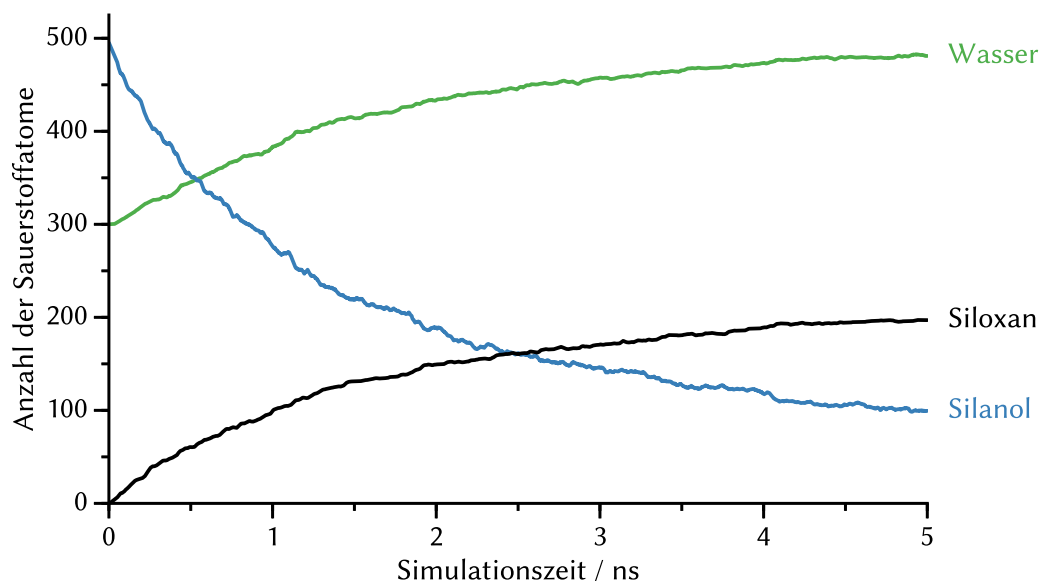
S. 281).

Die Häufigkeit von Übergangszuständen  $T_{\text{trans}}$  und  $D_{\text{trans}}$ , bei denen es sich hauptsächlich um Siliciumatome mit fünf Bindungen handelt, unterscheidet sich zwischen den beiden Precursortypen deutlich. Der D-Typ-Precursor DPD mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen bildet deutlich mehr Übergangszustände aus als die MEMO-Precursormoleküle. Die höhere Zahl an Übergangszuständen zeigt eine erhöhte Reaktivität des D-Typ-Precursors an; dieser kann leicht von Wassermolekülen oder Silanolen angegriffen werden. Die Anlagerung eines Wassermoleküls ist jedoch deutlich häufiger. Somit korreliert qualitativ die unterschiedliche Anzahl an Übergangszuständen an den beiden Siliciumtypen mit der Beobachtung, dass Silanole hauptsächlich an D-Typ-Siliciumatomen gebildet werden (vgl. Abbildung 4.74). Insgesamt ist die absolute Zahl der Übergangszustände der Siliciumatome hoch, was durch die hohen Simulationstemperaturen begünstigt wird. Experimentell würden entsprechend weniger Übergangszustände gebildet werden, da die Aktivierungsenergie für die Bildung des Übergangszustandes seltener aufgebracht werden kann.

Zusammengefasst liefern die Simulationen mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen zwei Hauptkenntnisse: Erstens laufen Hydrolysereaktionen am D-Typ-Precursor deutlich schneller ab, da dieser zur Ausbildung von Übergangszuständen mit angelagerten Wassermolekülen neigt. Zweitens ist die Kondensationsreaktion kaum beeinflusst, die T- und D-Typ-Precursor kondensieren ähnlich schnell. Dies kann der Übersicht der Siliciumtypen entnommen werden.

**Reine Silanole.** Die Simulationen mit beiden Precursorverbindungen in vollständig hydrolysierte Form erlauben eine Simulation der reinen Kondensationsreaktion, ohne dass diese durch eine vorgelagerte Hydrolyse beeinflusst wird. Dementsprechend treten in den Simulationen keine Alkoxysilane oder Alkohole auf. Die Reaktion kann im Prinzip vollständig ohne Zugabe von Wasser ablaufen, da dieses während der Reaktion gebildet wird; aus Gründen der Vergleichbarkeit sind jedoch auch in diesen Simulationen 300 Wassermoleküle in der Ausgangsstruktur verwendet. Ein erster Überblick über die Reaktion ergibt sich aus der Übersicht der Sauerstofftypen in Abbildung 4.78.

Es wird eine schnelle Kondensation der Silanolgruppen beobachtet, die zu Siloxansauerstoffatomen und Wasser reagieren. Das Verhältnis von Wasser zu Siloxan beträgt 1:1, wie es für eine klassische Kondensationsreaktion erwartet wird (vgl. Abbildung 4.19). Im Vergleich zu allen anderen Simulationen ist diese Reaktion sehr schnell und nahezu vollständig, nach 5 ns sind bereits etwa 200 Siloxansauerstoffatome und Wassermoleküle entstanden. Bei einem Startwert von 500 Silanolgruppen können theoretisch maximal



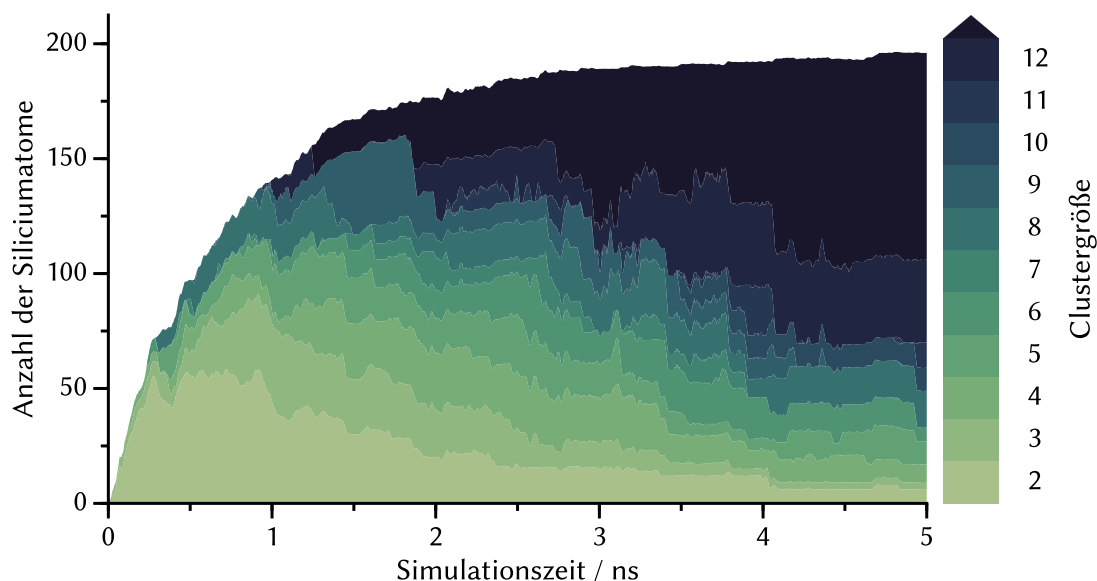
**Abbildung 4.78** Analyse der Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-I mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Wasser und Siloxansauerstoffatome entstehen im Verhältnis 1:1.

250 Siloxansauerstoffatome entstehen, sodass die hier simulierte Reaktion nach 5 ns zu etwa 80 % abgelaufen ist. Die weitere Kondensation ist aufgrund der steigenden Viskosität in der Simulationszelle deutlich langsamer. Zusätzlich ist es denkbar, dass es aufgrund der Verteilung der verbleibenden Silanolgruppen über die Simulationszelle einen maximalen Umsatz gibt, der weniger als 100 % der Silanolgruppen beträgt, da diese zu weit voneinander entfernt sind und nicht mehr für eine etwaige Reaktion zueinander diffundieren können.

Der Kondensationsgrad als Maß der Beteiligung der Precursormoleküle an den gebildeten Clustern beträgt nach 5 ns nahezu 100 %, fast alle Precursormoleküle sind mit mindestens einem Siloxansauerstoffatom verbunden. In Abbildung 4.79 gibt die Gesamtfläche der Cluster an, wie viele Siliciumatome zu einem Zeitpunkt an einem Cluster beteiligt sind.

Zu Beginn der Reaktion werden zunächst Dimere gebildet, die anschließend in Wachstumsreaktionen an Größe gewinnen, es können jedoch zusätzlich vermehrt Cluster-Cluster-Kondensationen beobachtet werden. Dies ist vor allem dadurch zu erklären, dass die vollständig hydrolysierten Precursor bis zum Erreichen der Maximalanzahl an Siloxanbrücken Silanolgruppen tragen, die schnell mit jedem möglichen Siliciumatom in einer Kondensationsreaktion reagieren können.

Die gebildeten Cluster weisen keine reine  $\text{Si}_T\text{--O--Si}_D$ -Struktur auf, sondern zeigen



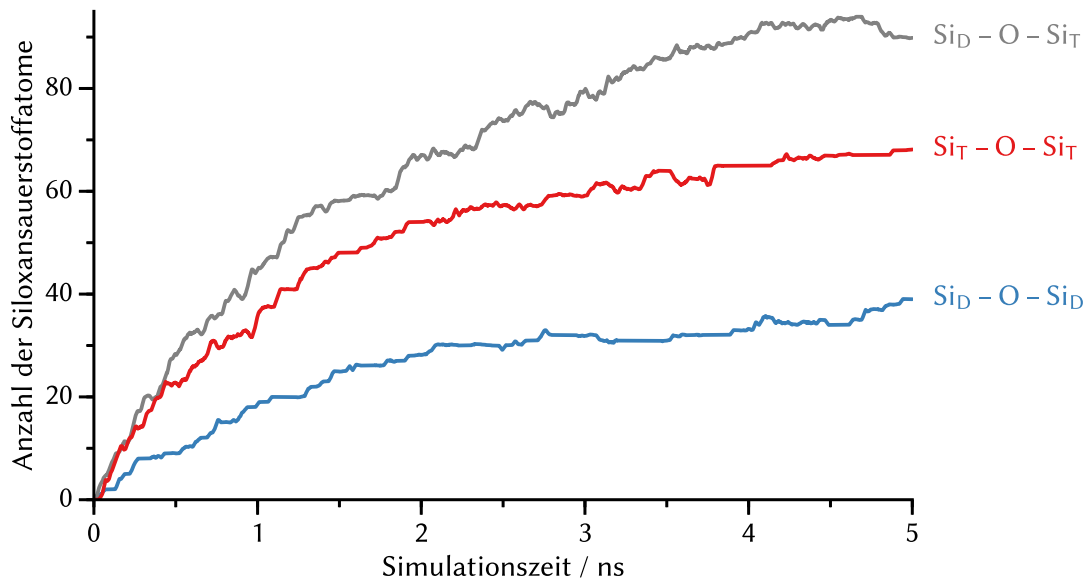
**Abbildung 4.79** Analyse der gebildeten Oligomere während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

auch die Verknüpfungen  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$  und  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$  in unterschiedlichen Anteilen (Abbildung 4.80). Das dominierende Strukturmotiv ist  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_T$ , das bereits von Beginn an am häufigsten gebildet wird.

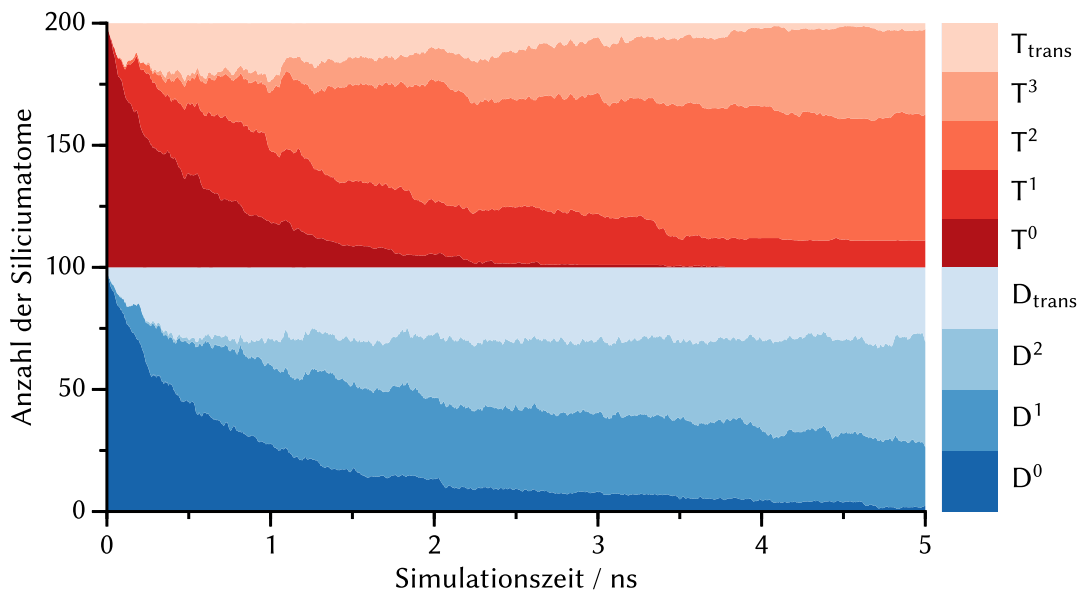
Die Struktur motive  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$  und  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$  werden in etwa im Verhältnis von 3:2 gebildet. Dies entspricht dem Verhältnis der möglichen Siloxansauerstoffe an den jeweiligen Precursormolekülen und ist ein Zeichen für gleichmäßige Kondensation der beiden Precursorverbindungen, wenn diese, wie in dieser Simulation, vollständig hydrolysiert vorliegen. Die Struktur des erhaltenen Harzes ist inhomogener als bei Simulationen, in denen mindestens ein Precursor als Alkoxysilan eingesetzt wird, da bei diesen zumeist nur zwei Verknüpfungstypen dominieren. Das generelle Vorgehen, durch die Wahl der funktionellen Gruppen an den Precursormolekülen die Harzstruktur zu beeinflussen [47], ist also sinnvoll.

Die Verteilung der Siliciumtypen in Abbildung 4.81 zeigt eine starke Kondensation der beteiligten Precursor, es bleiben keine monomeren  $\text{X}^0$ -Spezies zurück. Dabei sind die  $\text{T}^0$ -Spezies bereits nach 2.5 ns aufgebraucht, für die  $\text{D}^0$ -Spezies dauert es etwa 4.5 ns. Die erste Kondensation an den T-Typ-Precursormolekülen läuft insgesamt etwas schneller ab als für die D-Typ-Precursor.

Auch die zweite Kondensation, vom  $\text{X}^1$ - in den  $\text{X}^2$ -Zustand, ist für den T-Typ-Precursor sehr schnell, es werden nach 5 ns kaum noch  $\text{T}^1$ -Siliciumatome gefunden.



**Abbildung 4.80** In der Polykondensation von ORMOCER®-I mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) auftretende Siloxanbrücken, differenziert nach den Typen der verbrückten Siliciumatome.



**Abbildung 4.81** Analyse der Siliciumtypen während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).

Deutlich langsamer verläuft für beide Precursor die jeweils letzte Kondensation, also von einem T<sup>2</sup>- in einen T<sup>3</sup>- oder von einem D<sup>1</sup>- in einen D<sup>2</sup>-Zustand. Es kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, ob dies an der generellen Verlangsamung der Reaktion durch den Rückgang der freien Silanolgruppen, der zunehmenden Viskosität in der Simulationszelle oder anderen Gründen liegt. Hier sind sterische oder auch induktive Effekte denkbar. Der Einfluss von sterischer Hinderung wird in den Simulationen über van der Waals-Wechselwirkungen abgebildet, induktive Effekte sind indirekt über die in jedem Schritt neu berechneten Partialladungen berücksichtigt.

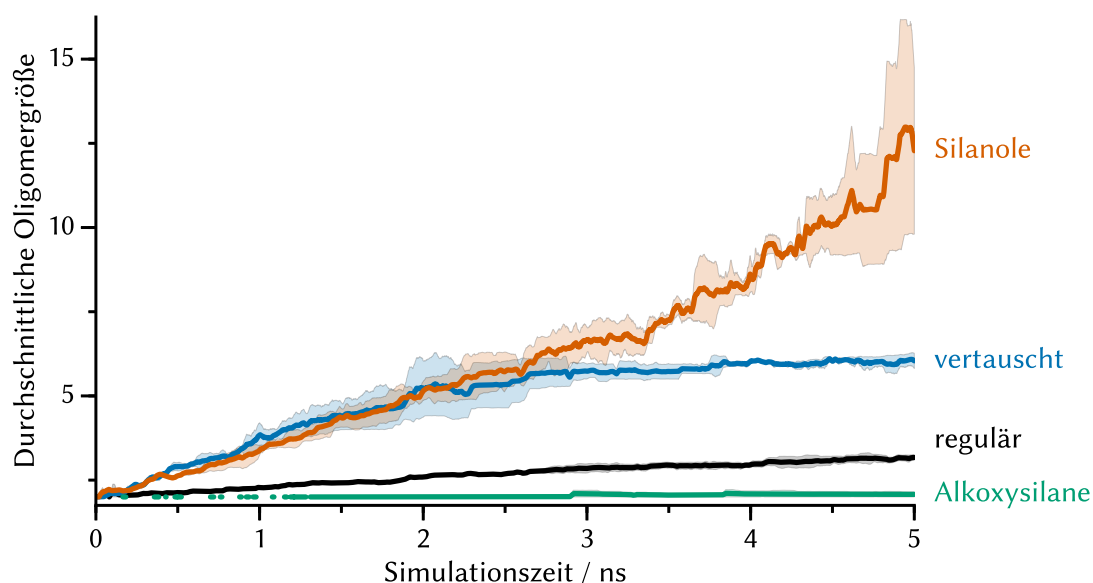
Die erreichte Kondensation der T-Typ-Precursor ist letztendlich höher, als es aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Messungen des experimentell zugänglichen ORMOCER®-I zu erwarten wäre. Ein genauer Vergleich mit diesen experimentellen Daten ist allerdings auch in jedem Fall hinfällig, da es sich um veränderte Moleküle handelt. Es wird jedoch nach ca. 4 ns eine Grenzverteilung erreicht, die sich vermutlich durch kleinere Veränderungen der experimentellen Bedingungen nicht überschreiten ließe. Für den D-Typ-Precursor DPD ist die weitere Kondensation in D<sup>2</sup>-Zustände nach 5 ns noch nicht abgeschlossen.

**Zusammenfassung.** Die ergänzenden Simulationen mit veränderten funktionellen Gruppen geben einen differenzierten Einblick in das Reaktionssystem von ORMOCER®-I. Wie für ORMOCER®-27sc kann bestätigt werden, dass die Kondensation zwischen Silanolgruppen deutlich schneller abläuft als die Hydrolyse und anschließende Kondensation eines Alkoxysilans. Auch in diesem Fall hat demnach die Hydrolyse des T-Typ-Precursors einen entscheidenden Einfluss auf den Ablauf der Gesamtreaktion und die entstehenden Oligomere.

Die durchschnittlichen Oligomergrößen in den Simulationen zeigen einen ähnlichen Trend wie beim Material ORMOCER®-27sc (vgl. Abbildung 4.51). Werden Alkoxysilane als reaktive Gruppen verwendet, bilden sich fast ausschließlich Disiloxane. Die größten Oligomere werden erhalten, wenn im Gegensatz dazu die Precursor in vollständig hydrolysierte Form als Silanole eingesetzt werden. Eine Übersicht über die Oligomergrößen in allen Simulationen ist in Abbildung 4.82 gegeben.

Ausgehend von den Simulationen mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen wird die durchschnittliche Oligomergröße größer, sobald zumindest ein Teil der Precursor in hydrolysierte Form eingesetzt wird. Dabei ist der Einfluss der T-Typ-Precursormoleküle auf die Oligomergröße deutlich stärker als der des D-Typ-Precursors. Dies kann vor allem auf zusätzlich ausgebildete T<sup>3</sup>-Zustände zurückgeführt werden, die eine stärkere Quervernetzung innerhalb des Harzes ermöglichen (vgl. Abbildung 4.72 und Abbildung 4.81).





**Abbildung 4.82** Entwicklung der mittleren Oligomergröße in den Simulationen der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I mit regulärer (*schwarz*,  $N = 3$ ) und vertauschter (*blau*) Funktionalität sowie reinen Silanol- (*orange*) und reinen Alkoxysilanprecursormolekülen (*grün*).  $N = 2$ ,  $ci = 0.68$ .

Wird der T-Typ-Precursor MEMO in vollständig hydrolysierte Form als Silantriol eingesetzt, ist die durchschnittliche Oligomergröße in den ersten 2 ns unabhängig vom Hydrolysegrad des D-Typ-Precursors. Die Verwendung von Silanolen am D-Typ-Precursor kann auch hier die durchschnittliche Oligomergröße im späteren Verlauf der Reaktion zusätzlich steigern. Cluster-Cluster-Kondensationen können beobachtet werden, wenn viele vollständig hydrolysierte T-Typ-Precursor vorliegen. In den Simulationen mit reinen Alkoxysilanen treten hingegen keine Cluster-Cluster-Kondensationen auf.

Die Hydrolysereaktionen zeigen im direkten Vergleich in der Simulation mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen, dass der D-Typ-Precursor schneller hydrolysiert als der T-Typ-Precursor MEMO. Die Begründung dafür liegt in der hohen Zahl an Übergangszuständen, die von D-Typ-Precursormolekülen ausgebildet werden. Hauptsächlich entstehen diese Übergangszustände aus der Anlagerung eines Wassermoleküls an das Siliciumatom des D-Typ-Precursors, sodass eine Abspaltung des Alkohols dann zum Silanol führt.

Die Simulationen mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen zeigten zusätzlich am Beispiel der  $D^0$ -Zustände, dass die Kondensation bereits einsetzt, bevor beide Alkoxysilangruppen zu Silanolen umgesetzt sind (vgl. Abbildung 4.75). Auch diese Erkenntnis deutet darauf hin, dass die Kondensation deutlich schneller als die Hydrolysereakti-

on abläuft. Dieses Reaktionsverhalten lässt sich mit der Darstellung eines neutralen pH-Wertes vereinbaren; in diesem Bereich erreicht die Hydrolysegeschwindigkeit ein Minimum, während die Kondensationsreaktion üblicherweise schneller abläuft [13].

### 4.2.3 Vergleich der Polykondensation von ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-I

Die beiden betrachteten Systeme ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-I werden aus den Precursorverbindungen Diphenylsilandiol (DPD) und *para*-Styryltrimethoxysilan (pSTMS), respektive DPD und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), jeweils in einem molaren Verhältnis von 1:1 unter Zugabe eines Katalysators dargestellt [30, 31, 47]. Es handelt sich also ausschließlich um einen Tausch der funktionellen organischen Gruppe, die erst im zweiten Reaktionsabschnitt für die Polymerisation eingesetzt wird.

Die Reaktionsbedingungen im ersten Schritt sind für beide Systeme vergleichbar, es zeigen sich dennoch Unterschiede zwischen den gebildeten Harzen. So sind beispielsweise die Verteilung der Siliciumtypen in den jeweiligen Produkten (vgl. Tabelle 3.1, S. 57) und auch die Röntgenstreuung im Kleinwinkelbereich [65] unterschiedlich.

Die in dieser Arbeit durchgeführten, reaktiven Kraftfeldsimulationen von ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-I sind in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 eingehend vorgestellt worden. In diesem Abschnitt werden auf der Grundlage dieser Auswertungen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Reaktionen dieser Materialien dargestellt. So kann erkannt werden, ob die in den reaktiven Simulationen mit zusätzlichen Bindungspotentialen belegte, organische funktionelle Gruppe einen Einfluss auf die Reaktion des Gesamtsystems hat. Da die entstehenden Harze experimentell eine ähnliche, aber nicht gleiche, Zusammensetzung der Siliciumtypen zeigen, ist dies naheliegend. Ein vollständig gleiches Verhalten der beiden Systeme könnte hingegen auf Fehlerquellen in verschiedenen Punkten der Simulationen hindeuten, die zum Beispiel in der Parametrisierung des Kraftfeldes, der gewählten Simulationstemperatur oder den zusätzlichen Bindungspotentialen liegen könnten.

#### Grundsätzlicher Vergleich

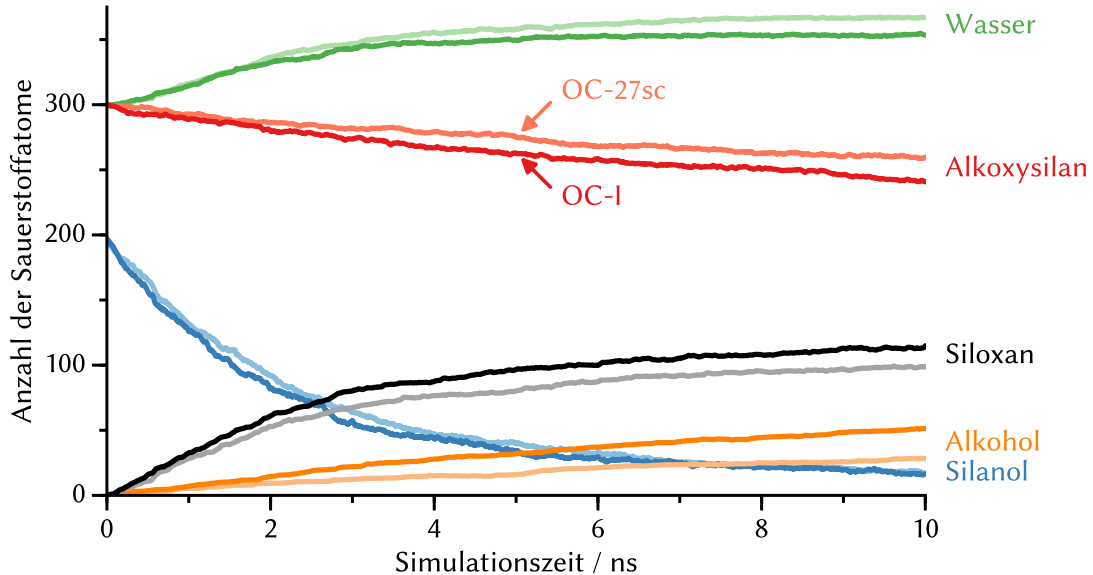
Der allgemeine Reaktionsablauf ist für beide Materialien qualitativ vergleichbar. So wird für beide Materialien zunächst eine Kondensation der Silanolgruppen beobachtet, die jeweils vom DPD Molekül stammen. Aus der Kondensation entstehen sowohl Siloxansauerstoffatome als auch Wasser. Das Wasser wird dann anschließend in Hydrolysereaktionen mit Alkoxysilanen verbraucht, sodass sich mit weiterhin gebildetem

Wasser ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Der direkte Vergleich des Verlaufs der Sauerstoffspezies in Abbildung 4.83 gibt einen ersten Überblick.

Die Kondensation der Silanole ist nahezu unabhängig vom T-Typ-Precursor, der zeitliche Verlauf ist für ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc fast deckungsgleich. Nur im Bereich von etwa 1 – 4 ns, in dem die ersten Kondensationen mit Beteiligung der T-Typ-Precursor beobachtet werden, zeigt ORMOCER®-I eine etwas geringere Anzahl an Silanolgruppen, reagiert also eventuell etwas schneller.

Der Einfluss der unterschiedlichen T-Typ-Precursor zeigt sich deutlich bei allen anderen betrachteten Sauerstoffspezies. So werden für ORMOCER®-I mehr Siloxane und Alkohole gebildet, gleichzeitig ist die Anzahl an Alkoxysilanen und freien Wassermolekülen geringer. Die geringere Zahl an freien Wassermolekülen ist ein Anzeichen dafür, dass die Hydrolyse des MEMO-Precursors in einem größeren Maße abläuft, als die des pSTMS-Precursors. Die geringere Zahl an Alkoxysilanen und höhere Zahl an Alkoholen weisen allgemein auf eine größere Reaktivität des MEMO-Precursors hin, dabei wird jedoch keine Aussage über die Art der Reaktion getroffen. So kann es sich um Hydrolysereaktionen oder Alkoholkondensationsreaktionen handeln; bei beiden Reaktionstypen werden Alkoxysilane zu Alkoholen umgesetzt.

Werden die Unterschiede zwischen ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc bei den Siloxanen und Alkoholen verglichen, fällt auf, dass der Unterschied für die Alkohole größer



**Abbildung 4.83** Vergleich der in der Polykondensation von ORMOCER®-I (*dunkle Farben*) und ORMOCER®-27sc (*helle Farben*) auftretenden Sauerstoffspezies (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle,  $N = 3$ ).

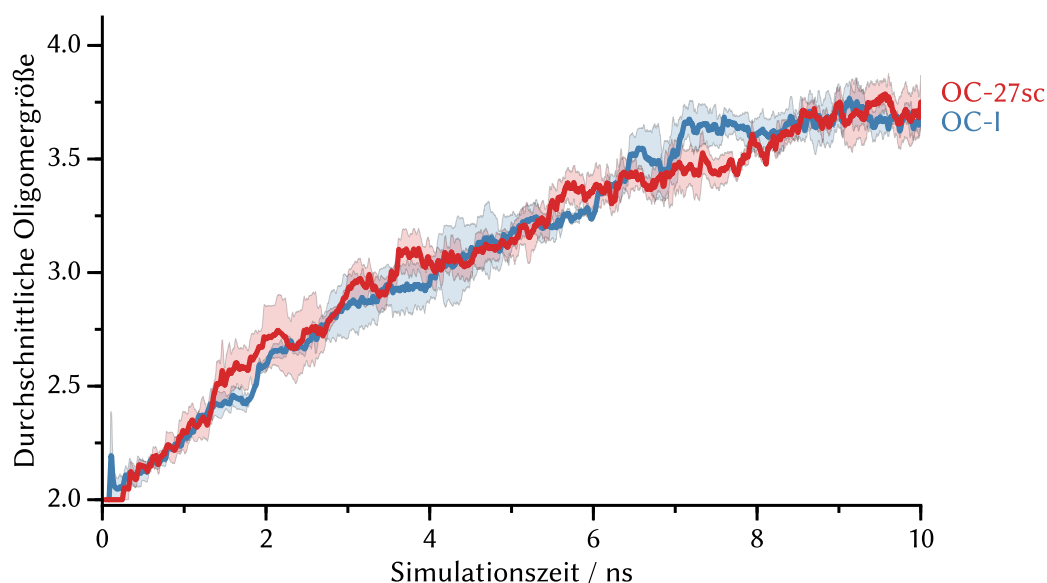
ausfällt. Es werden also nicht in gleichem Maße zusätzliche Siloxane gebildet, wie Alkohole entstehen. Dies kann beispielsweise durch eine verstärkt ablaufende Hydrolyse erklärt werden. Diese Möglichkeit wird im Zuge des Vergleichs der Simulationen mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen ab Seite 192 nochmals erläutert.

Die durchschnittliche Oligomergröße wird von der zusätzlichen Anzahl an Siloxansauerstoffatomen nicht beeinflusst. Für beide Materialien zeigt sich ein Anwachsen der Oligomere von durchschnittlich zwei Precursoreinheiten auf etwa 3.7 nach 10 ns Simulationszeit (Abbildung 4.84).

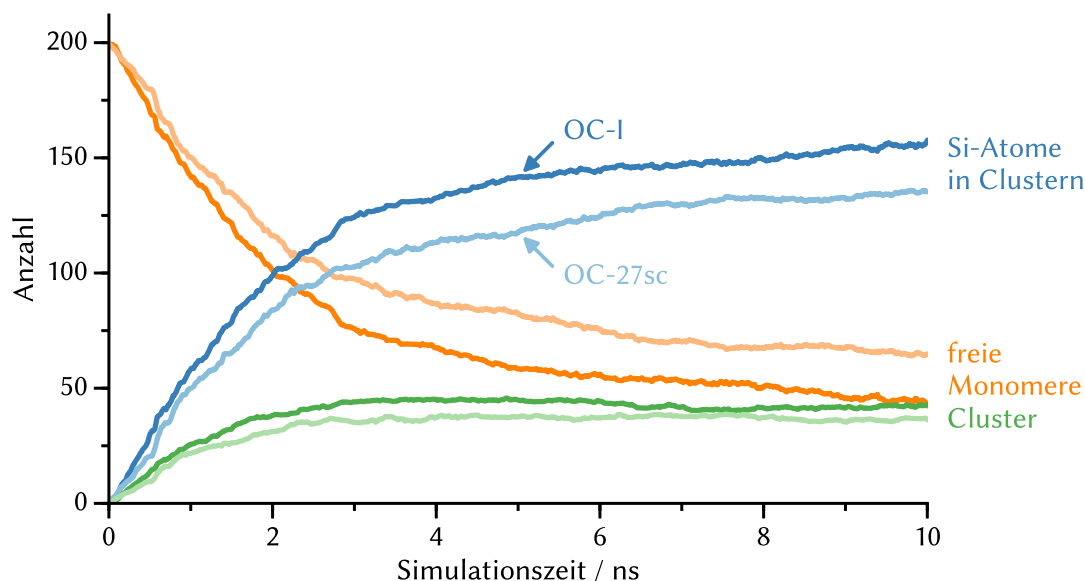
Die zusätzlich gebildeten Siloxansauerstoffatome tragen also nicht zu vergrößerten Oligomeren bei, vielmehr werden zusätzliche Cluster gebildet. Abbildung 4.85 kann zusätzlich entnommen werden, dass durch die Bildung zusätzlicher Cluster weitere Monomere verbraucht werden; die Anzahl der freien Monomere ist für ORMOCER®-I deutlich geringer.

Der Unterschied in der Anzahl der Cluster wirkt in Abbildung 4.85 zwar relativ klein und ist Schwankungen unterworfen, tatsächlich führen aber schon wenige Cluster mit einer durchschnittlichen Größe von knapp vier Precursoreinheiten in einer Zelle mit nur 200 Precursormolekülen zu einem deutlichen Anstieg der geclusterten Siliciumatome und einer Reduzierung der freien Monomere.

Der Verlauf der Anzahl der gebildeten Cluster ist für beide Systeme ähnlich: Nach



**Abbildung 4.84** Vergleich der durchschnittlichen Clustergrößen in den Simulationen von ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle).  $N = 3$ ,  $ci = 0.68$ .



**Abbildung 4.85** Vergleich der Anzahl von Clustern, Monomeren und geclusterten Sili- ciumatomen in der Polykondensation von ORMOCER®-I (*dunkle Farben*) und ORMOCER®-27sc (*helle Farben*) in Simulationen mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen ( $N = 3$ ).

einem etwa 2.5 ns dauerndem Anstieg verändert sich die Anzahl der Cluster fast nicht mehr, obwohl weiterhin Monomere verbraucht werden. Dies ist ein Zeichen für einen ähnlichen Reaktionsverlauf, der hauptsächlich von Cluster-Monomer-Wachstumsreaktionen und weniger von Cluster-Cluster-Kondensationen dominiert wird. Es ist an dieser Stelle nicht ausgeschlossen, dass es im späteren Reaktionsverlauf noch zu Cluster-Cluster-Kondensationen kommen kann, es deutet aber bis zu diesem Zeitpunkt nichts darauf hin.

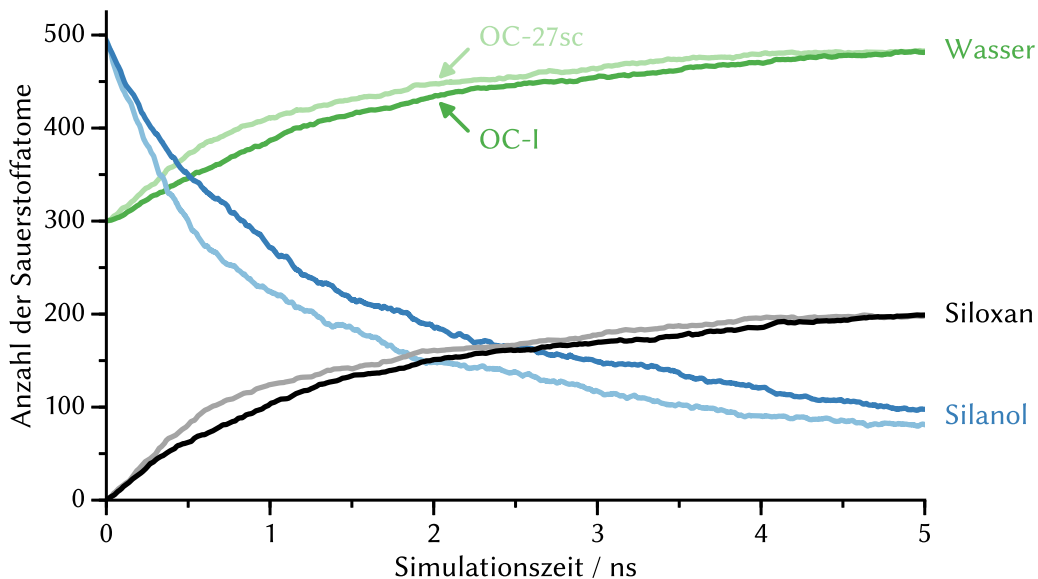
### Kondensationsverhalten nach vollständiger Hydrolyse

Werden die Precursor in vollständig hydrolysierte Form als Silanole eingesetzt, wird das Kondensationsverhalten ohne vorhergehende Hydrolyse simuliert. Das dabei beobachtete Verhalten ist dann kein Abbild der tatsächlichen Reaktion, sondern gibt vielmehr Auskunft über die Kondensationsneigung der einzelnen Precursor. Experimentell sind die entsprechenden Startpunkte aus den bekannten Precursorverbindungen nicht zugänglich, da unter den Bedingungen für eine Hydrolyse auch immer Kondensation eintritt. Vollständig hydrolysierte Precursor werden am ehesten im basischen Reaktionsmedium beobachtet, da unter den Bedingungen der basischen Katalyse die zweite Hydrolysereaktion gegenüber der ersten begünstigt ist (vgl. Abschnitt 2.1.2 und [13]).

Wie bereits in den jeweiligen Abschnitten auf den Seiten 145 ff. und 180 ff. im Einzelnen beschrieben, wird in beiden Fällen eine schnelle und nahezu vollständige Kondensation beobachtet; nach 5 ns sind alle Precursor mindestens einmal kondensiert. Der direkte Vergleich des Verlaufs der Sauerstofftypen ist in Abbildung 4.86 abgebildet.

Es zeigt sich, dass die Reaktionen sehr ähnlich ablaufen, die Zahl der Wasser- und Siloxanspezies ist nach 5 ns Simulationszeit gleich. Zu Beginn der Simulationen gibt es jedoch systematische Abweichungen: Die Kondensation startet für ORMOCER®-27sc schneller, es wird mehr Wasser freigesetzt und es werden mehr Siloxane gebildet. Analog sinkt die Zahl der Silanolgruppen schneller ab. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die beiden T-Typ-Precursor in vollständig hydrolysiertes Form in ihrem Kondensationsverhalten leicht unterscheiden. Der Precursor pSTMS treibt die Kondensation schneller an, sofern noch alle Reaktionsmöglichkeiten gegeben sind. Sobald die Reaktionszelle an möglichen Reaktionspartnern verarmt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell ab, sodass die Kondensation nach 5 ns Simulationszeit ähnlich viele Siloxansauerstoffe hervorbringt.

Das schnelle Kondensationsverhalten lässt sich in Abbildung 4.87 nachvollziehen, die eine Übersicht über die geclusterten Siliciumatome, die Anzahl der Cluster und die der freien Monomere gibt. Auch hier lässt sich die zu Beginn der Simulation schnellere

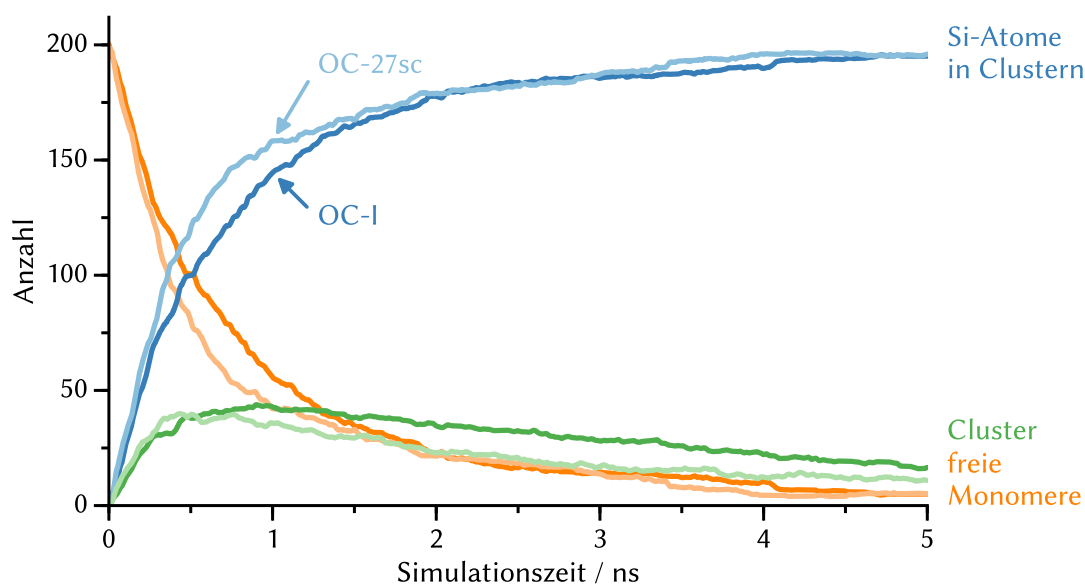


**Abbildung 4.86** Vergleich der in der Polykondensation von ORMOCER®-I (*dunkle Farben*) und ORMOCER®-27sc (*helle Farben*) auftretenden Sauerstoffspezies, jeweils mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle,  $N = 2$ ).

Kondensation des pSTMS im Gegensatz zum MEMO nachvollziehen. Es sind mehr Siliciumatome den Clustern zugeordnet und weniger freie Monomere zu finden.

Der Verlauf der Anzahl der Cluster zeigt ein deutlich abweichendes Verhalten im Vergleich zur Simulation der regulären Systeme: Nach einer kurzen Nukleationsphase, in der neue Cluster gebildet werden, nimmt die Zahl der Cluster nach etwa 0.5 ns (ORMOCER®-27sc) respektive 1 ns (ORMOCER®-I) wieder ab. Es kommt also eindeutig zu Cluster-Cluster-Kondensationen, die parallel zu weiteren Cluster-Monomer-Wachstumsreaktionen ablaufen.

Das Reaktionsverhalten nach vollständiger Hydrolyse zeigt also, dass prinzipiell der pSTMS-Precursor im Vergleich zum MEMO-Precursor eine höhere Neigung zur Kondensation zeigt. Tatsächlich zeigt auch die Auswertung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten qualitativ eine höhere Kondensation der T-Typ-Precursor für ORMOCER®-27sc im Vergleich zu ORMOCER®-I (vgl. Tabelle 3.1 auf Seite 57). Die experimentell beobachteten Unterschiede können in diesen Simulationen also im Ansatz nachvollzogen werden. Für ORMOCER®-27sc wurde in diesen Simulationen ein Verhältnis der T-Typen beobachtet, das den experimentellen Ergebnissen nahezu entspricht, es könnte sich dabei um eine strukturelle Begrenzung der Kondensation aus sterischen Gründen handeln (vgl. S. 145 ff).



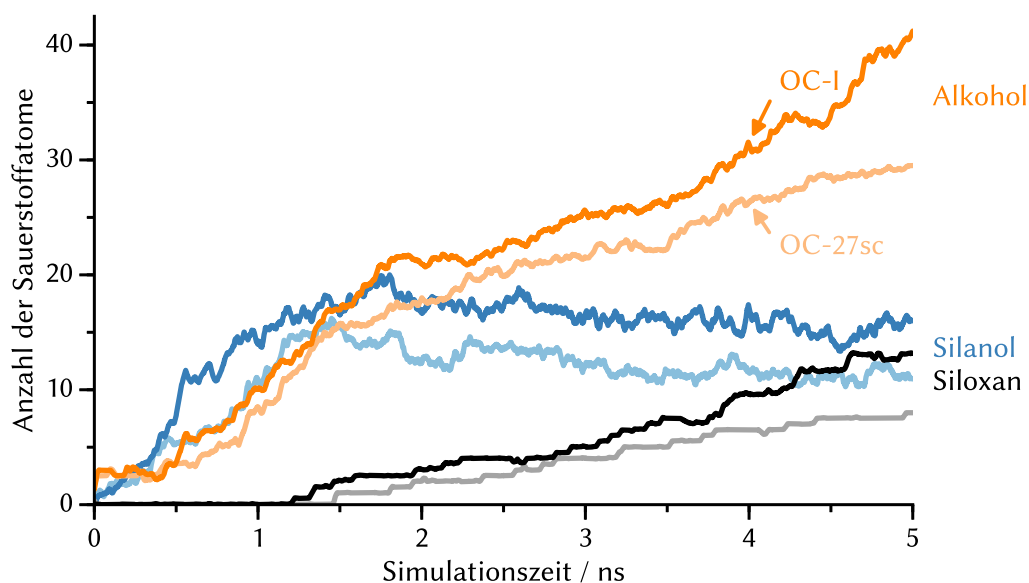
**Abbildung 4.87** Vergleich der Anzahl von Clustern, Monomeren und geclusterten Siliciumatomen in der Polykondensation von ORMOCER®-I (*dunkle Farben*) und ORMOCER®-27sc (*helle Farben*) in Simulationen mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen und Silanolen als funktionellen Gruppen ( $N = 2$ ).

### Hydrolyseverhalten von MEMO und pSTMS

Das Hydrolyseverhalten der beiden Precursor MEMO und pSTMS lässt sich am besten in den Simulationen mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen vergleichen, da bei diesen keine störende Kondensation vieler Silanolgruppen parallel auftritt. In diesen Zellen liegen sowohl pSTMS und DPD oder MEMO und DPD jeweils ausschließlich mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen vor. Simulationszellen, die nur MEMO und Wasser oder pSTMS und Wasser enthielten, wären im Gegensatz dazu schlechter für einen Vergleich geeignet, in dem die Reaktionen im Gesamtbild des eigentlichen Systems abgebildet werden sollen.

Eine allgemeine Übersicht des Reaktionsverlaufes ergibt sich aus dem zeitlichen Verlauf der Anzahl der Sauerstoffspezies für Alkohol-, Silanol- und Siloxansauerstoffspezies in Abbildung 4.88. Alle drei Spezies deuten auf eine schnellere Reaktion für die Precursor von ORMOCER®-I im Vergleich zu denen des ORMOCER®-27sc hin.

Auch die Kondensationsreaktion, die Siloxansauerstoffatome bildet, scheint für die Simulationen mit dem MEMO-Precursor schneller abzulaufen. Dies steht zunächst scheinbar im Widerspruch zu den Aussagen über die Kondensationsgeschwindigkeit der beiden Precursor im vorangegangenen Abschnitt, lässt sich jedoch durch die insgesamt höhere Zahl an Silanolgruppen erklären.

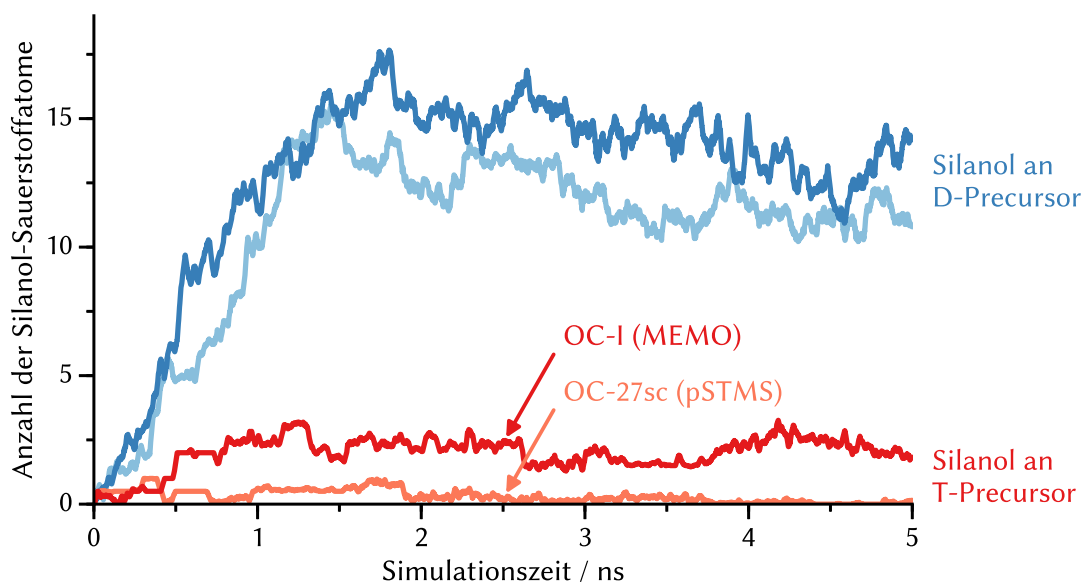


**Abbildung 4.88** Vergleich von drei ausgewählten Sauerstoffspezies in der Polykondensation von ORMOCER®-I (*dunkle Farben*) und ORMOCER®-27sc (*helle Farben*) mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle,  $N = 2$ ).



In der Hydrolyse selbst tritt eine Konkurrenzsituation zwischen den D- und T-Typ-Precursorverbindungen auf, die für beide Systeme zugunsten der Hydrolyse des D-Typ-Precursors ausfällt. Dieser zeigt eine deutlich größere Hydrolyseaktivität als die T-Typ-Precursor MEMO und pSTMS; zwischen zwei Simulationen können dabei größere Unterschiede auftreten (vgl. die Flächendarstellung in Abbildung 4.42 und Abbildung 4.74). Im direkten Vergleich in Abbildung 4.89 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit kein Maß für die Standardabweichung angegeben. Die Unterschiede in der Hydrolyseaktivität des methoxylierten DPD Precursors sind aufgrund der großen Abweichungen statistisch nicht gesichert, für eine belastbare Aussage wären hier deutlich mehr Simulationen notwendig.

Auch die Auswertung der Hydrolyse der T-Typ-Precursor ist aufgrund der geringen absoluten Zahl der beobachteten Silanolgruppen mit einem größeren möglichen Fehler versehen. Es wird dennoch deutlich, dass in diesen Simulationen der MEMO-Precursor eine höhere Hydrolyseaktivität zeigt als der pSTMS-Precursor. Dieser Trend steht im Gegensatz zu der leicht schnelleren Kondensation der vollständig hydrolysierten pSTMS-Precursor, bestätigt aber gleichzeitig die Beobachtungen aus den Simulationen der regulären Materialien: Werden pSTMS und MEMO jeweils als Alkoxysilane eingesetzt und verglichen, ist die Beteiligung des MEMO-Precursors an der Reaktion jeweils



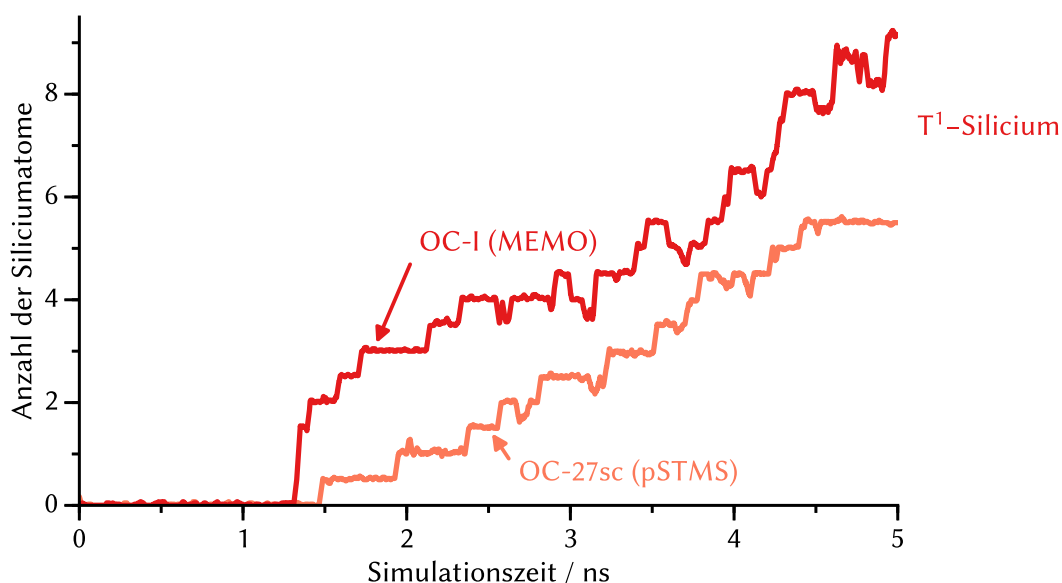
**Abbildung 4.89** Vergleich der Positionen der Silanol-Sauerstoffatome in der Polykondensation von ORMOCER®-I (*dunkle Farben*) und ORMOCER®-27sc (*helle Farben*) mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle,  $N = 2$ ).

deutlicher ausgeprägt als die des pSTMS-Precursors.

Die schnellere Hydrolyse hat einen Einfluss auf die anschließende Kondensation: Da mehr Silanolgruppen an T-Typ-Siliciumatomen vorhanden sind, sind diese häufiger an Kondensationsreaktionen beteiligt. Der zeitliche Verlauf der Anzahl der T<sup>1</sup>-Siliciumatome in Abbildung 4.90 zeigt daher eine höhere Anzahl an T<sup>1</sup>-Zuständen für die Simulationen in denen MEMO als Precursor eingesetzt wurde.

Zusammengefasst bedeutet dies für den Vergleich der Hydrolyseaktivität der Precursor MEMO und pSTMS, dass der MEMO-Precursor etwas leichter hydrolysierbar ist als der pSTMS-Precursor. Diese Aussage wird sowohl von den Anzahl an gebildeten Alkoholmolekülen, als auch der beobachteten Silanolgruppen an T-Typ-Siliciumatomen unterstützt. Trotz der schnellen Kondensation der vollständig hydrolysierten pSTMS-Precursor, auf die im vorangegangenen Abschnitt eingegangen wurde, wird dadurch zu Beginn der Reaktion eine größere Beteiligung der T-Typ-Precursor an dem gebildeten Harz erreicht. Als Beispiel dienen hier die T<sup>1</sup>-Siliciumatome, die für die Simulationen mit Beteiligung des MEMO-Precursors häufiger auftreten.

Der Vergleich mit den experimentellen Daten für die Verteilung der Siliciumtypen im Harz zeigt, dass hier eine höhere Kondensation des pSTMS-Precursors beobachtet wird. Diese muss demnach später erreicht werden, wenn die Hydrolyse des pSTMS-Precursors oder von kondensierten pSTMS Einheiten einen bevorzugten Reaktionsweg



**Abbildung 4.90** T<sup>1</sup>-Spezies in der Polykondensation von ORMOCER®-I (*dunkles Rot*) und ORMOCER®-27sc (*helles Rot*) mit Alkoxysilanen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle,  $N = 2$ ).

darstellt, da zum Beispiel die Konkurrenzreaktionen bereits abgelaufen sind. Für das endgültige Harz hat dies ebenfalls einen Einfluss: Da die Alkoxysilangruppen am pSMTS seltener hydrolysiert werden als vergleichbare Alkoxysilangruppen am MEMO, werden in den Harzen des ORMOCER®-27sc mehr  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_T$ -Verknüpfungen auftreten. Diese entstehen allerdings deutlich langsamer als die  $\text{Si}_T\text{-O-Si}_D$ - und  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D$ -Verknüpfungen, sodass diese in den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen, die allesamt den Beginn der Reaktion abbilden, nur selten auftreten (vgl. Abbildung 4.30 und Abbildung 4.62).

### Zusammenfassung

Der Vergleich der beiden Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc zeigt viele Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede zwischen den beiden Systemen. So ist qualitativ der Ablauf der Reaktion identisch: Zunächst reagieren die Silanolgruppen des DPD Precursors gleichermaßen mit anderen D- und T-Typ-Precursorverbindungen. Die Reaktion zwischen zwei Silanolen an DPD Precursorverbindungen ist nicht sterisch gehemmt, sodass in beiden Fällen freies Wasser gebildet wird. Eine solche sterische Hinderung wurde für ORMOCER®-I zunächst vorgeschlagen [47], war jedoch nach einer eingehenden Auswertung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums und dem Nachweis von Octaphenylcyclotetrasiloxan nicht haltbar [36]. Das gebildete Wasser wird im Folgenden für die Hydrolyse der Alkoxysilane an den T-Typ-Precursorverbindungen MEMO und pSTMS verbraucht, die anschließend selbst an Kondensationen mit weiteren D- und T-Typ-Precursorverbindungen teilnehmen. Die Kondensationsreaktionen laufen für beide Materialien größtenteils über Cluster-Monomer-Wachstumsreaktionen ab; Cluster-Cluster-Kondensationen werden im simulierten Bereich, der dem Beginn der Reaktionen entspricht, so gut wie nicht beobachtet.

Werden die Reaktionsbedingungen so geändert, dass es viele vollständig hydrolysierte Precursor gibt, treten für beide Materialien auch verstärkt Kondensationsreaktionen zwischen Clustern auf (vgl. Abbildung 4.87). Experimentell entspricht dies dem Übergang zu Bedingungen, die einem stärker basischen Reaktionsmedium zugeordnet werden können, da in diesem die zweite Hydrolyse gegenüber der ersten beschleunigt abläuft (vgl. Abschnitt 2.1.2). In diesen Reaktionen zeigt sich auch, dass der vollständig hydrolysierte pSTMS-Precursor etwas schneller kondensiert, als ein vergleichbar hydrolysiertes MEMO-Precursor. Der sterische Einfluss der *para*-Styrylgruppe wirkt sich in der Kondensation weniger stark aus [206, 207].

Der Vergleich der Hydrolyseraktionen von pSTMS und MEMO zeigt, dass der MEMO-Precursor im Vergleich schneller hydrolysiert wird und dadurch der Anteil der T-Typ-

Siliciumatome im Harz zu Beginn der Reaktion höher ist. Die Unterschiede in der Hydrolysegeschwindigkeit sind dabei vor allem durch den sterischen Anspruch der *para*-Styrylgruppe zu erklären; induktive Effekte spielen für gewöhnlich eine geringere Rolle [207].

### 4.2.4 Kinetische Auswertung der simulierten Reaktionen

In den vorangegangenen Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.3 wurden für die Auswertung ausschließlich Daten verwendet, die zu jeweils einem Zeitpunkt der Simulation erfasst wurden. Für die Auswertung der Kinetik einer Reaktion muss jedoch exakt nachvollzogen werden können, welche Reaktionen ablaufen. Dafür wird die in Abschnitt 3.2.2 und Abbildung 3.4 beschriebene Auswertung der Reaktionen genutzt, die eine zeitliche Korrelation der Sauerstoffspezies für jedes Atom nutzt. Sofern nicht anders angegeben, werden Edukt- und Produktstabilitäten von 10 ps verwendet.

In diesem Abschnitt werden die in der Simulation ablaufenden Reaktionen betrachtet. So wird ein differenziertes Bild erhalten, das die Reaktionswege und Reaktionsgeschwindigkeiten besser abbildet. Die Schwierigkeit bei dieser Auswertung besteht darin, dass eine einzelne Reaktion zumeist nicht am Übergang eines einzelnen Sauerstoffatoms identifizierbar ist. So kann mit dieser Methode beispielsweise nicht unterschieden werden, ob eine Kondensation zwischen zwei Silanolen, oder einem Silanol und einem Alkoxysilan abläuft; es kann nur der Übergang eines Sauerstoffatoms von Silanol zu Siloxan erkannt werden. Gleichmaßen ist eine Hydrolyse eines Alkoxysilans zum Alkohol nicht von einer Alkoholkondensation zu unterscheiden, da diese über dieselben Sauerstofftypen abläuft.

Die Analyse der einzelnen Sauerstoffspezies ist abhängig von der gewählten Bindungsordnung in der Auswertung (vgl. Abschnitt 4.2.6). In den hier vorgestellten Analysen wird eine Bindungsordnung von 0.5 als Grenzwert verwendet, daher sind „protonierte“ Spezies leicht bevorzugt. Ein „protoniertes Siloxan“ entspricht daher, wie später in Abschnitt 4.2.6 dargestellt, häufig einer Anlagerung eines Silanols an ein weiteres Siliciumatom; die neu gebildete Si–O-Bindung weist dabei zumeist die kleinste Bindungsordnung auf. Für das Verständnis dieses Kapitels ist es daher wichtig zu beachten, dass die so entstehende Bezeichnung „protoniert“ in diesem Zusammenhang weder bedeutet, dass eine formale Ladung vorliegt, noch, dass alle Bindungen gleichmäßig zur Gesamtbindungsordnung beitragen. In den Abbildungen wird daher eine Notation ohne die Angabe einer Ladung gewählt (z.B. „Siloxan–H“), obwohl diese für ein Sauerstoffatom mit drei Bindungspartnern formal erwartet würde.

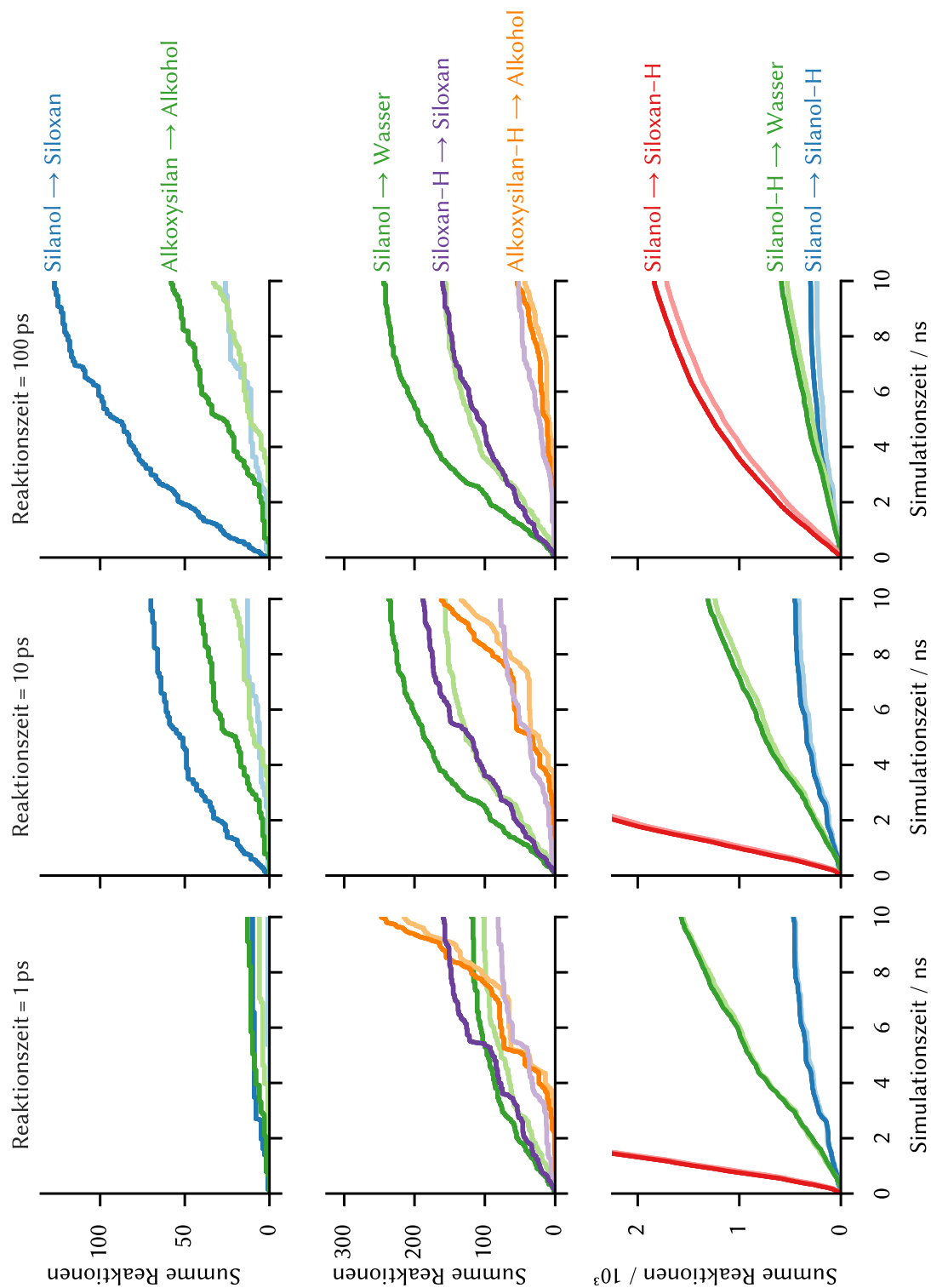
**ORMOCER®-27sc**

In Abbildung 4.91 ist eine vollständige Auswertung der Reaktionen während einer Simulation von ORMOCER®-27sc in einer Simulationszelle mit 200 Precursor- und 300 Wassermolekülen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (Definition in Abbildung 3.4 auf S. 73) dargestellt. Dabei sind innerhalb einer Reihe immer dieselben Reaktionen dargestellt, innerhalb einer Spalte ist die für die Auswertung verwendete Reaktionszeit konstant gehalten. In der hier gezeigten Abbildung sind nur die Reaktionszeiten 1 ps, 10 ps und 100 ps dargestellt, weitere Reaktionszeiten sind im Anhang in den Abbildungen 7.6 bis 7.8 zu finden.

In der ersten Zeile sind die Reaktionen aufgeführt, die für die Hydrolyse und Kondensation primär erwartet werden: Ein Silanol, das in ein Siloxan übergeht, zeigt eine abgelaufene Kondensation an; ein Alkoxysilan, das in einen Alkohol übergeht, war Teil einer Hydrolyse oder einer Alkoholkondensation. Dabei ist eine starke Abhängigkeit von der gewählten Reaktionszeit zu beobachten: Bei einer Reaktionszeit von 1 ps werden nur wenige Reaktionen beobachtet; wenn Produkt und Edukt hingegen im Abstand von 100 ps auftreten, werden etwa um Faktor 10 mehr Reaktionen detektiert. Daraus kann geschlossen werden, dass die Reaktion nicht direkt, beziehungsweise innerhalb von 1 ps abläuft, sondern Übergangszustände auftreten, die eine unterschiedlich lange Lebensdauer aufweisen. In den zugehörigen Abbildungen 7.7 und 7.8 kann erkannt werden, dass die Zahl der detektierten Reaktionen ab einer Reaktionszeit von 30 ps nur noch wenig zunimmt; die meisten Kondensationsreaktion vom Silanol zum Siloxan laufen also innerhalb dieser 30 ps ab. Das bedeutet, dass das entsprechende Sauerstoffatom in diesem Zeitraum weder dauerhaft im Silanol- noch im Siloxanzustand vorliegt, sondern möglicherweise eine weitere Bindung ausgebildet hat.

Für die Reaktionen der Alkoxysilane werden ebenfalls bei steigender Reaktionszeit mehr Reaktionen detektiert. Der Unterschied zwischen den Reaktionszeiten 10 ps und 100 ps ist in diesem Fall jedoch viel kleiner. Für diese Reaktion sind die Übergangszustände also von kürzerer Lebensdauer und zumeist kleiner als 10 ps. Anschaulich bedeutet das, dass ein Übergangszustand, der zum Beispiel durch die Protonierung eines Alkoxysilans entsteht, schneller zerfällt als ein Übergangszustand in der Reaktion vom Silanol zum Siloxan.

Zusätzlich zu den beschriebenen Reaktionen sind die jeweiligen Rückreaktionen in hellerer Farbe abgebildet. Diese können als tatsächliche Rückreaktionen auftreten, also zum Beispiel durch Hydrolyse eines Siloxans; es werden aber auch Reaktionen erfasst, die häufiger zwischen den beiden Grenzzuständen alternieren, sofern zeitlich ein Abstand besteht, der größer ist als die analysierte Reaktionszeit. Die Differenz der



**Abbildung 4.91** Analyse der Reaktionen in Abhängigkeit der Reaktionszeit während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Die Rückreaktion ist jeweils in hellerer, korrelierender Farbe im gleichen Plot angegeben.

Hin- und Rückreaktion zeigt, dass in beiden Fällen die Reaktionen produzierend im Sinne der Hinreaktion ablaufen.

In der zweiten Zeile sind die Reaktionen von Silanol zu Wasser, von protoniertem Siloxan zu Siloxan und von protoniertem Alkoxysilan zum Alkohol dargestellt. Die Reaktion von Silanol zu Wasser profitiert dabei von längeren Reaktionszeiten, läuft also über einen Übergangszustand ab. Für Reaktionszeiten von 10 ps und 100 ps sind die beiden erhaltenen Kurven jedoch bereits ähnlich; die Lebensdauer dieses Übergangszustandes beträgt also häufig 10 ps oder weniger. Das bedeutet im Umkehrschluss jedoch auch, dass die Art des hier auftretenden Übergangszustandes bei der gewählten Edukt- und Produktstabilität von 10 ps prinzipiell nicht identifiziert werden kann.

Während die Reaktion eines Silanols zu einem Wassermolekül insbesondere bei einer Kondensation zwischen zwei Silanolgruppen auftritt, ist die Rückreaktion eines Wassermoleküls zum Silanol insbesondere bei der Hydrolyse eines Alkoxysilans vertreten. Auch für diese Reaktion wird ab 10 ps keine große Steigerung der Reaktionszahlen registriert, sie läuft ebenfalls mit Übergangszuständen kürzerer Lebensdauer ab (meist  $< 5$  ps, vgl. Abbildung 7.6). Insgesamt ergibt sich ein Überschuss an produziertem Wasser aus diesen beiden Reaktionen; eine Beobachtung, die bereits aus der reinen Analyse der Sauerstoffzustände zu erwarten war (vgl. Abbildung 4.26).

Die Reaktion vom protonierten Siloxan zum Siloxan zeigt einen geringeren Einfluss der Reaktionszeit, die Gesamtzahl der Reaktionen ist für die Reaktionszeiten 1 ps und 100 ps fast identisch. Es kann daher angenommen werden, dass diese Reaktion ohne weitere Übergangszustände direkt durch Abgabe eines Wasserstoffatoms abläuft. Welches Molekül dieses Proton aufnimmt, kann dieser Analyse nicht entnommen werden.

Die Deprotonierungsreaktion ist deutlich häufiger als die Protonierungsreaktion; netto werden aus den beiden Reaktionen Siloxane gebildet. Dies ist offensichtlich der zweite Schritt in der Kondensation eines Silanols mit einem geeigneten Reaktionspartner zum Siloxan. Daraus kann geschlossen werden, dass es keinen Angriff eines deprotonierten Silanols an ein Siliciumatom gibt, die Reaktionsbedingungen entsprechen nicht denjenigen, die für ein stark alkalisches Medium erwartet werden. Vielmehr bildet sich, wie in Abbildung 4.92 dargestellt ist, ein Übergangszustand durch die Ausbildung einer zunächst schwächeren Si–O-Bindung des Silanolsauerstoffatoms an ein weiteres Siliciumatom; durch Deprotonierung dieses Silanols (bzw. des entstandenen protonierten Siloxans Siloxan–H) entsteht das endgültige Siloxansauerstoffatom.

Das Reaktionsschema zeigt den Angriff der Silanolgruppe auf das Siliciumatom nicht als Rückseitenangriff wie in klassischen  $S_N2$ -Reaktionen. Tatsächlich wurde in

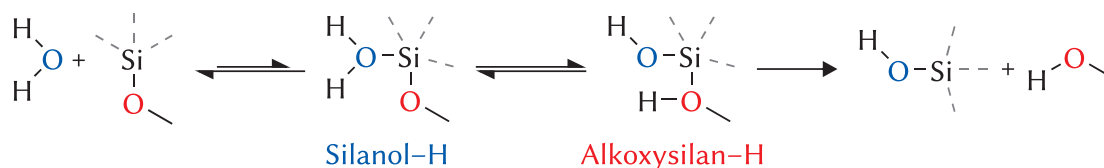
#### 4 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.92** Reaktionsschema für die Kondensation einer Silanolgruppe (*blau markiertes Sauerstoffatom*) mit einem Alkoxy silan oder Silanol (*rot markiertes Sauerstoffatom*) zum Siloxan und Alkohol, respektive Siloxan und Wasser. Der Übergangszustand wird durch die Anlagerung der angreifenden Silanolgruppe an das Siliciumatom des Reaktionspartners gebildet, die Bindungsordnungen aller drei Bindungen am Sauerstoffatom sind > 0.5. Formalladungen sind nicht bestimmt und daher nicht angegeben.

den Simulation bei der Reaktion eines Silanols mit einem T-Typ Alkoxy silanprecursor üblicherweise ein Angriff auf der Seite des Moleküls beobachtet, die der organischen Modifizierung gegenüberliegt. Auch in weiteren theoretischen Berechnungen wurde bereits gezeigt, dass ein solcher Angriff von der Vorderseite bei neutralen Reaktionsbedingungen der bevorzugte Weg für eine Hydrolyse oder Kondensation sein kann [200, 208, 209]; für das Material ORMOCER®-27sc kann zusätzlich der sterische Anspruch der Styrylgruppe am Siliciumatom einen Rückseitenangriff erschweren. Es wird daher in dem Reaktionsschema eine an diese Ergebnisse angelehnte Darstellung gewählt, die eine direkte Wanderung des Wasserstoffatoms an die Abgangsgruppe ermöglicht.

Die Bildung von Alkoholmolekülen aus protonierten Alkoxy silanen, die zum Beispiel im in Abbildung 4.93 dargestellten Schema der Hydrolyse eines Alkoxy silans als letzter Schritt auftritt, wird bei längerer Reaktionszeit seltener detektiert. Dies wird auf die Zählbeschränkung bei längeren Reaktionszeiten zurückgeführt, es werden also bei einer kleinen Reaktionszeit von 1 ps Reaktionen in der Nähe eines Übergangszustandes mehrfach gezählt. In dieser Reaktion wird die Si-O-Bindung innerhalb der längeren



**Abbildung 4.93** Mögliches Reaktionsschema für die Hydrolyse einer Alkoxy silangruppe (*rot markiertes Sauerstoffatom*) durch ein Wassermolekül (*blau markiertes Sauerstoffatom*) zum Alkohol. Beide auftretenden Übergangszustände beinhalten ein Sauerstoffatom mit drei Bindungspartnern, der Übergang zwischen diesen Übergangszuständen kann mit der Methode nicht aufgelöst werden. Formalladungen sind nicht bestimmt und daher nicht angegeben.



Reaktionszeit von 100 ps mehrfach gebildet und gebrochen, bevor die Abgangsgruppe endgültig freigesetzt wird. Bei einer kleinen Reaktionszeit von 1 ps wird jeder dieser Bindungsbrüche als eigene Reaktion gezählt, bei einer Reaktionszeit von 100 ps greift nach der ersten Zählung dieser Reaktion die Zählbeschränkung, sodass innerhalb der nächsten 100 ps diese Reaktion mit diesem Sauerstoffatom nicht erneut detektiert wird. Der Anstieg der Zahl der Hin- und Rückreaktionen im weiteren Verlauf (6 – 10 ns) geht einher mit der ansteigenden Zahl an Alkoholmolekülen (vgl. Abbildung 4.26). An dieser Stelle werden die erfolglosen Angriffe von Alkoholmolekülen an Siliciumatome ebenfalls in dieser Reaktionsgruppe gezählt. Aus dem gleichmäßigen Anstieg von Hin- und Rückreaktion kann abgelesen werden, dass die erneute Methoxylierung der Siliciumatome über einen Übergangszustand mit einem „protonierten“ Alkoxysilan (Alkoxysilan-H) demnach nicht begünstigt ist.

In der dritten Zeile sind die Reaktionen dargestellt, die am häufigsten detektiert werden: Die Reaktion einer Silanolgruppe zu einem protonierten Siloxan (Siloxan-H), die Freisetzung von Wasser aus einem protonierten Silanol (Silanol-H) und die Protonierung einer Silanolgruppe.

Am häufigsten tritt die Reaktion von Silanol zu protoniertem Siloxan auf, dies entspricht dem Angriff einer Silanolgruppe auf ein weiteres Siliciumatom. Dabei wird zunächst nur eine schwache Si-O-Bindung gebildet, was zu dem in Abbildung 4.92 dargestellten Übergangszustand führt. Diese werden anschließend nur zu einem sehr kleinen Teil zum Siloxan umgesetzt („deprotoniert“). Ist dies nicht der Fall, zerfällt der Übergangszustand wieder in ein Silanol und die entsprechende Siliciumverbindung und wird als Rückreaktion detektiert. Die Anzahl der Hinreaktionen ist größer als die der Rückreaktionen, es werden also protonierte Siloxane gebildet, die in anderen Reaktionen verbraucht werden. Bei dieser Reaktion ist der Unterschied zwischen den kurzen und langen Reaktionszeiten besonders eklatant; bei kurzer Reaktionszeit werden deutlich mehr Reaktionen detektiert. Das bedeutet, dass entweder viele kurzlebige Übergangszustände gebildet werden, die zumeist sofort wieder zerfallen oder es zu schnellen Wechseln des Sauerstofftyps zwischen Silanol und Siloxan-H in der Nähe des Übergangszustandes kommt. Bei langen Reaktionszeiten werden in beiden Fällen diese aufgrund des Zählverbots (vgl. Abbildung 3.4) nicht mitgezählt.

Auch die Freisetzung von Wassermolekülen aus protonierten Silanolspezies läuft sehr häufig ab, ebenso die Rückreaktion. Letztere stellt gleichzeitig die Ausbildung einer koordinativen Bindung vom Sauerstoffatom eines Wassermoleküls zu einem Siliciumatom dar, dies ist vermutlich der erste Schritt in der Hydrolyse eines Alkoxysilans (vgl. Abbildung 4.93). Es ist nicht zu unterscheiden, ob es bei der erneuten Abgabe

des Wassers zu einer „Hydrolyse“ einer anderen Silanolgruppe unter Austausch der Sauerstoffatome kam oder ob das angelagerte Wassermolekül wieder abgegeben wurde. Aus der Differenz der Hin- und Rückreaktion ergibt sich, dass über diese Reaktionen insgesamt Wassermoleküle produziert werden. Dabei handelt es sich um die Wassermoleküle, die bei der Kondensationsreaktion zwischen zwei Silanolgruppen entstehen (vgl. Abbildung 4.92). Die Abgangsgruppe ist also ein Wassermolekül und kein Hydroxid-Ion; die Silanolgruppe wird zunächst protoniert, bevor der Übergangszustand durch den Bindungsbruch zwischen Sauerstoff und Silicium aufgelöst wird. Dies bestätigt, dass keine stark alkalischen Reaktionsbedingungen simuliert werden.

Als letzte Reaktion in der dritten Zeile ist die Protonierung von Silanolgruppen abgebildet. Auch für diese Reaktion sind Hin- und Rückreaktion ähnlich häufig, wobei die Protonierungsreaktion etwas häufiger abläuft. Diese protonierten Silanole können dann über die im vorhergehenden Absatz beschriebene Reaktion Wasser freisetzen. Für die letzten zwei Nanosekunden der Simulation werden quasi keine Protonierungen von Silanolgruppen mehr beobachtet. Dies liegt zum einen an der geringeren Zahl an verfügbaren Silanolgruppen (vgl. Abbildung 4.26), zum anderen an der dadurch entstehenden Bevorzugung von Alkoholkondensationsreaktionen gegenüber der Kondensation zweier Silanolgruppen. Für die Protonierungsreaktionen von Silanolen ist auffällig, dass es nur eine geringe Abhängigkeit von der für die Auswertung verwendete Reaktionszeit gibt. Nach einer Protonierung, die innerhalb von weniger als einer Picosekunde ohne weitere Übergangszustände abläuft, erfolgt also selten eine Deprotonierung und eine erneute Protonierung. Stattdessen ist der protonierte Zustand am Silanol, abgesehen von den möglichen Freisetzungsreaktionen von Wassermolekülen, relativ stabil.

**Zusammenfassung.** Über die entwickelte Methode der Reaktionserkennung können die Reaktionspfade in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc nachvollzogen werden. Die Kondensationsreaktion, die sich anhand des Übergangs eines Silanol- in ein Siloxansauerstoffatom erkennen lässt, verläuft über einen Übergangszustand, der durch eine Bindung des Silanolsauerstoffatoms zu einem weiteren Siliciumatom entsteht (vgl. Abbildung 4.92). Diese als Siloxan-H bezeichnete Spezies wird während der Reaktion sehr häufig gebildet, reagiert jedoch nur selten durch Abgabe des Wasserstoffatoms zum Siloxan weiter. Geschieht dies nicht, zerfällt der Siloxan-H-Zustand wieder in eine Silanolgruppe und die entsprechende Siliciumverbindung.

Insgesamt läuft eine Kondensation vom Silanol in ein Siloxan unter den vorliegenden Simulationsbedingungen zumeist innerhalb von 30 ps ab. Die Freisetzung der Abgangsgruppe, entweder ein Wasser- oder ein Alkoholmolekül, erfolgt erst nach der

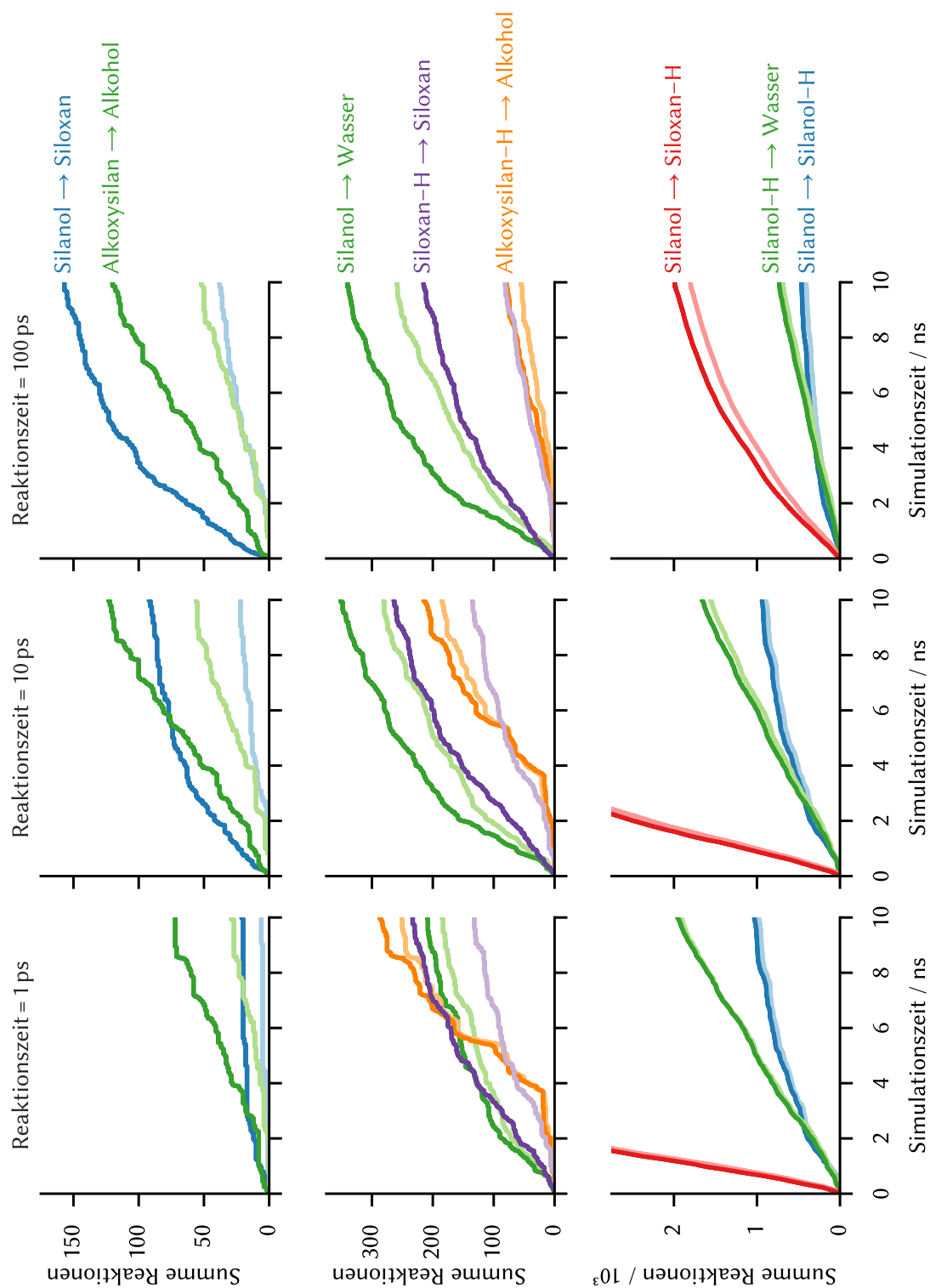
Aufnahme eines Protons durch das entsprechende Silanol oder Alkoxysilan. Der Übergang einer Alkoxysilangruppe zum Alkohol ist etwas langsamer als der Übergang einer Silanolgruppe zum Wassermolekül. Die Kondensation zwischen zwei Silanolgruppen ist demnach in Summe schneller als die Kondensation zwischen einer Silanol- und einer Alkoxysilangruppe.

Aus den hier durchgeführten Analysen lässt sich zusätzlich ableiten, dass freie Wasser- und Alkoholmoleküle häufig neue Bindungen zu Siliciumatomen ausbilden. Die gebildeten Spezies „Silanol-H“ und „Alkoxysilan-H“ zerfallen jedoch häufig in die Edukte, sodass keine nennenswerte Anzahl dieser Spezies in der Analyse der Sauerstofftypen auftritt. Die Silanol-H Spezies können unter Abgabe eines Wasserstoffatoms zu Silanolgruppen umgesetzt werden. Das abgegebene Wasserstoffatom dient zumindest bilanziell für die Ausbildung von Alkoxysilan-H Spezies, die anschließend durch Bindungsbruch der Si-O-Bindung als Alkoholmoleküle freigesetzt werden. Entsprechend dieser Erkenntnisse wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (vgl. Abbildung 4.93), der die simulierte Hydrolyse beschreibt.

Aus diesen Ergebnissen ergeben sich zweierlei Erkenntnisse für die Simulation der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc: Zum einen ist trotz der gewählten hohen Simulationstemperaturen nicht jede Reaktion möglich und nicht jeder Übergangszustand reagiert zu Produkten. Zum anderen zeigt sich ein Reaktionsverlauf, der theoretischen Untersuchungen zu Hydrolyse und Kondensation von ähnlichen Siliciumverbindungen bei neutralen pH-Werten entspricht [200, 208, 209]. Durch die hohe Simulationstemperatur wird also der eigentliche Reaktionsmechanismus nicht beeinflusst, unbeachtet bleibt an dieser Stelle jedoch der möglicherweise unterschiedlich große Temperatureinfluss auf die einzelnen Teilreaktionen Hydrolyse, Kondensation und Alkoholkondensation. Dieser Einfluss kann zu einer Verschiebung der Reaktionsprodukte untereinander führen, ein erster Einblick in die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen erfolgt in einem eigenen Abschnitt ab Seite 206.

### **ORMOCER®-I und Vergleich**

Für das Material ORMOCER®-I kann eine Analyse der beteiligten Reaktionen durchgeführt werden. Die Auswertung für die Reaktionszeiten 1 ps, 10 ps und 100 ps ist in Abbildung 4.94 gegeben, die Auswertungen bei weiteren Reaktionszeiten finden sich im Anhang in den Abbildungen 7.9 bis 7.11. Qualitativ können die gleichen Reaktionen wie in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc beobachtet werden. Die mit Abstand häufigste Reaktion ist die Anlagerung des Sauerstoffatoms einer Silanolgruppe an ein weiteres Siliciumatom unter Ausbildung des Siloxan-H-Zustandes.



**Abbildung 4.94** Analyse der Reaktionen in Abhängigkeit der Reaktionszeit während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Die Rückreaktion ist jeweils in hellerer, korrelierender Farbe im gleichen Plot angegeben.

Auch für die Reaktion von ORMOCER®-I läuft die Kondensation über die Abgabe eines Wasserstoffatoms dieser Spezies ab, ein Schema dieser Reaktion findet sich in Abbildung 4.92.

Unterschiede zwischen den beiden Systemen finden sich im Detail, insbesondere in der Abhängigkeit der Reaktion vom Alkoxysilan zum Alkohol von der Reaktionszeit (erste Zeile, grün). Für ORMOCER®-I wird diese Reaktion schon bei kleinen Reaktionszeiten (z.B. 1 ps) in beträchtlichem Maße detektiert, fast alle dieser Reaktionen sind innerhalb von 5 ps abgeschlossen (vgl. Abbildung 7.9). Für eine Reaktionszeit von einer Picosekunde kann bei der gewählten Datenauflösung kein Übergangszustand ermittelt werden, da die abgespeicherten Frames einen zeitlichen Abstand von einer Picosekunde zueinander haben. Die Freisetzung des Alkohols als Abgangsgruppe ist gegenüber dem ORMOCER®-27sc begünstigt, es werden daher auch insgesamt mehr Alkoholmoleküle aus Alkoxysilangruppen gebildet. Dadurch begründet sich auch der bereits festgestellte Unterschied in der Verteilung von  $\text{Si}_D\text{-O-Si}_D\text{-}$  zu  $\text{Si}_D\text{-O-Si-T-Siloxan}$ -Bindungen; letztere treten für ORMOCER®-I im Verhältnis häufiger auf (vgl. Abbildung 4.30 und Abbildung 4.62). Im Gegensatz zur Freisetzung von Alkoholmolekülen aus Alkoxysilanen laufen zwar in Summe mehr Kondensationen von Silanol zu Siloxan ab, die Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist jedoch mit ORMOCER®-27sc vergleichbar.

Die Bildung von Alkoholspezies erfolgt, sofern ein Übergangszustand detektiert werden kann, wie im Falle des ORMOCER®-27sc über den Si-O-Bindungsbruch aus einem protonierten Alkoxysilan („Alkoxysilan-H“, zweite Zeile, orange). Diese Reaktion wird für ORMOCER®-I deutlich häufiger beobachtet. Hier kann bestätigt werden, dass der MEMO-Precursor leichter Alkoxysilangruppen abspaltet als der pSTMS-Precursor im ORMOCER®-27sc. Analog erfolgt die Freisetzung von Wasser aus den entsprechenden, protonierten Silanolspezies („Silanol-H“, dritte Zeile, grün). Diese Reaktion ist ähnlich häufig für ORMOCER®-I und -27sc, da diese primär aus der Kondensation der DPD-Precursorverbindungen resultiert. Die Rückreaktion (Wasser zu Silanol-H) ist gleichzeitig der Anlagerungsschritt eines Wassermoleküls an ein Siliciumatom im Zuge einer Hydrolyse (vgl. Abbildung 4.93); die leicht erhöhte Zahl von Reaktionen von Wasser zu Silanol (zweite Zeile, hellgrün) zeigt, dass vermutlich auch mehr Hydrolysereaktionen ablaufen. Es kann also aus der Analyse der Reaktionsdaten darauf geschlossen werden, dass durch den Übergang vom pSTMS- (ORMOCER®-27sc) zum MEMO-Precursor (ORMOCER®-I) die Hydrolyse des T-Typ-Precursors erleichtert wird.

**Zusammenfassung.** Die Analyse der beteiligten Reaktionen in der Polykondensation von ORMOCER®-I zeigt erneut die starke Ähnlichkeit von ORMOCER®-I und

ORMOCER®-27sc auf. So werden in beiden Fällen die gleichen Reaktionsfolgen für Hydrolyse und Kondensation beobachtet, diese sind in den Abbildungen 4.93 respektive 4.92 dargestellt. In allen Fällen verlaufen Reaktionen mit Übergangszustand über dreibindige Sauerstoffatome, der erste Schritt ist dabei die Anlagerung einer Silanolgruppe oder eines Wassermoleküls an ein weiteres Siliciumatom.

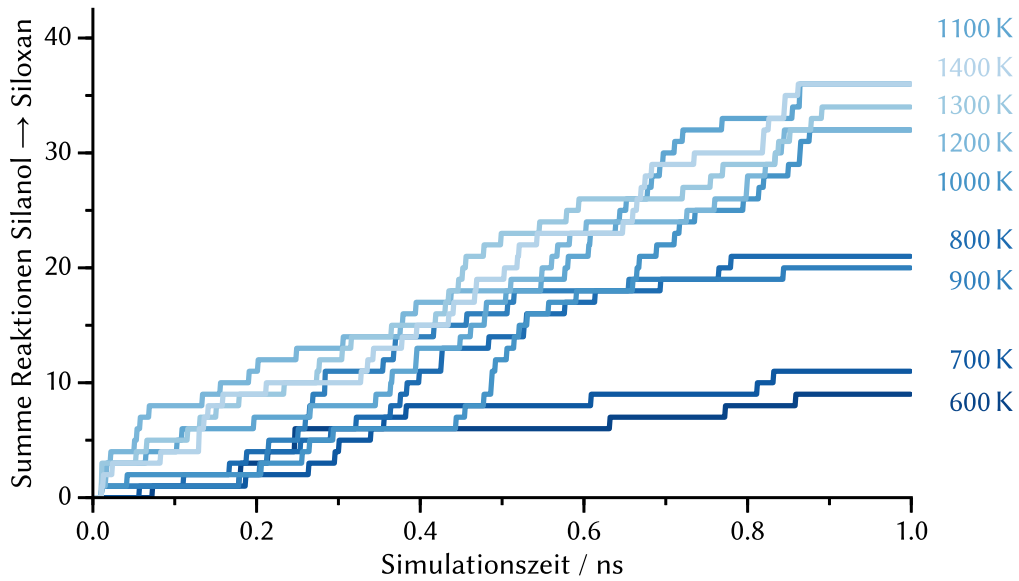
Große Unterschiede zwischen ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc ergeben sich ausschließlich, wenn alkoholproduzierende Reaktionen betrachtet werden. So verläuft die Reaktion vom Alkoxysilan zum Alkohol für ORMOCER®-I deutlich schneller und auch häufiger als für ORMOCER®-27sc. Die Freisetzung des Alkohols als Abgangsgruppe ist für Hydrolyse und Alkoholkondensation begünstigt, daher werden sowohl mehr Hydrolysereaktionen, als auch mehr Kondensationsreaktionen (Silanol zu Siloxan) gezählt.

#### **Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen**

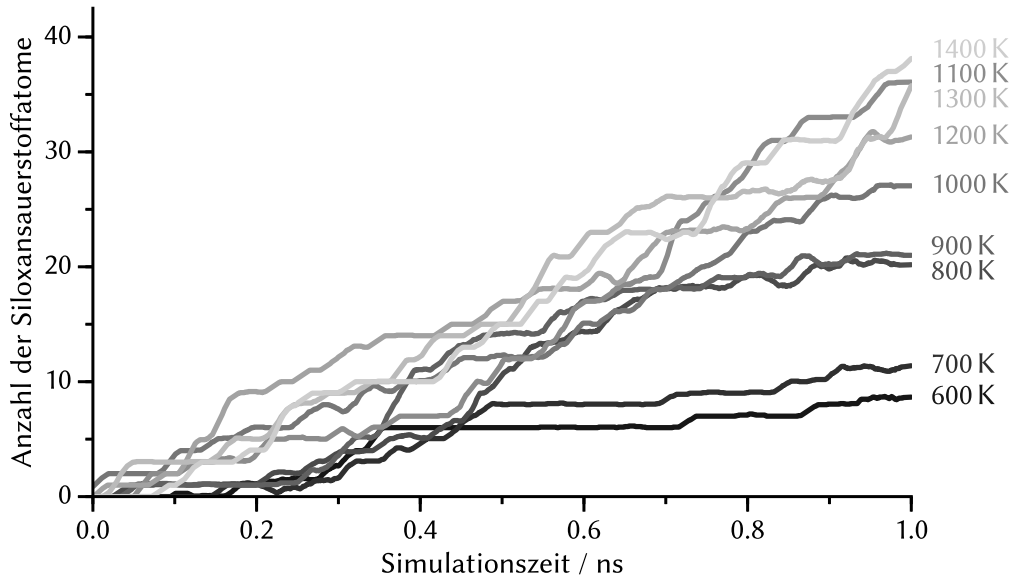
Um den Temperatureinfluss abzuschätzen, wurden für eine Simulationszelle von ORMOCER®-27sc Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen und die Reaktionen analog zu den vorangegangenen Abschnitten ausgewertet. Die Simulationen wurden bei Temperaturen von 600 – 1400 K in Abständen von 100 K für jeweils 1 ns durchgeführt. Die Auswertungen für eine Reaktionszeit von 100 ps sind vollständig im Anhang in den Abbildungen 7.12 bis 7.14 abgebildet.

Abbildung 4.95 zeigt die gezählten Kondensationsreaktionen, die durch den Übergang eines Silanol- in ein Siloxansauerstoffatom innerhalb einer Reaktionszeit von 100 ps charakterisiert werden. Als direkter Vergleich dazu werden die tatsächlich vorliegenden Anzahlen an Siloxansauerstoffatomen herangezogen, die in Abbildung 4.96 dargestellt sind. Der Vergleich zeigt, dass die Reaktionserkennung für diese Reaktion zuverlässig funktioniert. Die zusammengehörigen Kurven sind nahezu deckungsgleich, abgesehen von der auf dem Auswertungsprinzip basierenden Stufenbildung in der Zählung der Reaktionen.

Es zeigt sich, dass im Allgemeinen die Kondensationsreaktion von Silanol zu Siloxan bei einer erhöhten Reaktionstemperatur häufiger abläuft, wie es für eine Reaktion mit positiver Aktivierungsenergie erwartet wird. Der Anstieg der Reaktionszahlen bei steigender Temperatur gilt jedoch nicht streng. Daraus folgt, dass eine Quantifizierung der Reaktionsgeschwindigkeit nur abgeschätzt werden kann. Verschiedene Faktoren spielen dabei eine Rolle: So ist die absolute Zahl an detektierten Reaktionen gering, die Simulationen liefern statisch nur schlecht abgesicherte Werte. Gleichzeitig führen Simulationen bei exakt gleichen Startbedingungen aufgrund des statistischen Thermostaten



**Abbildung 4.95** Gezählte Kondensationsreaktionen (Silanol → Siloxan) während einer Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Rückreaktion tritt in der kurzen Simulationszeit so gut wie nicht auf und ist daher nicht dargestellt.

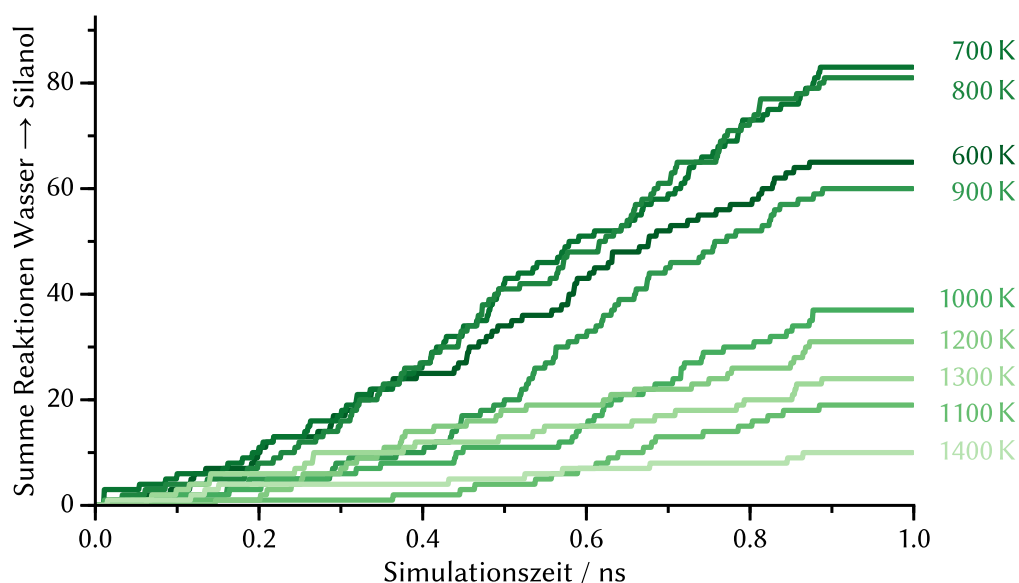


**Abbildung 4.96** Anzahl der Siloxansauerstoffatome in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Temperaturen.

nicht zum selben Ergebnis [112]. Die verwendeten Zellen sind also für eine solche vergleichende Analyse vermutlich sowohl zu klein, als auch die Simulationszeiten zu kurz.

Ein weiteres Problem wird bei dem Vergleich der gezählten Hydrolysereaktionen (Wasser  $\rightarrow$  Silanol) in Abbildung 4.97 deutlich: Die Anzahl der Übergänge eines Wasser- in einen Silanolsauerstoff werden hier bei steigender Simulationstemperatur zumeist kleiner, obwohl nicht mehr freie Alkoholmoleküle gezählt werden können (Abbildung 7.15). Tatsächlich finden sich in den Simulationen bei erhöhter Temperatur mehr Wassermoleküle (siehe Abbildung 7.15), dies ist aber eher auf die erhöhte Anzahl an abgelaufenen Kondensationen zurückzuführen, denn auf vermehrt ablaufenden Hydrolysereaktionen bei niedrigerer Temperatur. Die steigende Anzahl an Reaktionen von Wasser zu Silanol bei niedrigen Temperaturen ist nur durch eine vermehrte Bildung von überkoordinierten Siliciumzentren zu erklären, die nach der Anlagerung eines Wassermoleküls nur verzögert Alkoholmoleküle freisetzen (Abbildung 7.16).

Die Analyse der Hydrolysereaktion vom Wasser zum Silanolzustand und der zugehörigen Rückreaktion einer Silanolgruppe in ein Wassermolekül, die zusätzlich bei der Kondensation zwischen zwei Silanolen auftritt, offenbart eine Problematik der Art der Reaktionsauswertung: Da es vorkommt, dass wie in diesem Fall die spezifischen Übergänge zwischen den Sauerstofftypen für unterschiedliche Reaktionen identisch



**Abbildung 4.97** Gezählte Hydrolysereaktionen (Wasser  $\rightarrow$  Silanol) während der Simulation einer Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Temperaturen.



sind, können die Reaktionen nicht einzeln ausgewertet werden. Die Quantifizierung wird zusätzlich erschwert durch ohne Produktbildung ablaufende Hin- und Rückreaktionen, die für einzelne Spezies nach Ablauf der Reaktionszeit mehrfach gezählt werden können und somit die Zählung zusätzlich beeinflussen.

Das größte Problem für die Vergleichbarkeit von Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen ergibt sich durch eine methodische Schwäche der Auswertung, die sich an den gezählten Silanol-Silanol Kondensationen ( $\text{Silanol} \rightarrow \text{Wasser}$ ) und der Anzahl der Wassermoleküle ablesen lässt: Es werden bei steigender Temperatur einerseits mehr freie Wassermoleküle beobachtet, es gibt jedoch scheinbar nicht entsprechend mehr Reaktionen von Silanol zu Wasser, in denen dieses Wasser gebildet wird. Einzig die Differenz der Hin- und Rückreaktion liefert hier einen ähnlichen Trend. Die Erklärung für diese Beobachtung ist, dass bei niedrigeren Temperaturen mehr Übergangszustände, vorzugsweise am Silicium als Silanol-H (vgl. Abbildung 7.14), gebildet werden, die jedoch auch wieder zu den Edukten zurück reagieren. Eine alleinige Auswertung der Differenz der gezählten Hin- und Rückreaktionen erscheint für die Zählung der tatsächlich abgelaufenen Reaktionen ebenfalls nicht zielführend, da in diesem Fall die Einflüsse der unterschiedlichen Reaktionen endgültig vermischt werden und nicht mehr zu trennen sind.

Eine zusätzliche Überlegung lässt auch den Schluss zu, dass bei den gewählten Parametern die entsprechenden Reaktionen nicht mehr detektiert werden können; entweder weil Edukt oder Produkt instabiler sind<sup>8</sup> oder weil das gebildete Produkt innerhalb der Reaktionszeit von 100 ps bereits wieder abreagiert. Die Auswertung der Reaktionszählung ohne die Verwendung von Produkt- und Eduktstabilitäten ( $ES = PS = 0$  ps) bei einer Reaktionszeit von 1 ps zeigt jedoch ebenfalls für hohe Temperaturen seltenere Reaktionen von Wasser zu Silanol an, sodass dieser Ansatz verworfen werden musste.

Insgesamt lässt sich durch diese Simulationen nicht belegen, ob Hydrolyse- und Alkoholkondensationsreaktionen bei höherer Temperatur in einem veränderten Verhältnis ablaufen. Die einzige sichere Aussage betrifft die Kondensationsreaktion einer Silanolgruppe mit einem nicht näher definierten Silicium-Reaktionspartner; diese Reaktionen laufen bei höherer Temperatur häufiger ab.

Mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeit [210] lassen sich Reaktionsgeschwindigkeiten und Geschwindigkeitskonstanten für die verwendeten Temperaturen aus den in der ersten Nanosekunde abgelaufenen Reaktionen bestimmen, allerdings nur dann,

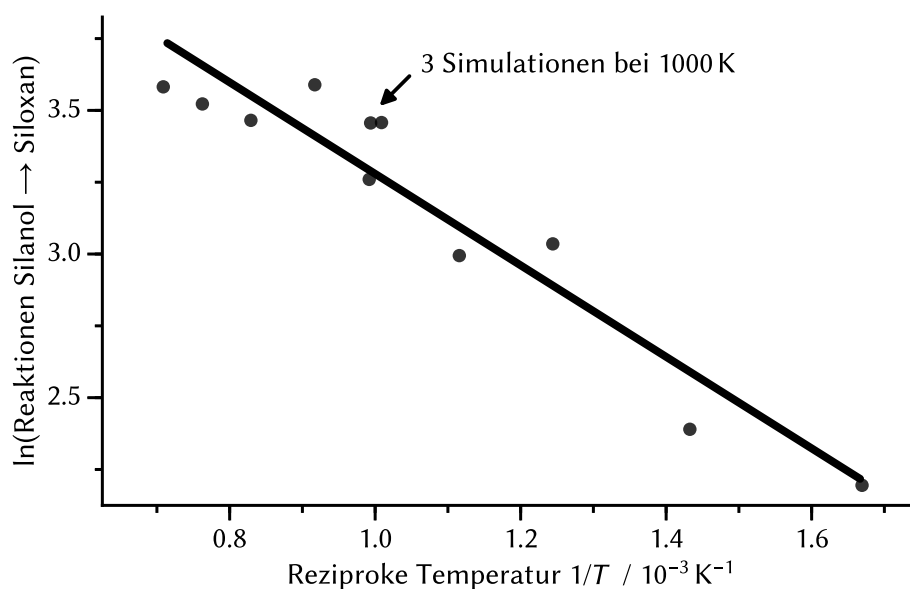
---

<sup>8</sup>Die Überprüfung des Sauerstoffzustandes erfolgt im Abstand von  $ES$  vor, respektive  $PS$  nach dem eigentlichen Edukt- oder Produktzustand. Wenn an Edukt und Produkt sehr schnell Bindungen gebildet und gebrochen werden, sinkt statistisch die Wahrscheinlichkeit, den Edukt- oder Produktzustand in diesem Abstand erneut aufzufinden, unabhängig davon, ob danach tatsächlich eine Reaktion abläuft.

wenn eine Rückreaktion ausgeschlossen wird. Von den betrachteten Reaktionen ist dies nur für die Kondensationsreaktion von Silanol zu Siloxan der Fall; deshalb beschränkt sich die Auswertung auf diese Reaktion.

Abbildung 4.98 zeigt den Arrhenius-Plot, in dem die Anzahl der in der ersten Nanosekunde gezählten Reaktionsereignisse logarithmiert gegen die reziproke Temperatur aufgetragen ist. Die Herleitung dieser Auftragung für die Bestimmung der Arrhenius-Aktivierungsenergie  $E_A$  ist in Abschnitt 2.3.2 gegeben. Für die Kondensation von Silanol zu Siloxan ergibt sich für den Temperaturbereich von 600 K bis 1400 K eine Abhängigkeit von der Temperatur, die einer Arrhenius-Aktivierungsenergie von  $E_A \approx 13 \text{ kJ mol}^{-1}$  zuzuordnen ist. Dies ist zwar in der Größenordnung der mit diesem Kraftfeld für die Kondensation reiner Kieselsäure berechneten Aktivierungsenergie von etwa  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , aus [37]), liegt aber deutlich unter typischen Aktivierungsenergien, die für vergleichbare Kondensationen experimentell und in *ab initio* Rechnungen bestimmt werden [184, 200, 208, 211, 212].

Die Auswertung eignet sich nur qualitativ, um einen Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Reaktion nachzuweisen. Da in dem Übergang von Silanol zu Siloxan ohnehin mindestens zwei unterschiedliche Reaktionen zusammengefasst ausgewertet werden, ist diese Einschränkung ohnehin unproblematisch. Für die vergleichsweise niedrige Arrhenius-Aktivierungsenergie können verschiedene Gründe



**Abbildung 4.98** Arrhenius-Plot für die Kondensation (Silanol  $\rightarrow$  Siloxan) bei Temperaturen zwischen 600 K und 1400 K. Aus der Steigung von  $-1600 \text{ K}$  ergibt sich eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von  $E_A \approx 13 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

ausschlaggebend sein, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Zunächst sind die betrachteten Simulationszeiten von nur einer Nanosekunde (bzw. 900 ps für den Beginn der Reaktion) sehr kurz, daher werden insgesamt wenige Reaktionen gezählt. In absoluten Zahlen werden zwischen 9 (600 K) und 36 (1400 K) Reaktionen in dieser Zeit detektiert, sodass der Ablauf einer einzelnen Reaktion schon zu einem Unterschied von über 10 % des Messwertes führen kann. Anhand der drei Simulationen bei 1000 K kann dies in Abbildung 4.98 nachvollzogen werden. Diese Fehlerquelle eignet sich nicht für eine Erklärung der niedrigen Aktivierungsenergie, wohl aber für den ohnehin großen Fehler bei deren Bestimmung. Einen größeren Einfluss auf die Auswertung haben der abgedeckte große Temperaturbereich und die für die Auswertung gemachte Annahme der Temperaturunabhängigkeit des Frequenzfaktors  $A$ . Der Temperaturbereich muss dabei sehr groß gewählt werden, um überhaupt Unterschiede in der Zahl der Reaktionen zu finden, die signifikant von der Temperaturveränderung abhängen. Bei den ohnehin hohen Simulationstemperaturen sind die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit relativ gesehen auch eher klein. Der Frequenzfaktor  $A$  steigt bei Erhöhung der Temperatur normalerweise ebenfalls, was zu einer zusätzlichen Beschleunigung der Reaktion führt [213].

Eine große Fehlerquelle ergibt sich daraus, dass es insgesamt überhaupt nur wenige mögliche Reaktionen gibt. Die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Precursorverbindungen ist klein, bei den betrachteten hohen Simulationstemperaturen ist davon auszugehen, dass bereits bei einer Vielzahl der Zusammenstöße die Aktivierungsenergie überschritten wird. Daher kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ohne weiteres ansteigen, da auch bei kleineren Simulationstemperaturen, verglichen mit Experimenten bei Raumtemperatur, nur wenige Stöße nicht zur Bildung eines Übergangszustandes führen.

Ein Problem ergibt sich zusätzlich aus der Definition der Temperatur und den zusätzlichen Bindungspotentialen für die organischen Gruppen. Da auf alle „unreaktiven“ Bindungen effektiv zwei Potentiale wirken, die bei einer Temperaturerhöhung mehr Energie aufnehmen können, wirkt sich eine Temperaturerhöhung anteilmäßig weniger auf die ausschließlich durch das reaktive Kraftfeld beschriebenen Bindungen aus. Dadurch muss eine Temperaturerhöhung zu einer kleineren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen als in einem rein reaktiven System; daraus ergibt sich, dass die Aktivierungsenergie unter dem System der reinen Kieselsäurepolymerisation liegen sollte [37].

Insgesamt kann das Verhalten der Reaktion bei Temperaturänderung daher im Rahmen der Möglichkeiten des Kraftfeldes und der zusätzlichen Randbedingungen als

ausreichend bezeichnet werden. Einschränkend wird klar gezeigt, dass die durchgeführten Simulationen nicht für die Quantifizierung von Aktivierungsenergien geeignet sind.

**Zusammenfassung und Lösungsansätze.** Die Simulationen der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen deutlich, dass sich die Reaktionen durch eine Temperaturänderung beeinflussen lassen. Am Beispiel der Siloxansauerstoffatome und deren Bildung aus Silanolsauerstoffatomen wurde nachgewiesen, dass die gewählte Art der Reaktionserkennung prinzipiell verlässlich ist. Die Auswertung der detektierten Reaktionen zeigte dann aber deutlich, dass das Reaktionsgefüge aus Hydrolyse von Alkoxysilanen, Kondensationen zweier Silanole und der Alkoholkondensation, insbesondere durch viele Rück- und Nebenreaktionen und die Bildung vieler Übergangszustände, durch die reine Analyse der Übergänge einzelner Sauerstoffatome nicht vollständig charakterisieren lässt. Es kann daher auch keine gesicherte Aussage darüber getätigt werden, ob sich das Verhältnis von Hydrolyse- und Alkoholkondensationsreaktionen durch eine Temperaturänderung verschieben lässt. Hier wäre in der Auswertung ein komplexerer Ansatz nötig, in dem die detektierten Reaktionen zueinander korreliert werden. Dabei ist entweder eine räumliche oder eine konnektivitätsbasierte Korrelation denkbar, die jeweils um eine zeitliche Korrelation erweitert werden müssten. Problematisch ist für alle Ansätze, dass bei einer weiteren Einschränkung der gezählten Ereignisse die absolute Zahl der Ereignisse zurück geht und sich dadurch zwangsläufig statistische Probleme ergeben. Diese lassen sich nur mit deutlich größeren Simulationszellen lösen, die den Rechenaufwand sowohl für die Simulation als auch für die Auswertung deutlich erhöhen.

Eine Arrhenius-Auswertung ist nur für die Kondensation von Silanol zum Siloxan durchführbar, da für diese Reaktion fast keine Rückreaktionen gezählt werden. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von etwa  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; dies ist deutlich unter den mit diesem Kraftfeld bestimmten Werten für die Kondensation von reiner Kieselsäure [37]. Zurückgeführt wird dies insbesondere auf die zusätzlichen Bindungspotentiale im unreaktiven Teil der Simulation, die zusätzliche Energie aufnehmen können. Die durchgeführten Simulationen eignen sich somit nur beschränkt für die Quantifizierung von Aktivierungsenergien.

#### 4.2.5 Reaktionen von ORMOCER®-Dim01

Das Material ORMOCER®-Dim01 ist in den Simulationen der Kondensationsreaktionen ein Sonderfall, da ausschließlich ein M-Typ Precursor als Edukt eingesetzt wird. Der als

M<sup>0</sup> eingesetzte Precursor (Methacryloyloxymethyl)dimethylethoxysilan kann also nur einmal hydrolysiert und anschließend kondensiert werden und erreicht dann einen M<sup>1</sup>-Zustand, der nicht mehr verlassen werden kann. Es wird daher in diesem Abschnitt auch nur von *Kondensationsreaktionen* gesprochen, da es nicht zu einer *Polykondensation* kommen kann. Experimentell wird unter den typischen Reaktionsbedingungen ein Umsatz von 95 % der Alkoxysilangruppen zu Siloxanen beobachtet [49, 65].

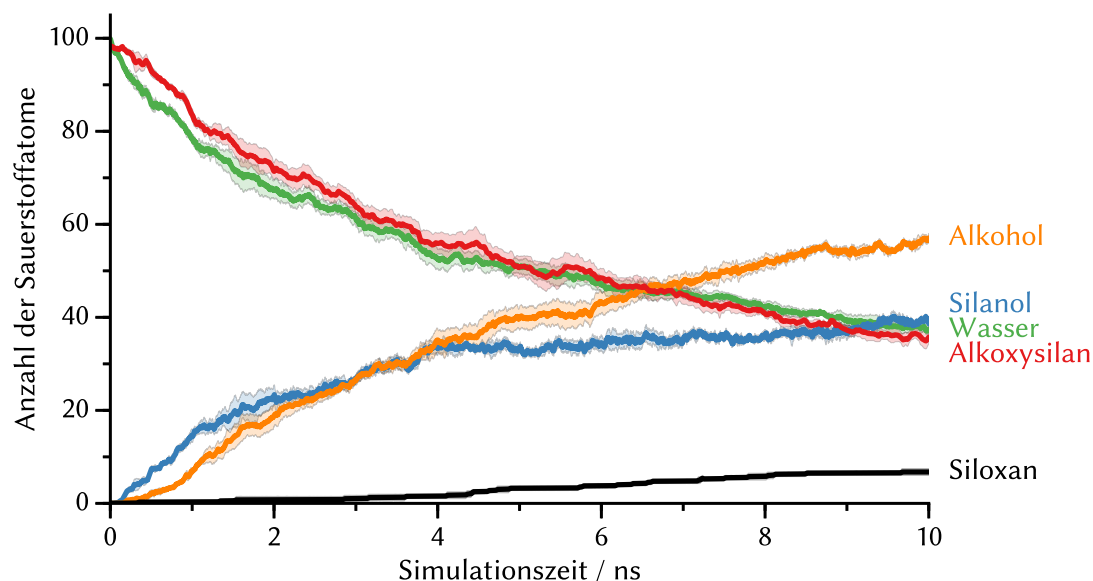
Für die reaktiven Simulationen ergibt sich aufgrund der Einfachheit des Materials die Möglichkeit, den Einfluss von verschiedenen Faktoren an kleineren Systemen als den bislang vorgestellten ORMOCER®-Materialien zu untersuchen. Für dieses System können die Simulationszellen tendenziell etwas kleiner gewählt werden, da ausschließlich Disiloxane gebildet werden, die eine geringere Größe als echte Oligomere aufweisen und es daher schon bei vergleichsweise kleinen Simulationszellen keine Gefahr der Selbstwechselwirkung gibt.

Um diesen Abschnitt kompakt und übersichtlich zu halten, werden die Ergebnisse der Reaktionsanalyse (vgl. Abschnitt 4.2.4 und Abbildung 3.4) zusammen mit den übrigen Ergebnissen vorgestellt, sofern aus diesen Analysen weitere Unterschiede zwischen den Einzelsimulationen hervorgehen.

### **Das Standardmodell: 100 Precursor-, 100 Wassermoleküle**

Das verwendete Standardmodell für die Simulation der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 besteht aus 100 Precursormolekülen (Alkoxysilane) und 100 Wassermolekülen. Alle übrigen Simulationen können als Modifizierungen dieses Modells verstanden und ausgewertet werden. Theoretisch kann in diesem Modell jede Alkoxysilangruppe zu einer Silanolgruppe hydrolysiert werden, bevor die Kondensationsreaktion einsetzt. Das Standardmodell entspricht einer möglichen experimentellen Zusammensetzung und wurde viermal mit unterschiedlichen Startstrukturen simuliert. Abbildung 4.99 gibt einen Überblick über den Ablauf der Reaktion in Form der beobachteten Sauerstoffspezies für alle vier Simulationen. Die Reproduzierbarkeit der Simulationen ist gut, dargestellt ist jeweils der Mittelwert (dunkel) und das Konfidenzintervall (68 %, hell) für die vier Simulationen, es ergeben sich keine größeren Abweichungen.

Da es sich bei dem Precursor um ein Alkoxysilan handelt, können zunächst nur Hydrolysereaktionen ablaufen; tatsächlich ist dies etwa in den ersten drei Nanosekunden der Fall. Wasser und Alkoxysilangruppen werden in etwa im gleichen Maße verbraucht, es entstehen Silanolgruppen und freie Alkoholmoleküle im Verhältnis 1:1. Innerhalb der ersten zwei Nanosekunden kann anhand der höheren Anzahl an Silanolgruppen

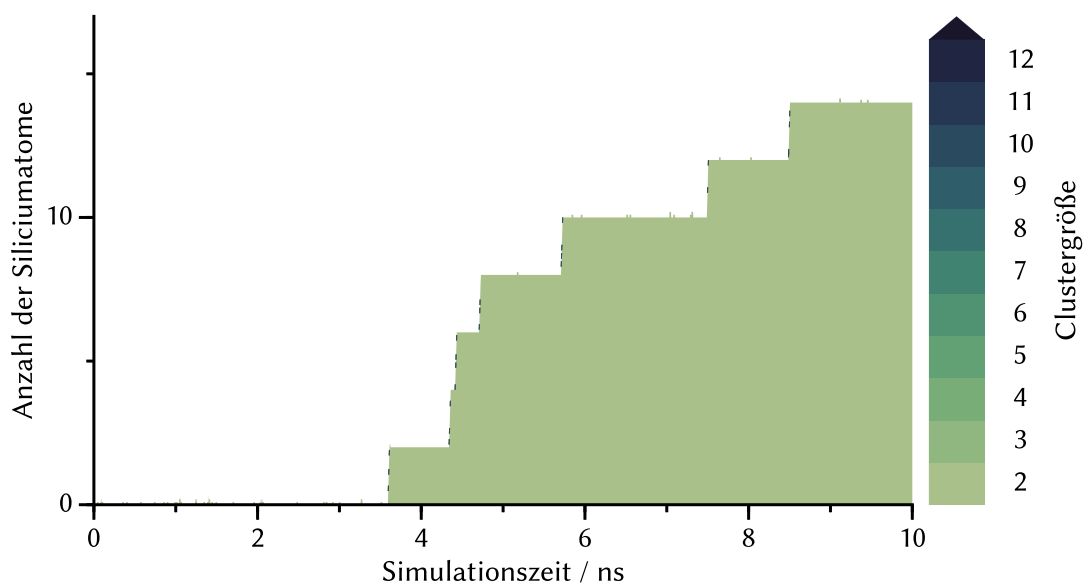


**Abbildung 4.99** Analyse der Sauerstoffspezies während der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im Standardmodell (100 Precursor-, 100 Wassermoleküle). Angegeben sind Mittelwerte (*kräftige Farben*) und das Konfidenzintervall (*helle Farben*),  $N = 4$ ,  $ci = 0.68$ .

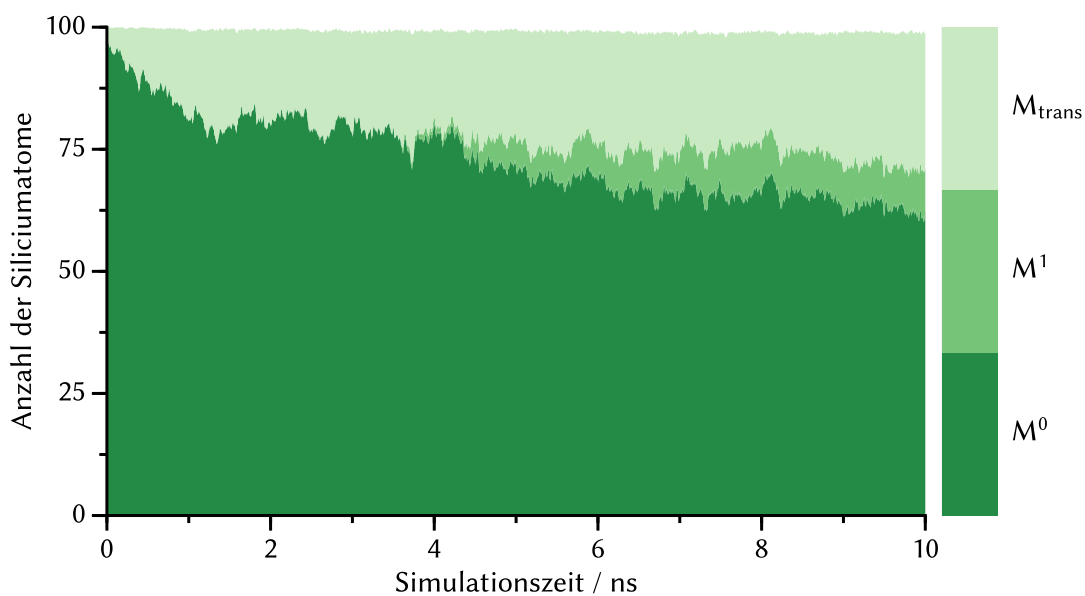
gegenüber den freigesetzten Alkoholmolekülen eindeutig erkannt werden, dass bei den ablaufenden Hydrolysereaktionen zunächst das Silanol gebildet wird und erst anschließend die Freisetzung des Alkohols erfolgt. Dieser Reaktionsweg wurde bereits für die Hydrolyse von Alkoxysilanen in den Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc vorgeschlagen (vgl. Abbildung 4.93), konnte dort jedoch nicht eindeutig gezeigt werden.

Die Kondensation setzt erst nach der Hydrolyse von etwa 20 – 25 % der Precursor nach etwa zwei Nanosekunden ein. Durch die einsetzende Kondensation steigt die Anzahl der Silanolgruppen nur noch langsam an, stattdessen werden Siloxansauerstoffatome gebildet, die jeweils zwei M-Typ Precursor zu einem Disiloxan verbinden. Abbildung 4.100 zeigt, dass in der Simulationszeit von 10 ns wie erwartet ausschließlich Dimere und keine größeren Oligomere gebildet werden.

Die Analyse der Siliciumtypen beschränkt sich in den Simulationen von ORMOCER®-Dim01 auf die verschiedenen M-Typen  $M^0$ ,  $M^1$  und  $M_{\text{trans}}$ , also ein eventuell hydrolysiertes Precursormolekül, den kondensierten Zustand und einen Übergangszustand mit mehr als vier Bindungspartnern. Abbildung 4.101 zeigt, dass in 10 ns mehr als die Hälfte der eingesetzten Precursor noch nicht kondensieren, etwa ein Viertel der Siliciumatome weist am Ende der Simulation mehr als vier Bindungspartner auf. Im Einklang mit den Übersichten der Sauerstoffatome und der gebildeten Oligomere zeigen sich erste kondensierte  $M^1$ -Siliciumatome nach etwa 3 – 4 ns. Wie schon für



**Abbildung 4.100** Analyse der gebildeten Oligomere während der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im Standardmodell (100 Precursor-, 100 Wassermoleküle). Es werden ausschließlich Disiloxane ( $M_1-M_1$ ) gebildet.



**Abbildung 4.101** Analyse der Siliciumtypen während der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im Standardmodell (100 Precursor-, 100 Wassermoleküle).

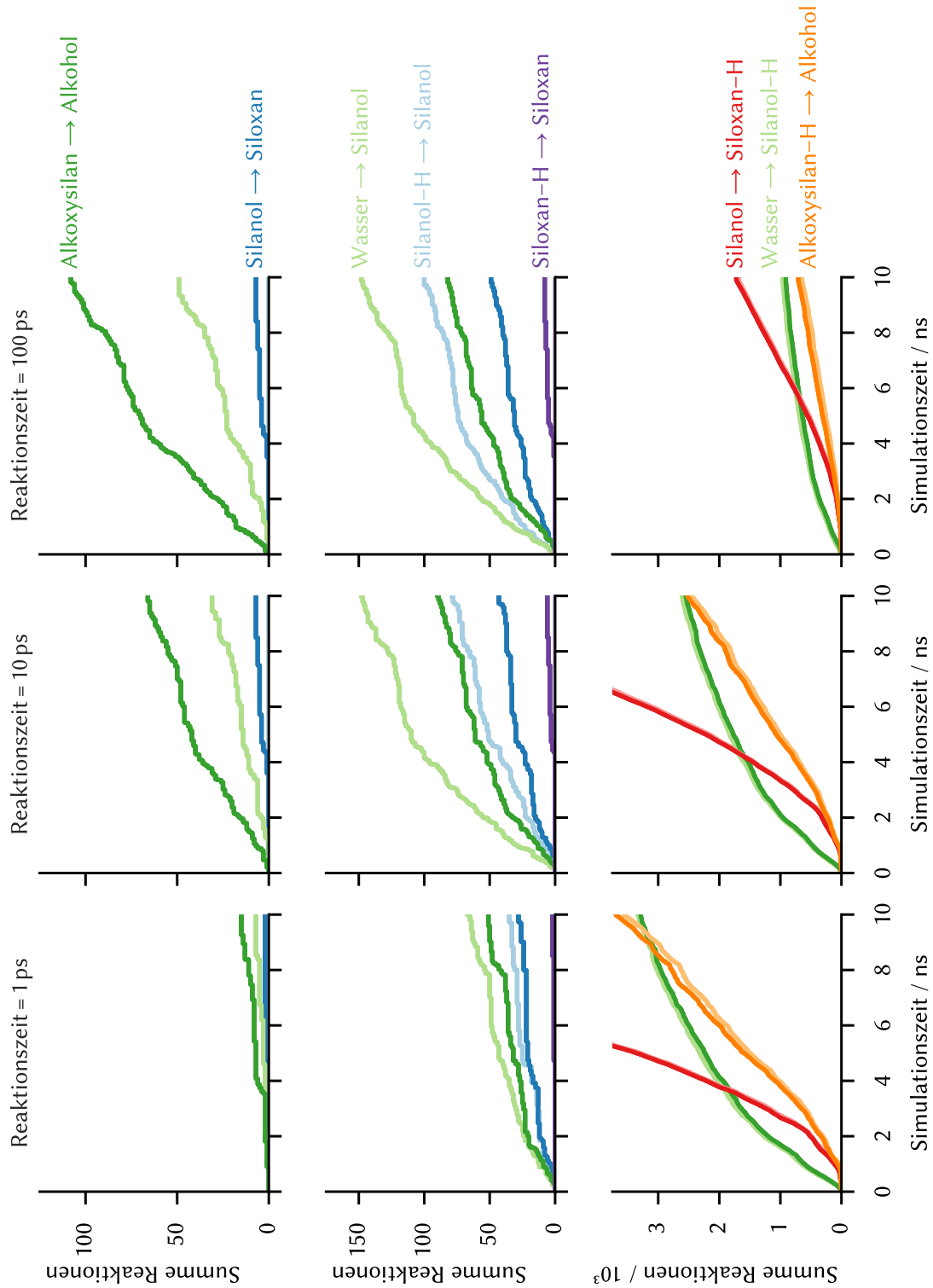
die D-Typ-Precursor in den Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc werden auch für den M-Typ Precursor viele Siliciumatome im Übergangszustand beobachtet, insgesamt ist die Zahl der Übergangszustände jedoch kleiner. Da bereits anhand der Sauerstoffspezies festgestellt wurde, dass die Freisetzung von Alkoholmolekülen aus einem Übergangszustand verzögert erfolgt, ist diese Beobachtung erklärbar.

Die Auswertung der Reaktionen ist zusammengefasst in Abbildung 4.102 dargestellt, die Auswertung weiterer Reaktionszeiten findet sich im Anhang (Abbildungen 7.17 bis 7.19). Da zu Beginn der Reaktion ausschließlich Alkoxysilane und Wasser vorliegen, werden in diesem Zeitraum ausschließlich Reaktionen beobachtet, die in der Hydrolyse dieser Alkoxysilane auftreten. Für die Gesamtreaktion vom Alkoxysilan zum Alkohol zeigen sich erneut Reaktionszeiten, die zumeist unter 30 ps liegen (1. Zeile, grün). Es werden zusätzlich einige Rückreaktionen beobachtet, was auf eine behinderte Freisetzung der Fluchtgruppe schließen lässt. Auch der Bruch der Si–O-Bindung im Alkoxysilan–H-Zustand erfolgt durch viele Rückreaktionen verzögert. Auch dies wurde für ORMOCER®-I und -27sc in ähnlicher Form beobachtet.

Im Gegensatz zu den Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc können hier die an der Hydrolyse beteiligten Reaktionen zu Beginn (0 – 2 ns) ohne Kondensation detektiert werden, so zum Beispiel die häufige Anlagerung eines Wassermoleküls an ein Siliciumatom (Wasser → Silanol–H, 3. Zeile) und die Deprotonierung des Silanol–H-Zustandes zum Silanol (2. Zeile), als Nettoreaktion verbleibt der Übergang von einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls zu einem Silanol (2. Zeile). Es fällt auf, dass mehr Übergänge von Wasser zum Silanol detektiert werden, als Silanol–H Zustände deprotoniert werden. Dies liegt aber nicht zwangsläufig daran, dass der Reaktionsverlauf über einen anderen Übergangszustand verläuft, vielmehr kann anhand der Reaktionszählung bei einer Reaktionszeit von 1 ps erkannt werden, dass viele der Reaktionen von Wasser zu Silanol innerhalb einer Picosekunde verlaufen; für diese Reaktionen kann bei der gewählten Datenauflösung niemals ein Übergangszustand detektiert werden. Das bedeutet aber nicht, dass die Reaktion ohne Übergangszustände oder über andere Übergangszustände verlaufen muss.

Die Kondensation läuft über Siloxan–H Zustände ab, die durch ein Silanol mit einer zusätzlichen Si–O-Bindung gebildet werden (Silanol → Siloxan–H, 3. Zeile). Da zu Beginn noch keine Silanole vorliegen, wird diese Reaktion in den ersten 2 ns kaum beobachtet, anschließend steigt die Bildungsrate stark an. Nach etwa 4 ns ist die Bildungsrate konstant, die Zahl der Reaktionen steigt linear an. In diesem Bereich liegt eine in etwa konstante Zahl an Silanolgruppen vor; diese Reaktion hängt demnach nur von den Silanolgruppen ab. Die Deprotonierung der Siloxan–H Spezies zum Siloxan





**Abbildung 4.102** Analyse der Reaktionen in Abhängigkeit der Reaktionszeit während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im Standardmodell (100 Precursor-, 100 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Die Rückreaktion ist jeweils in korrelierender Farbe im gleichen Plot angegeben.

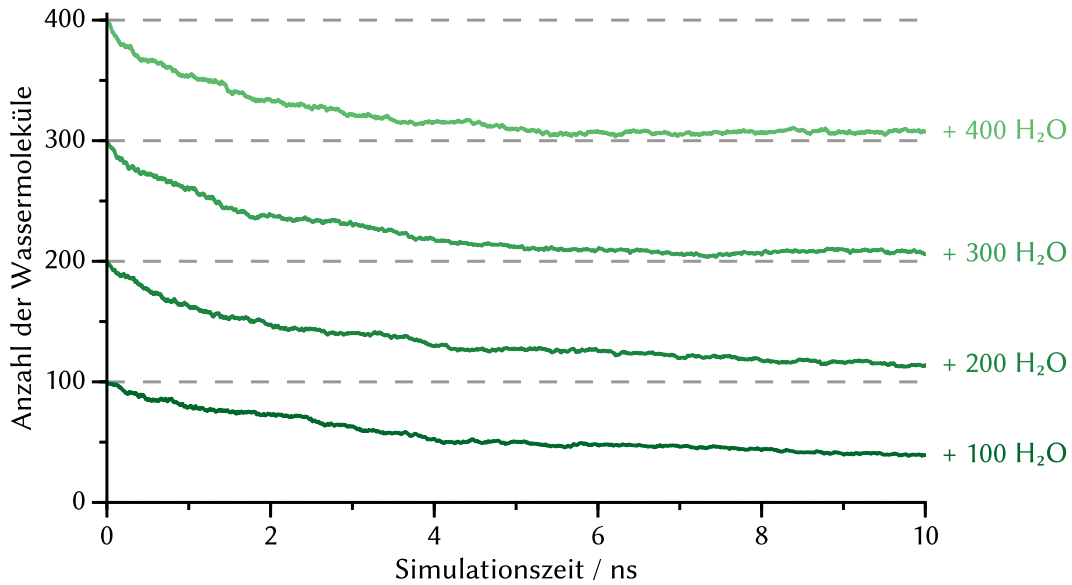
läuft so oft ab wie die Reaktion von Silanol zu Siloxan; die Kondensationsreaktion ist demnach langsam genug, um bei der vorliegenden Auflösung alle Übergangszustände aufzufinden.

#### **Veränderung der Anzahl der Wassermoleküle und des Hydrolysegrads**

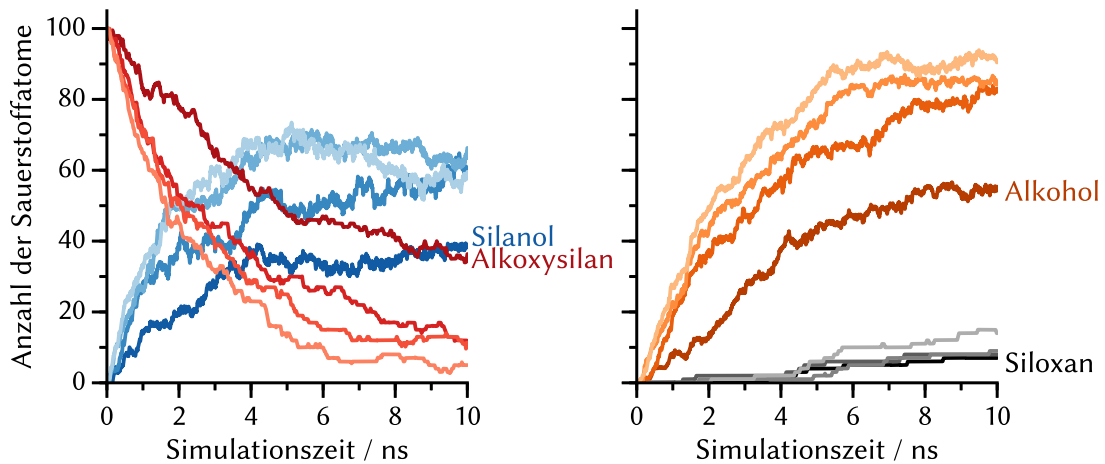
In den Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc wurde grundsätzlich mit einer festen Anzahl an Wassermolekülen gearbeitet, die die homogene Verteilung des in Kondensationsreaktionen gebildeten Wassers abbildeten (vgl. Abschnitt 4.2.1). Es wurde darauf verzichtet, Simulationen mit veränderter Anzahl durchzuführen, um den Einfluss zusätzlicher Wassermoleküle abzuschätzen. Am simpleren ORMOCER®-Dim01 kann dies ohne größeren Aufwand durchgeführt werden. Um den Einfluss des Wassers auf Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen einzeln abschätzen zu können, werden die Simulationen sowohl mit dem experimentellen Alkoxysilanprecursor, als auch mit den nur theoretisch zugänglichen Modellen mit teilweise oder vollständig hydrolysierten Precursorlösungen durchgeführt.

**Precursormoleküle mit Alkoxysilangruppen.** Die Modelle, in denen als Precursormoleküle ausschließlich Alkoxysilane verwendet werden, unterscheiden sich vom Standardmodell nur durch zusätzliche Wassermoleküle in der Ausgangsstruktur. In Abbildung 4.103 ist die zeitliche Entwicklung der Anzahl der Wassermoleküle für alle Simulationen direkt gegenübergestellt. Bei 100 Precursormolekülen können maximal 100 Wassermoleküle in der Hydrolyse verbraucht werden; bei einer höheren Wassermenge wird dies schneller erreicht. So wird bei 400 Wassermolekülen nach etwa 5 – 6 ns, bei 300 Wassermolekülen nach etwa 7 ns ein Grenzwert für die Zahl der Wassermoleküle erreicht, der etwa 100 Moleküle unter dem Startwert liegt. Für die Simulationen mit 200 und 100 Wassermolekülen wird dieser Grenzwert innerhalb der Simulationszeit von 10 ns zwar nicht erreicht; im Falle der Simulation mit 200 Wassermolekülen sind nach 10 ns etwa 90 Wassermoleküle verbraucht. Zusammengefasst wird in den Simulationen, die mehr Wasser enthalten, dieses schneller verbraucht; die Unterschiede werden mit steigender Wassermenge kleiner.

Eine Übersicht der übrigen Sauerstoffspezies in Abbildung 4.104 zeigt deutliche Unterschiede für die Simulationen mit unterschiedlicher Wasserzugabe. Alle an der Hydrolyse beteiligten Spezies, die Silanol-, und Alkoxysilangruppen sowie die Alkoholmoleküle, zeigen eine beschleunigte Hydrolyse bei größerem Wasseranteil an. Allerdings zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen den Simulationen mit einem Wasser:Precursorverhältnis von 2:1 und mehr kleiner sind als beim Übergang von



**Abbildung 4.103** Anzahl der Wassermoleküle in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Erhöhung der initialen Wassermenge im Vergleich zum Standardmodell (100 Precursormoleküle). Angegeben ist jeweils die insgesamt zugegebene Wassermenge zur festen Anzahl an Precursormolekülen, + 100 entspricht dem Standardmodell.



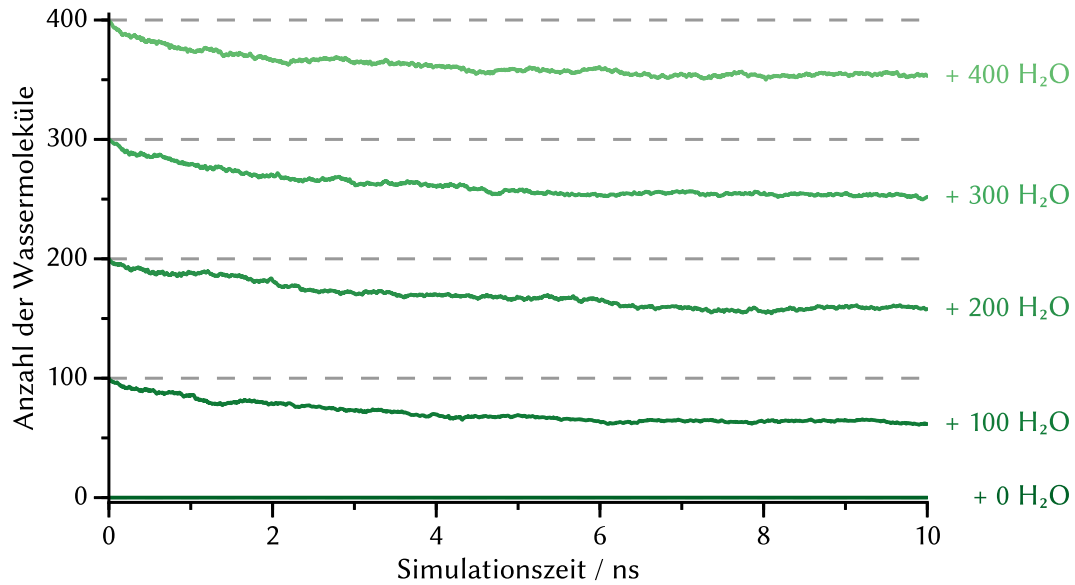
**Abbildung 4.104** Anzahl der Silanol- und Alkoxy- (*links*) sowie der Alkohol- und Siloxangruppen (*rechts*) in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Veränderung der initialen Wassermenge für das Standardmodell (100 Precursormoleküle). Die jeweils dunkelste Farbe stellt das Standardmodell (100 Wassermoleküle) dar, hellere Farben stehen für eine steigende Anzahl von Wassermolekülen (200, 300 und 400).

1:1 nach 2:1. Für die Kondensation zu Siloxansauerstoffatomen zeigt sich hingegen kein eindeutiger Zusammenhang; trotz des größeren Angebots an Silanolgruppen werden nur unwesentlich mehr Siloxane gebildet. Die Kondensation ist also in dieser Simulationen nur geringfügig vom zusätzlichen Wasser beeinflusst; Simulationen mit hydrolysierten Precursormolekülen (s.u.) können einen besseren Einblick in den Einfluss von zusätzlichen Wassermolekülen auf die Kondensation geben.

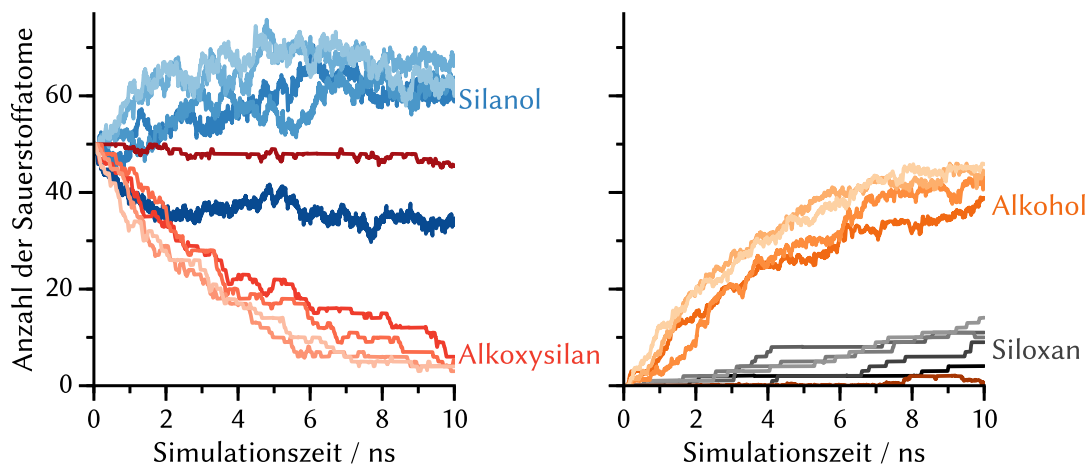
**Precursormoleküle mit Alkoxysilan- oder Silanolgruppen.** In diesen Modellen ist die Hälfte der Precursormoleküle wie im Standardmodell als Alkoxysilan eingesetzt, die andere Hälfte liegt als Silanol in hydrolysierte Form vor. Das Vorliegen von Silanol- und Alkoxysilanen zu Beginn der Reaktion entspricht den bekannten Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc, bei denen Alkoxysilan- und Silanolprecursor im molaren Verhältnis von 1:1 verwendet werden. Die hier durchgeführten Simulationen geben also auch einen Einblick, ob die Simulation ohne eine zusätzliche Wasserzugabe sinnvoll abzubilden ist.

In der theoretischen Überlegung lässt sich bei dem eingesetzten Verhältnis von Silanol- zu Alkoxysilangruppen ein Kondensationsgrad von 100 % ohne die Zugabe von Wasser erreichen, zum Beispiel wenn ausschließlich Alkoholkondensationsreaktionen ablaufen. Die Simulation ohne Wasserzugabe wird daher als Vergleich durchgeführt, Abbildung 4.105 zeigt die zeitliche Entwicklung der Anzahl der Wassermoleküle für die fünf Simulationen. Es ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den Simulationen mit und ohne Wasser. Ohne zusätzliches Wasser wird zu keinem Zeitpunkt ein freies Wassermolekül detektiert; alle anderen Simulationen zeigen einen Verbrauch von bis zu 50 Wassermolekülen. In keinem Fall steigt die Zahl der freien Wassermoleküle durch mögliche Silanol-Silanol Kondensationsreaktionen wieder an, diese Reaktionen laufen also in etwa in der Geschwindigkeit ab, in der das frei werdende Wasser durch Hydrolysereaktionen von Alkoxysilanen verbraucht wird. Auffällig ist, dass der Verbrauch der 50 Wassermoleküle für alle Simulationen in etwa in der gleichen Zeit abläuft; anders als für das Standardmodell spielt die Erhöhung der Wassermenge eine untergeordnete Rolle.

Auch die Analyse der übrigen Sauerstofftypen in Abbildung 4.106 betätigt diesen Trend. Auch hier gibt es große Unterschiede zwischen den Simulationen mit und ohne zusätzliches Wasser. Es bestätigt sich, dass für eine hinreichend schnelle Kondensation die Zugabe von Wasser hilfreich ist. Ohne die Zugabe von Wasser werden zwar viele Silanol-H Übergangszustände gebildet, jedoch reagieren diese Übergangszustände kaum zum Silanol und Alkohol ab (vgl. Abbildung 7.20). Alkoxysilan-H-Zustände, die



**Abbildung 4.105** Anzahl der Wassermoleküle in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Erhöhung der initialen Wassermenge für ein teilweise hydrolysiertes Modell (50 Alkoxysilan- und 50 Silanolprecursormoleküle). Angegeben ist jeweils die insgesamt zugegebene Wassermenge zur festen Anzahl an Precursormolekülen.



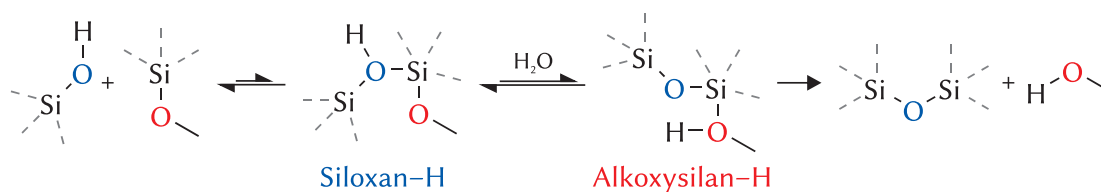
**Abbildung 4.106** Anzahl der Silanol- und Alkoxysilan- (*links*) sowie der Alkohol- und Siloxangruppen (*rechts*) in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Veränderung der initialen Wassermenge für ein teilweise hydrolysiertes Modell (50 Alkoxysilan- und 50 Silanolprecursormoleküle). Die jeweils dunkelste Farbe repräsentiert das Modell ohne Wasserzugabe, hellere Farben stehen für eine steigende Anzahl von Wassermolekülen (100, 200, 300 und 400).

als Übergangszustand vor der Freisetzung der Fluchtgruppe Alkohol nötig sind, werden zwar gebildet, die Reaktion vom Alkoxysilan–H zum Alkohol selbst ist jedoch von vielen Rückreaktionen geprägt. Durch die zusätzlichen Wassermoleküle wird also nicht der erste Schritt der Kondensation beeinflusst, als vielmehr letztendlich die Freisetzung der Abgangsgruppe ermöglicht (vgl. Abbildung 4.93).

Zwei mögliche Erklärungen für die vereinfachte Alkoholabgabe bei einer höheren Wassermenge sind hier denkbar: Einerseits eine verbesserte Löslichkeit des Alkohols in dem Wasser/Silangemisch als im reinen Silanmodell, andererseits die vermehrte Bildung von Alkoxysilan–H Übergangszuständen, aus denen Alkoholmoleküle freigesetzt werden. Tatsächlich finden sich in der Reaktionsanalyse (Abbildungen 7.20 und 7.21) für eine Simulation mit höherem Wasseranteil deutlich mehr Reaktionen vom Alkoxysilan zum Alkoxysilan–H-Zustand; das zusätzliche Wasser wirkt als Medium für den beschleunigten Protonentransport. Weiterhin denkbar ist eine Beteiligung von Wasser an den Übergangszuständen der Kondensation, wie bereits von Okumoto et al. [200] vorgeschlagen wurde.

Es kann somit ein neues Reaktionsschema für die Alkoholkondensation (vgl. Abbildungen 4.92 und 4.93) erstellt werden, dass in Abbildung 4.107 dargestellt ist. Demnach läuft die Reaktion analog zur Hydrolysereaktion über zwei einzeln detektierbare Übergangszustände ab; die Bildung des Alkoxysilan–H Übergangszustandes wird dabei von Wasser katalysiert. Es wird jedoch keine Information über die Reihenfolge der Übergangszustände erhalten, die Vielzahl an überkoordinierten Siliciumatomen (vgl. Abbildung 4.101) zeigt, dass die Übergangszustände nur langsam verlassen werden.

Die Simulationen mit den zur Hälfte hydrolysierten Precursormolekülen von ORMOCER®-Dim01 liefern wichtige Beiträge für das Verständnis der Kondensation zwischen



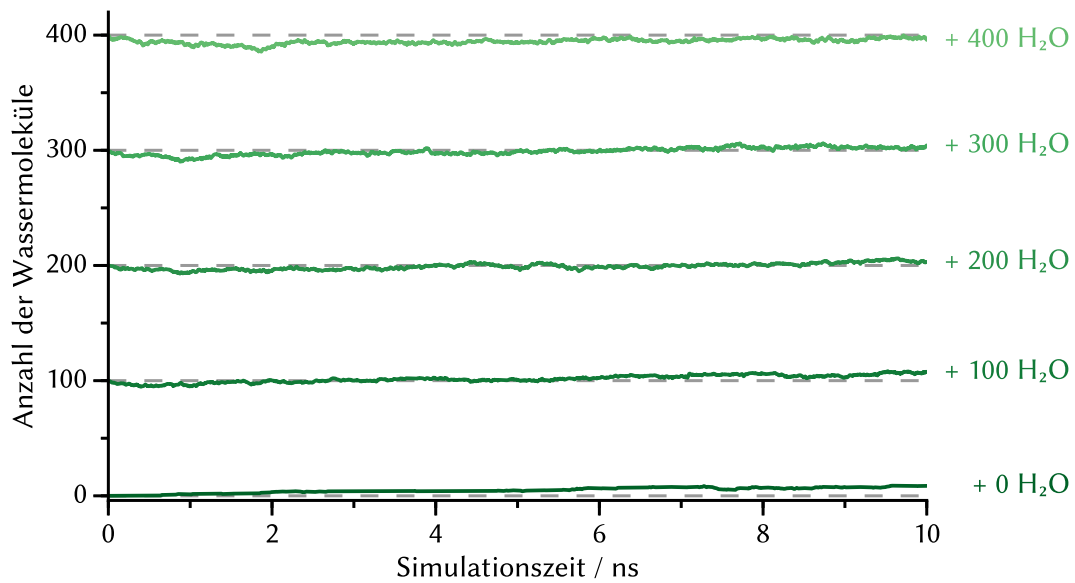
**Abbildung 4.107** Mögliches Reaktionsschema für die Alkoholkondensation zwischen einer Alkoxysilan- (rot markiertes Sauerstoffatom) und einer Silanolgruppe (blau markiertes Sauerstoffatom) zum Siloxan und Alkohol. Beide auftretenden Übergangszustände beinhalten ein Sauerstoffatom mit drei Bindungspartnern, der Übergang zwischen diesen Übergangszuständen kann mit der Methode nicht aufgelöst werden, die Bildung des Alkoxysilan–H-Zustandes wird durch zusätzliches Wasser begünstigt. Formalladungen sind nicht bestimmt und daher nicht angegeben.

einem Silanol und einem Alkoxysilan im verwendeten Kraftfeld. Es kann gezeigt werden, dass das Fehlen von freien Wassermolekülen dazu führt, dass die Alkoholkondensationsreaktion kaum mehr abläuft, auch die Gesamtzahl der Kondensationsreaktionen ist gering. Gleichzeitig kann festgestellt werden, dass die absolute Zahl an freien Wassermolekülen keine große Rolle spielt; der Reaktionsverlauf ist für Silanprecursor zu Wasser Verhältnisse von 1:1 bis 1:4 ähnlich. Für die Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc bedeutet dies im Umkehrschluss, dass das gewählte Verhältnis von Silanprecursor zu Wasser von 1:1.5 in den Simulationen in einem Bereich liegt, der eine erfolgreiche Simulation der Polykondensation ermöglicht, aber noch nicht so hoch ist, dass nur noch Hydrolyse- und keine Kondensationsreaktionen mehr ablaufen.

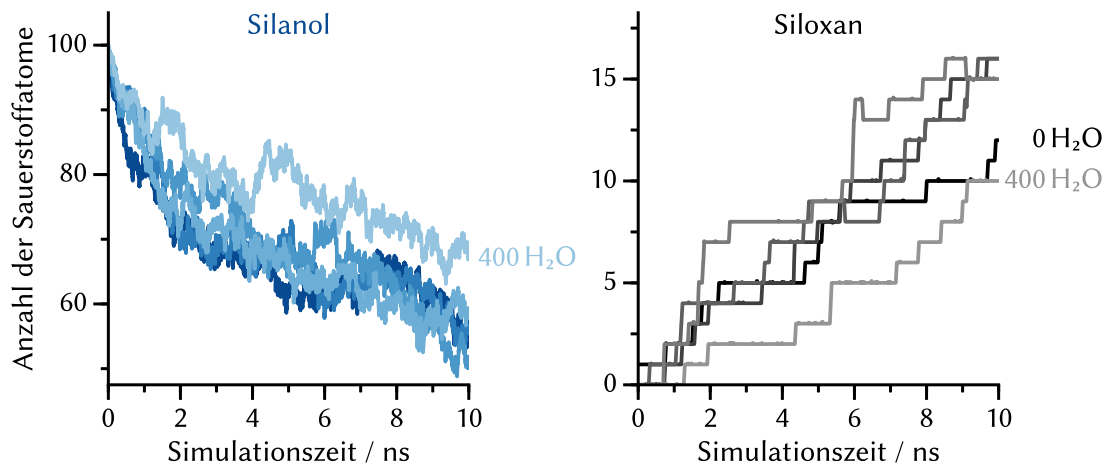
Die Bedingung, dass für eine Alkoholkondensationsreaktion zumindest etwas Wasser verfügbar sein muss, ist aufgrund des vereinfachten Protonentransfers zwischen den beiden Übergangszuständen in Abbildung 4.107 gut nachvollziehbar. Ein Grenzwert für die Mindestkonzentration an Wasser konnte mit diesen Simulationen jedoch noch nicht bestimmt werden.

**Precursormoleküle mit Silanolgruppen.** In diesen Simulationen sind alle Precursormoleküle zu Beginn zu Silanolen hydrolysiert, der einzige Reaktionsweg ist daher die Kondensation von zwei Silanolen. Abbildung 4.108 zeigt die Entwicklung der Anzahl an freien Wassermolekülen während der Simulationen bei unterschiedlicher Menge an Wassermolekülen in der Startstruktur, Abbildung 4.109 die Anzahl an Silanol- und Siloxanspezies.

Die Übersicht der Zahl der Wassermoleküle zeigt eine vergleichsweise langsame Wasserproduktion für die Simulation ohne zusätzliche Wasserzugabe; in allen anderen Simulationen nimmt die Zahl der freien Wassermoleküle zunächst ab. Dies liegt an der Reaktion von Wassermolekülen mit Siliciumatomen und der Bildung von Silanol-H-Übergangszuständen, also der Reaktion, die auch bei einer Hydrolyse als erster Schritt abläuft. In diesen Simulationen liegen zwar keine hydrolysierbaren Alkoxysilangruppen vor, stattdessen bilden sich die Silanol-H-Zustände an bereits hydrolysierten Precursorverbindungen, sodass das entsprechende Siliciumatom in einem Übergangszustand vorliegt. Dieser zerfällt entweder durch die Abgabe des angelagerten Wassermoleküls (Rückreaktion) oder durch die Deprotonierung des Silanol-H-Zustandes, Bildung eines neuen Silanol-H-Zustandes und schlussendlich der Abgabe eines Wassermoleküls; das kann prinzipiell als Hydrolyse eines Silanols verstanden werden. Diese beiden Reaktionen können nicht unterschieden werden. Nach dem Verbrauch von Wassermolekülen zu Beginn der Reaktion steigt die Zahl der Wassermoleküle im weiteren



**Abbildung 4.108** Anzahl der Wassermoleküle in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Erhöhung der initialen Wassermenge für ein vollständig hydrolysiertes Modell (100 Silanolprecursormoleküle). Angegeben ist jeweils die insgesamt zugegebene Wassermenge zur festen Anzahl an Precursormolekülen.



**Abbildung 4.109** Anzahl der Silanol- (*links*) und Siloxansauerstoffatome (*rechts*) in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Erhöhung der initialen Wassermenge für ein vollständig hydrolysiertes Modell (100 Silanolprecursormoleküle). Die jeweils dunkelste Farbe stellt das Modell ohne Wasserzugabe dar, hellere Farben stehen für eine steigende Anzahl von Wassermolekülen (100, 200, 300 und 400).



Simulationsverlauf an und liegt nach 10 ns mit Ausnahme der Simulation mit der größten Wassermenge über dem jeweiligen Startwert.

Der Verlauf der Silanolspezies ist für die gegebenen Simulationen nicht unterscheidbar, da die einzelnen Abweichungen innerhalb einer Simulation bereits zu groß sind. Einzig die Simulation mit dem Verhältnis von Siliciumprecursor- zu Wassermolekülen von 1:4 zeigt eine leicht höhere Anzahl an Silanolgruppen, belastbar ist diese Beobachtung für diese Einzelsimulationen jedoch nicht.

Auch die Bildung der Siloxane ist für alle Simulationen ähnlich stark ausgeprägt; für die Simulationen ohne Wasser und mit einem Verhältnis von Silanol zu Wasser von 1:4 wird eine leicht geringere Zahl an Siloxansauerstoffen nach 10 ns beobachtet. Die Analyse muss aufgrund der geringen absoluten Anzahl an Siloxanen jedoch unter Vorbehalt durchgeführt werden. In den Simulationen mit Verhältnissen von Silanol zu Wasser im Bereich von 1:1 bis 1:3 ergeben sich nach 10 ns quasi identische Anzahlen von gebildeten Siloxanspezies, es ist kein Einfluss durch das zusätzliche Wasser erkennbar. Insgesamt ist der Einfluss des zusätzlichen Wassers auf die Kondensation von zwei Silanolgruppen im betrachteten Bereich als vergleichsweise gering einzuschätzen. Sollte sich in weiteren Simulationen bestätigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation bei der höchsten Verdünnung und ohne Zugabe von Wasser leicht zurückgeht, könnte dies auf eine sehr schwache Katalyse der Silanol-Silanol-Kondensation durch Wasser hindeuten; bei größeren Verdünnungen würde dieser Effekt dann durch die geringere Anzahl an Kollisionen zweier Silanole überlagert werden.

**Zusammenfassung.** In den Simulationen von ORMOCER®-Dim01 bei unterschiedlichem Hydrolysegrad und Wassergehalt zeigte sich, dass der Einfluss von zusätzlichen Wassermolekülen auf die jeweiligen Reaktionen unterschiedlich ist. Am geringsten ist der Einfluss bei der Kondensation zwischen zwei Silanolen, diese wird kaum von zusätzlichem Wasser beeinflusst.

Die Alkoholkondensation zwischen einem Silanol und einem Alkoxyasilan läuft ohne die Zugabe von Wasser in der Simulationszelle hingegen fast nicht ab, für Verhältnisse von Silanprecursor- zu Wassermolekülen von 1:1 bis 1:4 zeigte sich im Gegensatz dazu kein großer Einfluss des zusätzlichen Wassers. Für diese Reaktion wurde gefolgert, dass der Protonentransfer zwischen dem Siloxan-H- und dem Alkoxyasilan-H-Übergangszustand durch zusätzliches Wasser vereinfacht wird (vgl. Abbildung 4.107). Eine dafür notwendige minimale Wassermenge wurde nicht quantifiziert, liegt aber unter 1:1 für das Verhältnis von Precursor- zu Wassermolekülen.

Die Hydrolysereaktion zeigt eine Abhängigkeit von dem Verhältnis von Precursor-

zu Wassermolekülen; diese nimmt jedoch mit steigender Wassermenge ab. Bereits ab einer Verdünnung von 1:2 sind die Unterschiede in der Zahl der abgelaufenen Hydrolysereaktionen gering.

Diese Ergebnisse lassen den Rückschluss zu, dass die Simulationen von den komplexeren Materialien ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc am sinnvollsten mit einer moderaten Wassermenge durchgeführt werden sollten. Dies ermöglicht die Hydrolyse und Alkoholkondensation mit Beteiligung von Alkoxysilanen bereits zu Beginn der Simulation und an jeder Position der Simulationszelle.

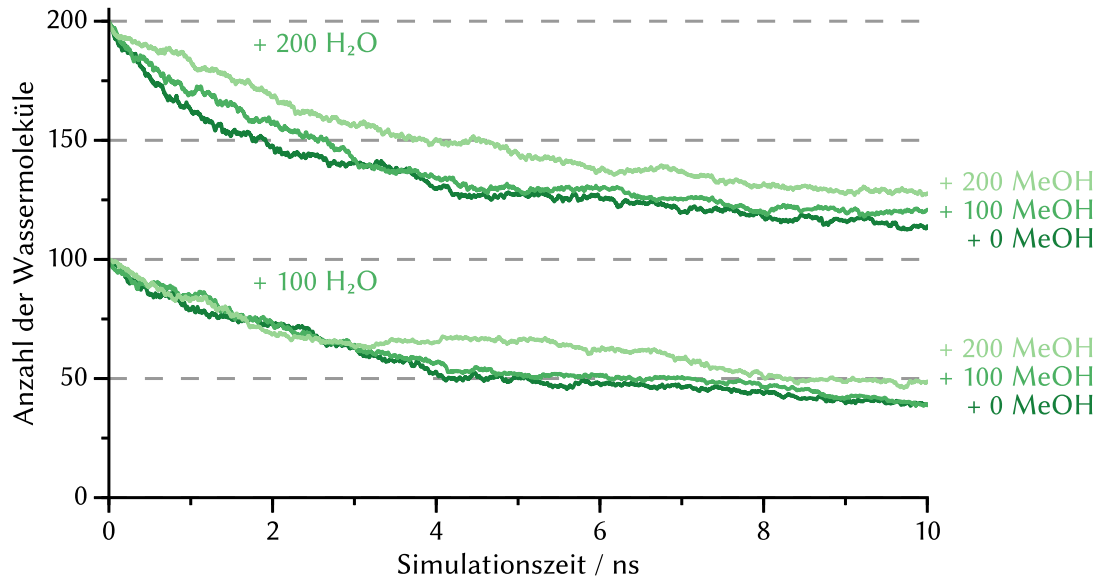
#### **Simulationen mit zusätzlichem Lösungsmittel**

In den im vorangehenden Abschnitt vorgestellten Simulationen wurde mit der Wassermenge sowohl die Verdünnung, als auch die Zahl der Eduktmoleküle für die Hydrolyse der Alkoxysilangruppen verändert. Es ist denkbar, dass die Zahl der bereits gebildeten Produktmoleküle, also der Alkohole, die Reaktion ebenfalls beeinflusst. Dieser Alkohol könnte auch als Lösungsmittel eingesetzt werden um gezielt Einfluss auf die Reaktion auszuüben. Um diese Möglichkeit in der Simulation abschätzen zu können, wurden Simulationen von ORMOCER®-Dim01 mit unterschiedlichen Mengen von Methanolmolekülen als zusätzlichem Lösungsmittel durchgeführt.

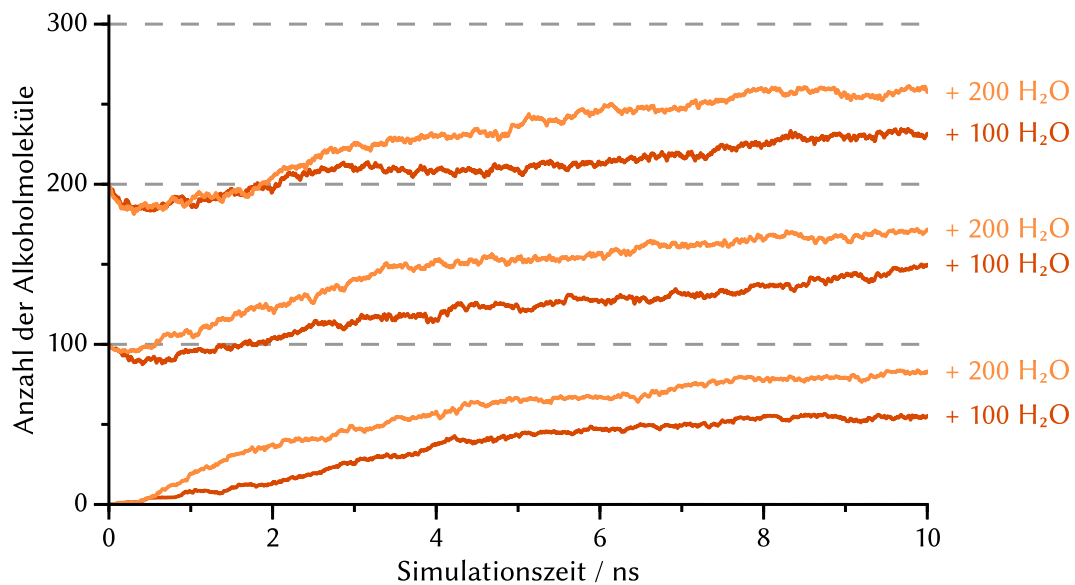
Diese verwendeten Modelle lassen sich vom Standardmodell durch die Veränderung der Anzahl der Methanolmoleküle (0, 100 oder 200) und der Wassermoleküle (100 oder 200) ableiten, wobei die Simulation mit 100 Wassermolekülen und ohne zusätzliches Methanol exakt dem Standardmodell entspricht.

Anhand der Anzahl der freien Wassermoleküle in Abbildung 4.110 lässt sich ein Überblick über den Einfluss der zusätzlichen Methanolmoleküle auf die erste Anlagerung von Wassermolekülen an die Siliciumatome erhalten. Es wird zunächst deutlich, dass die Veränderung der Wassermenge einen deutlich größeren Einfluss auf den Verbrauch dieses Wassers hat. Die Ergebnisse aus dem vorangehenden Abschnitt können dahingehend bestätigt werden, dass eine Erhöhung der Wassermenge auf ein Verhältnis von Siliciumprecursor zu Wasser von 1:2 den Verbrauch des Wassers beschleunigt. Dies gilt unabhängig davon, ob zusätzliche Methanolmoleküle vorliegen. Zusätzliche Methanolmoleküle können aber den Verbrauch des Wassers verlangsamen, wie am Beispiel der Simulationen mit 200 Wassermolekülen ersichtlich wird. Der Einfluss des Methanols ist jedoch deutlich geringer als der des Wassers.

Die Zahl der gebildeten Methanolmoleküle ist stärker von der Wassermenge als von der Menge an Methanolmolekülen abhängig (Abbildung 4.111). Bei der Zugabe von Methanol ergibt sich zu Beginn der Reaktion ein Rückgang in der Zahl der freien



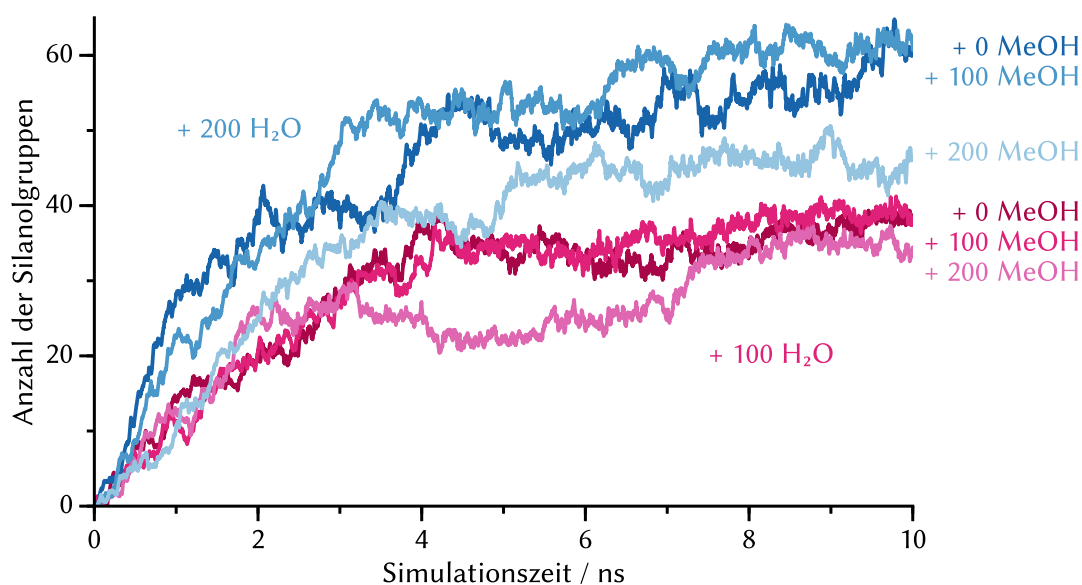
**Abbildung 4.110** Anzahl der Wassermoleküle in den Kondensationsreaktionen von OR-MOCER®-Dim01 bei Zugabe von 0, 100 oder 200 Methanolmolekülen für Simulationen mit 100 (unten, Alkoxysilanprecursor:Wasser 1:1) oder 200 (oben, 1:2) Wassermolekülen in der Ausgangsstruktur.



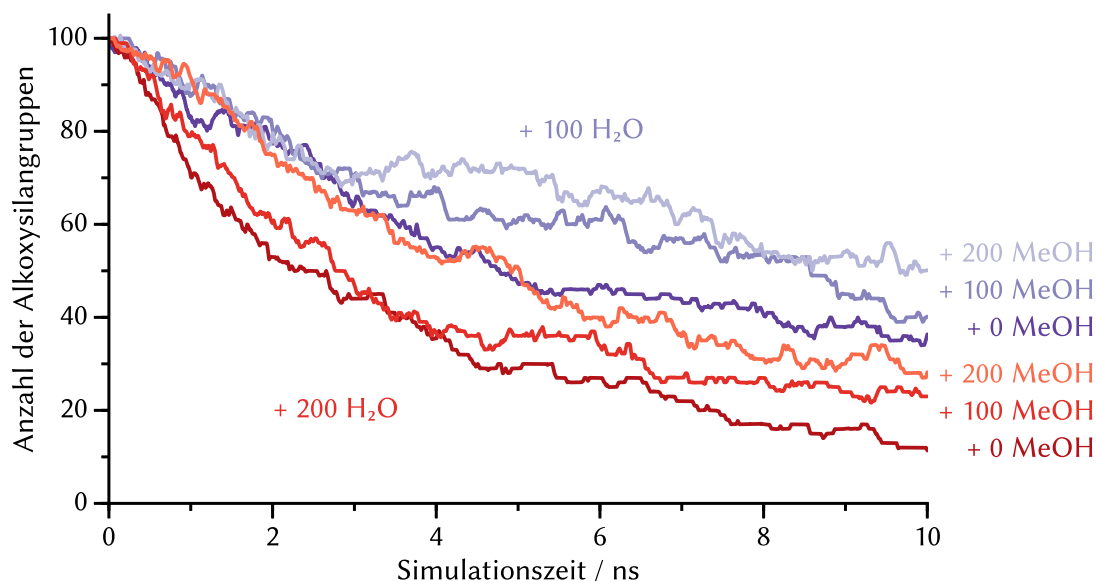
**Abbildung 4.111** Anzahl der Alkoholmoleküle in den Kondensationsreaktionen von OR-MOCER®-Dim01 bei Zugabe von 0, 100 oder 200 Methanolmolekülen für Simulationen mit 100 (*dunkle Farben*, Alkoxysilanprecursor:Wasser 1:1) oder 200 (*helle Farben*, 1:2) Wassermolekülen in der Ausgangsstruktur.

Alkoholmoleküle. Dieser ist, analog der Reaktion des Wassers, auf die Anlagerung von Alkoholmolekülen an Siliciumatome zurückzuführen. Im weiteren Verlauf werden dann, auch bei einem Überschuss an Alkoholmolekülen, weitere Alkoholmoleküle gebildet. Dies deutet darauf hin, dass die Veresterungsreaktion gegenüber der Hydrolyse nicht begünstigt ist. Inwieweit dieses Ergebnis direkt auf die Simulationen von ORMOCER®-I übertragbar ist, kann nicht abgeschätzt werden; es ist nicht ausgeschlossen, dass ähnliche Bedingungen gelten. Dies würde im Umkehrschluss dafür sprechen, dass die Bildung von Alkoxyasilangruppen an den D-Typ-Siliciumatomen bei der Alkoholkondensation abläuft und weniger durch Veresterungsreaktionen (vgl. Abbildung 4.64 auf S. 165).

Die Anzahl der Silanolgruppen in Abbildung 4.112 und der Alkoxyasilangruppen in Abbildung 4.113 betätigen im Allgemeinen die bereits getroffenen Aussagen. Die Zahl der Silanolgruppen ist hauptsächlich abhängig von der Zahl der zugegebenen Wassermoleküle, dabei hat bei der Zugabe von 100 Wassermolekülen die Zugabe von Methanol keine Auswirkungen auf die Zahl freier Silanolgruppen. Für die Simulationen mit 200 Wassermolekülen ergeben sich Unterschiede bei einer Veränderung der Methanolmenge, diese ist jedoch nicht über die gesamte Reaktionsdauer einheitlich. Auch sind hier die Schwankungen innerhalb einer Simulation vergleichsweise groß, sodass nur die



**Abbildung 4.112** Anzahl der Silanolgruppen in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Zugabe von 0, 100 oder 200 Methanolmolekülen für Simulationen mit 100 (*pink*, Alkoxyasilanprecursor:Wasser 1:1) oder 200 (*blau*, 1:2) Wassermolekülen in der Ausgangsstruktur.



**Abbildung 4.113** Anzahl der Alkoxysilangruppen in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Zugabe von 0, 100 oder 200 Methanolköulen für Simulationen mit 100 (*violett*, Alkoxysilanprecursor:Wasser 1:1) oder 200 (*rot*, 1:2) Wassermöulen in der Ausgangsstruktur.

Unterschiede für eine unterschiedliche Wassermenge aussagekräftig sind. Anhand der Zahl der Alkoxysilangruppen in Abbildung 4.113 kann im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen bestätigt werden, dass der Einfluss zusätzlicher Methanolköule kleiner ist als der zusätzlicher Wassermöule. Eine Zugabe von Methanol führt zu einer Verlangsamung der Hydrolyse (vgl. Abbildung 4.111).

Die Beeinflussung der Kondensation ist mit diesen Simulationen nicht zweifelsfrei zu ermitteln, die Entwicklung der Siloxansauerstoffatome ist daher im Anhang in Abbildung 7.5 angegeben. Aufgrund der geringen absoluten Zahl der Siloxansauerstoffatome ( $\leq 9$ ) unterliegt die Auswertung einem größeren statistischen Fehler. Für Einzelsimulationen scheint die Kondensation für die Simulationen ohne Methanolzugabe am weitesten fortgeschritten, es kann allerdings keine Aussage über den Reaktionsweg getroffen werden.

**Zusammenfassung.** Die Reaktionen von ORMOCER®-Dim01 lassen sich durch die Zugabe von Methanol beeinflussen. Insbesondere die Hydrolysereaktionen verlaufen bei einer höheren Methanolkonzentration langsamer; es wird aus den Ergebnissen dennoch nicht erwartet, dass die Veresterungsreaktion eines Methanolköuls und einer Silanolgruppe bevorzugt abläuft. Für die Kondensationsreaktion können keine statistisch sicheren Aussagen getroffen werden, da die absoluten Zahlen der gebildeten

Siloxanspezies sehr gering sind.

Der Einfluss der Methanolkonzentration auf die Hydrolyse ist deutlich geringer als der zusätzlicher Wassermoleküle. Der Einfluss zusätzlicher Wassermoleküle ist unabhängig von zusätzlichen Methanolkolekülen.

### 4.2.6 Einfluss der gewählten Bindungsordnung auf die Auswertung

Die Bindungsordnung in den Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern ist in erster Linie nur vom Abstand der beiden beteiligten Atome abhängig: Sinkt der Abstand zwischen zwei Atomen, steigt die Bindungsordnung [144]. Für alle vorangegangenen Auswertungen wurde eine Bindungsordnung von 0.5 für die Auswertung verwendet. Das bedeutet, dass Bindungen, die zum Zeitpunkt der Auswertung eine Bindungsordnung unter diesem Grenzwert aufwiesen, nicht berücksichtigt wurden.

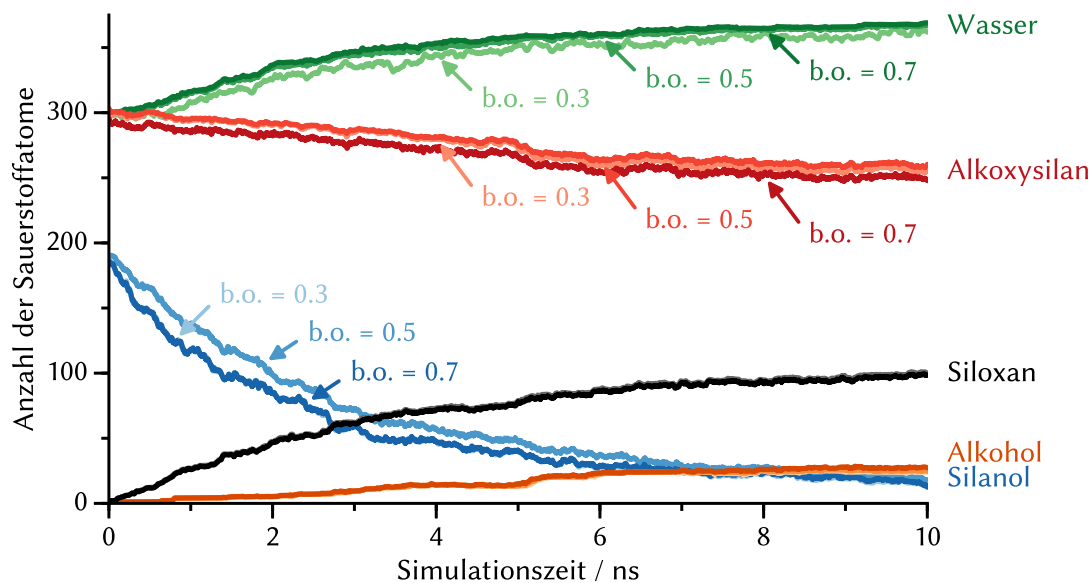
Die Bindungsordnung, ab der eine kovalente Bindung in den durchgeführten Auswertungen als echte Bindung gewertet wird, kann nahezu beliebig groß oder klein gewählt werden, wie in Abschnitt 3.2 erwähnt wurde. Der ReaxFF Code in *LAMMPS* sieht eine Ausgabe der Bindungsinformationen ab einem Grenzwert von 0.3 vor [187]; geringere Bindungsbeiträge werden nur summiert ausgegeben. In diesem Abschnitt wird am Beispiel von ORMOCER®-27sc dargestellt, warum als Grenzwert 0.5 gewählt wurde.

#### Einfluss auf die Analyse der Sauerstoffspezies

Der Einfluss der gewählten Bindungsordnung auf die Erkennung der unterschiedlichen Sauerstoffspezies ist für Bindungsordnungen von 0.3 bis 0.7 für Sauerstoffspezies mit nur zwei Bindungspartnern relativ gering. Abbildung 4.114 zeigt die aus den Auswertungen bekannte Übersicht der Sauerstoffspezies, erweitert um die Auswertungen derselben Simulation mit kleinerer und größerer Bindungsordnung.

Bei dem Verlauf der Anzahl der Wassermoleküle fällt für eine Bindungsordnung von 0.3 ein ungleichmäßiger Verlauf auf. Hier führen kurzzeitig gebildete Bindungen dazu, dass die Gesamtzahl der Wassermoleküle niedriger ist und stärkere Schwankungen auftreten. Eher schwache koordinative Bindungen an Siliciumatome werden hier als Bindung gezählt (vgl. S. 234 ff).

Die Anzahl der Alkoxysilane und Silanole zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Bindungsordnung. In beiden Fällen werden für die mittlere Bindungsordnung 0.5 eine größere Zahl der jeweiligen Spezies beobachtet als für eine kleinere (0.3) oder



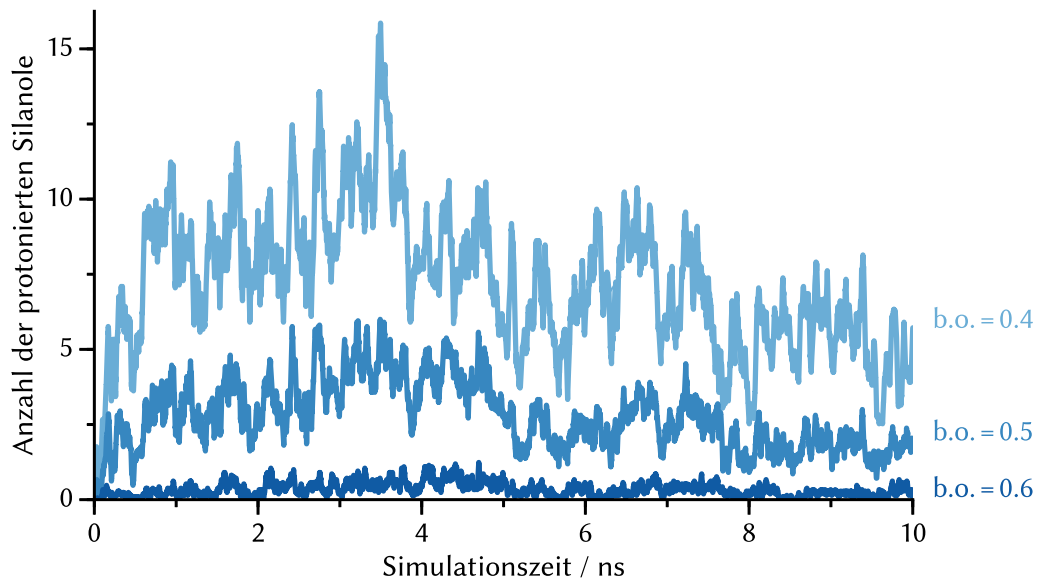
**Abbildung 4.114** Analyse der Sauerstoffspezies mit zwei Bindungen für eine Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Grenzwerten für die in der Auswertung gewählte Bindungsordnung.

größere (0.7) Bindungsordnung. Für eine kleinere Bindungsordnung können die Silanole schneller als protoniert klassifiziert werden (vgl. Abbildung 4.115), wohingegen bei einer größeren Bindungsordnung diese Silanolgruppen eher deprotoniert als Silanolate erkannt werden. Eine „Protonierung“ und „Deprotonierung“ kann bereits durch eine kürzere Wasserstoffbrückenbindung erreicht werden.

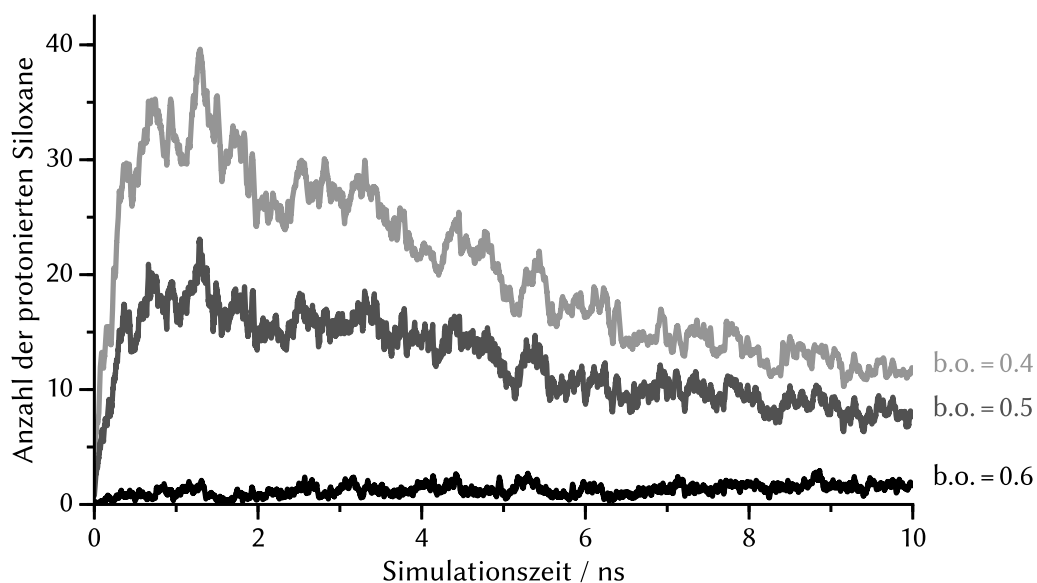
In den durchgeführten Simulationen wird keine externe Beeinflussung des pH-Wertes erzwungen, das Vorliegen von protonierten und deprotonierten Spezies sollte daher ähnlich wahrscheinlich sein. Als dominierende Spezies können daher, auch bei den hohen Simulationstemperaturen, Silanole und Alkoxysilane erwartet werden. Dies wird am besten durch eine gewählte Bindungsordnung gewährleistet, die größer als 0.3 und kleiner als 0.7 ist.

Für Siloxane und Alkohole ergeben sich nur geringe Unterschiede, sodass die Zuordnung wenig von der Bindungsordnung abhängt. Bindungen am Sauerstoff weisen in den Strukturmotiven Si–O–Si und C–O–H zumeist Bindungsordnungen  $\geq 0.7$  auf.

Wie bereits erwähnt, führt die Wahl einer kleinen Bindungsordnung in der Auswertung zum Vorliegen protonierter Spezies. Als Beispiele sind in den Abbildungen Abbildung 4.115 und Abbildung 4.116 die Verläufe der Anzahl von protonierten Silanolgruppen, respektive protonierten Siloxanen, für die Bindungsordnungen 0.4, 0.5 und 0.6 dargestellt.



**Abbildung 4.115** Analyse der Anzahl der protonierten Silanolsauerstoffatome in einer Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Grenzwerten für die in der Auswertung gewählte Bindungsordnung.



**Abbildung 4.116** Analyse der Anzahl der protonierten Siloxansauerstoffatome in einer Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Grenzwerten für die in der Auswertung gewählte Bindungsordnung.



Ab einer Bindungsordnung von 0.6 wird weder eine nennenswerte Anzahl an protonierten Silanolgruppen, noch an protonierten Siloxanen gefunden. Für die Bindungsordnungen 0.4 und 0.5 zeigt sich eine steigende Anzahl dieser protonierten Spezies. Insbesondere die sehr hohe Anzahl an protonierten Siloxanen für eine Bindungsordnung von 0.4 erscheint wenig aussagekräftig, da die Anzahl der Siloxane (vgl. Abbildung 4.114) von der Bindungsordnung nicht abhängig ist und damit nicht im gleichen Maße abnimmt. Das bedeutet, dass es sich bei der zusätzlich gezählten Bindung nicht um die O–H-Bindung handelt, sondern um eine der beiden Si–O-Bindungen. Als protoniertes Siloxan wird hier also etwas gewertet, das besser als eine Silanolgruppe aufgefasst werden sollte, die an ein weiteres Siliciumatom koordiniert.

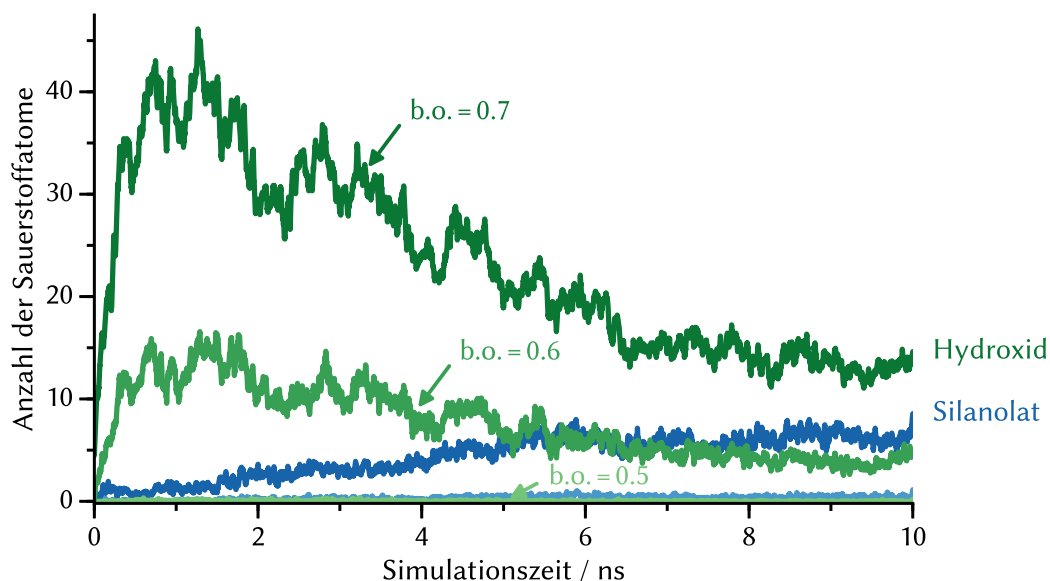
Während die Auswertung der protonierten Spezies für die Wahl einer Bindungsordnung zwischen 0.5 und 0.6 spricht, zeigt die Auswertung einiger „deprotonierter“ Spezies in Abbildung 4.117, dass eine Bindungsordnung von 0.6 bereits dazu führt, dass mehr Sauerstoffatome mit nur einer Bindung identifiziert werden. So kann bei den Bindungsordnungen 0.7 und 0.6 eine größere Zahl an OH-Fragmenten<sup>9</sup> gefunden werden, bei einer Bindungsordnung von 0.7 treten vermehrt Silanolat-Fragmente auf. Bei einer Bindungsordnung von 0.5 werden keine Sauerstoffatome mit nur einer Bindung gefunden.

Zusammenfassend zeigt sich für die Analyse der beteiligten Sauerstoffspezies, dass ein optimaler Grenzwert für die Bindungsordnung sorgfältig gewählt werden muss. Ausgeschlossen werden können Bindungsordnungen von 0.3 und 0.4, die zu Fehlinterpretationen bezüglich des Protonierungsgrades einiger Sauerstoffspezies führen, als Beispiel seien hier die Siloxane genannt. Auch eine Bindungsordnung von 0.7 erscheint ungeeignet, da bei dieser Wahl viele Bindungen wegfallen und somit eine Vielzahl von Sauerstoffspezies in deprotonierter Form erscheint. Anschaulich bedeutet dies, dass der pH-Wert als extrem hoch ( $\gg 14$ ) abgeschätzt werden müsste, was dem Reaktionsverhalten in keiner Weise entspricht. Es verbleiben die Bindungsordnungen zwischen 0.5 und 0.6, die für die Sauerstoffatome eine realistische Abschätzung der Anzahl der entsprechenden Spezies erlauben. Für den Wert von 0.5 werden dabei vermehrt Protonierungen beobachtet, für den Wert von 0.6 treten mehr deprotonierte Spezies auf.

Streng genommen ist diese Abschätzung nur für eine Simulationstemperatur gültig, für die hier gezeigten Beispiele beträgt diese 1000 K. Fast alle reaktiven Simulationen in dieser Arbeit werden jedoch bei dieser Temperatur durchgeführt.

---

<sup>9</sup>Da die Ladung des Sauerstoffatoms nicht von der für die Auswertung gewählten Bindungsordnung abhängt, ist eine Bezeichnung als Hydroxid-Ion irreführend. In diesem Fall wird daher auf die Bezeichnung der Fragmente als *Ionen* verzichtet, die eine Auswertung der Ladung suggerieren würde.



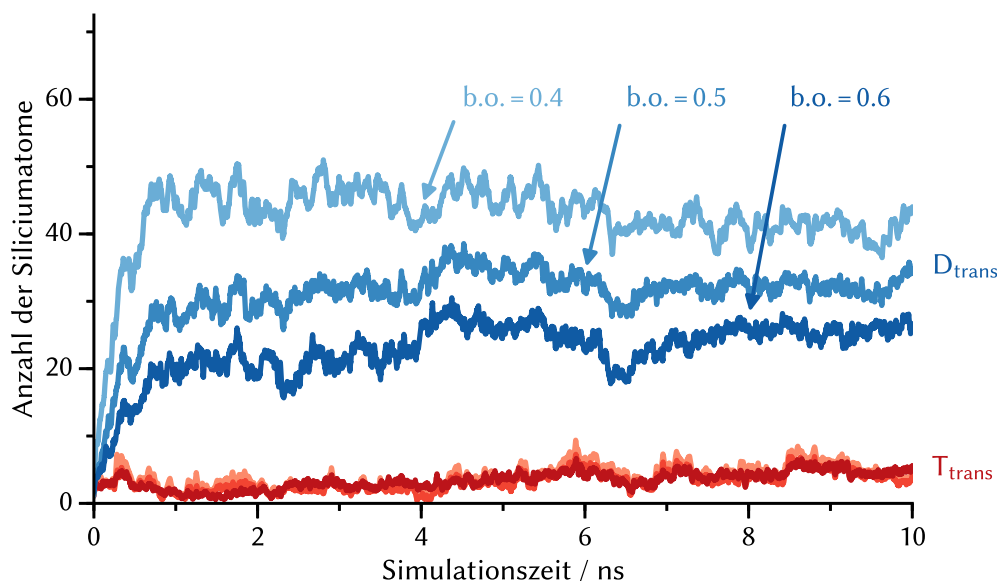
**Abbildung 4.117** Analyse der Anzahl „deprotonierter“ Sauerstoffspezies Hydroxid und Silanolat in einer Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Grenzwerten für die in der Auswertung gewählte Bindungsordnung.

### Einfluss auf die Analyse der Siliciumspezies

Die gewählte Bindungsordnung hat nicht nur Auswirkungen auf die Bestimmung der Sauerstoffspezies (vgl. S. 230 ff.), sondern auch auf die davon in Teilen direkt abhängige Analyse der Siliciumtypen. Ein Beispiel dafür ist die Anzahl der Übergangszustände an den D- und T-Typ-Precursorverbindungen (Abbildung 4.118).

Bei einem steigenden Grenzwert für die Bindungsordnung im Bereich von 0.4 bis 0.6 wird die Anzahl an Übergangszuständen am D-Typ-Siliciumatom des Precursormoleküls DPD deutlich reduziert. Sind bei einer Bindungsordnung von 0.4 noch etwa 40 % der D-Typ-Siliciumatome über- oder unterkoordiniert, sind es bei einer Bindungsordnung von 0.6 nur noch etwa 25 %. Wird die Bindungsordnung weiter gesteigert, steigt die Zahl der Übergangszustände, da auch unterkoordinierte Siliciumatome mit nur drei Bindungen in diese Kategorie fallen. Die Anzahl der Übergangszustände für den T-Typ-Precursor pSTMS wird im Gegensatz zu den D-Typ-Siliciumatomen nicht systematisch beeinflusst. Auch die Zuordnung der übrigen Zustände ist von der Bindungsordnung nicht stark beeinflusst, da die Siloxansauerstoffatome keine große Abhängigkeit von der Bindungsordnung zeigen (vgl. Abbildung 4.114).

Eine dynamische Analyse des Precursortyps wird in dieser Arbeit anhand der gefundenen Si–C-Bindungen an einem Siliciumatom durchgeführt, wie erstmals in Ab-

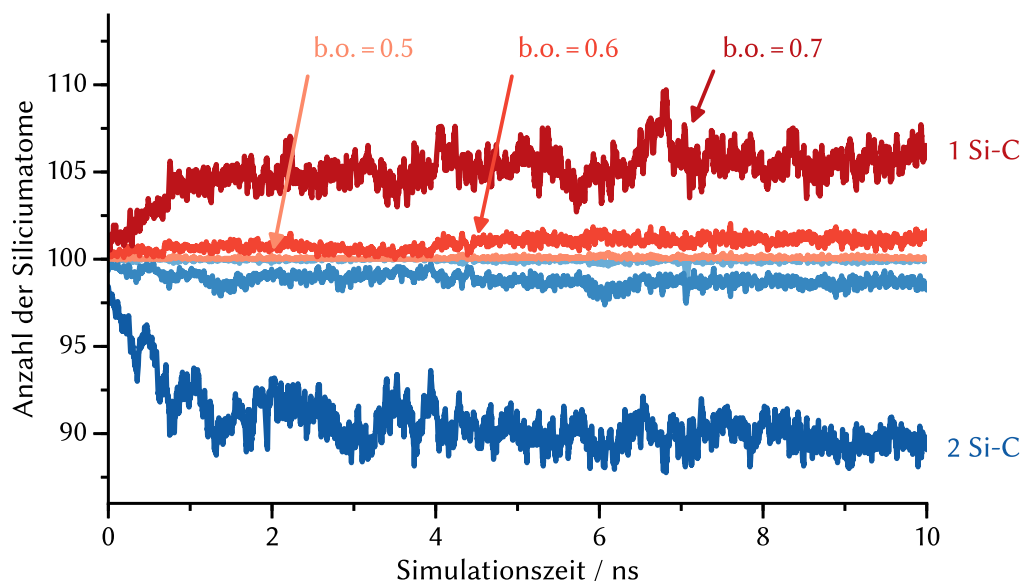


**Abbildung 4.118** Analyse der Anzahl der detektierten Übergangszustände ( $cn \neq 4$ ) in einer Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Grenzwerten für die in der Auswertung gewählte Bindungsordnung.

bildung 4.23 auf Seite 119 dargestellt ist. Diese Analyse gibt dabei die Möglichkeit, die Stabilität der Si–C-Bindungen zu überprüfen, da beispielsweise beim Bruch einer Si–C-Bindung an einem D-Typ-Siliciumatom dieses fortan als T-Typ-Siliciumatom ausgewertet wird. Bei stabilen Si–C-Bindungen ergibt sich daher in diesen Plots ein scharfer Übergang zwischen den blauen (D-Typ-Silicium) zu den roten (T-Typ-Silicium) Flächen. Auf analoge Weise kann direkt die Zahl der D- und T-Typ-Siliciumatome gezählt werden, dies ist für unterschiedlichen Bindungsordnungen in Abbildung 4.119 dargestellt.

In der hier ausgewerteten Zelle sind jeweils 100 D- und T-Typ-Precursormoleküle enthalten. Für eine Bindungsordnung von 0.7 werden große Abweichungen gefunden, die Gesamtzahl der diesen Kategorien zugeordneten Siliciumatome sinkt unter 200. Bei einer Bindungsordnung von 0.6 kann ebenfalls beobachtet werden, dass die Si–C-Bindungen nicht zu jedem Zeitpunkt eine Bindungsordnung über diesem Grenzwert aufweisen. Für eine Bindungsordnung von 0.5 sind die Abweichungen zu vernachlässigen, beide Precursor werden sicher in nahezu jedem Schritt erkannt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Bindungsordnung der Si–C-Bindungen häufig unter den Grenzwert von 0.7 absinkt, zumeist aber größer als 0.6 ist. Bei einem Grenzwert von 0.6 wird dennoch die Gesamtzahl der D-Typ-Siliciumatome systematisch unter-, die der T-Typ-Siliciumatome systematisch überschätzt. Ein Grenz-



**Abbildung 4.119** Gesamtzahl der detektierten Siliciumzustände mit einer Si–C-Bindung (*rot*) oder zwei Si–C-Bindungen (*blau*) während einer Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Grenzwerten für die in der Auswertung gewählte Bindungsordnung.

wert von 0.5 ermöglicht eine korrekte Zuordnung der Siliciumtypen zu jedem Zeitpunkt anhand der ausgebildeten Si–C-Bindungen, sodass für eine Analyse der Siliciumtypen dieser Grenzwert gewählt wurde.

### Zusammenfassung

Die Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Auswertung von dem gewählten Grenzwert für die Bindungsordnung erlauben es, für die Auswertungen aller Simulationen einen einheitlichen Grenzwert zu definieren. Die Analyse der Sauerstoffatome ist am zuverlässigsten mit Grenzwerten zwischen 0.5 und 0.6, die der Siliciumtypen mit Grenzwerten kleiner als 0.6. Es ist also prinzipiell denkbar, dass sich ein optimaler Wert in diesem Fenster finden lässt, in dem die Zahl der als protoniert detektierten Spezies weiter zurückgeht, während gleichzeitig die Erkennung der Siliciumtypen anhand der Si–C-Bindungen weiterhin zuverlässig gelingt. Dies ist für eine einzelne Simulation prinzipiell möglich, jedoch ist die Übertragbarkeit eines gefundenen optimalen Grenzwertes auf andere Materialien wie ORMOCER®-I und ORMOCER®-Dim01 nicht a priori gegeben.

Um vergleichbare Auswertebedingungen zu ermöglichen, die einen Überblick über

die Reaktionen und einen direkten Vergleich untereinander erlauben, wird nur ein Grenzwert für alle Auswertungen verwendet. In diesem Fall wird als Grenzwert für die Bindungsordnung 0.5 verwendet, der einen guten Kompromiss für die Auswertung von sowohl Sauerstoff- als auch Siliciumspezies darstellt.

Es ist zu beachten, dass diese Wahl die Interpretation der Auswertungen beeinflusst. So wird, wie in Abschnitt 4.2.4 ausführlich dargestellt, als Reaktionsweg üblicherweise die Anlagerung eines Silanols an ein Siliciumatom als Vorläufer eines Siloxans beobachtet. Der gewählte Grenzwert von 0.5 lässt dies bereits als „protoniertes“ Siloxan erscheinen; ohne eine Auswertung der auftretenden Ladungen darf dieser Vorstufe jedoch keine Formalladung zugeordnet werden. Die Unterscheidung von kationischen oder anionischen Übergangszuständen hängt vor allem von der gewählten Bindungsordnung ab, sodass bei der Interpretation der Reaktionswege immer die gewählte Bindungsordnung der Auswertung und die damit eingehende Bevorzugung von protonierten respektive deprotonierten Zuständen berücksichtigt werden muss.

### 4.2.7 Einordnung der Ergebnisse der reaktiven Simulationen

Bei den in den Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.6 vorgestellten Ergebnissen der Simulationen von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Materialien ORMOCER®-I, ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-Dim01 handelt es sich um die ersten Modellierungen an diesen Materialien mit reaktiven Kraftfeldmethoden. Generell können die Reaktionen, die zu einem ORMOCER®-Harz führen, in allen Materialien beobachtet werden.

Um Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern durchführen zu können, wurden Abweichungen der Modelle von den experimentellen Bedingungen in Kauf genommen, die in diesem Abschnitt abschließend auf ihre Plausibilität bewertet werden. Es ist offensichtlich, dass die durchgeführten Simulationen kein Abbild der realen Reaktionsbedingungen darstellen, vielmehr erfolgt eine Abschätzung, in welchen Punkten ein sinnvoller Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist. Die wichtigsten Diskussionspunkte sind dabei die hohe Simulationstemperatur, der Verzicht auf eine Beeinflussung des pH-Wertes sowie das in den Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc zusätzlich hinzugegebene Wasser.

#### Einordnung der Simulationstemperatur

Die Simulationstemperatur wurde bei den meisten Simulationen mit 1000 K gewählt und liegt damit deutlich über den experimentellen Werten von etwa 350 K [51]. Die Verwendung einer höheren Simulationstemperatur ist dabei für Simulationen der Kondensation

von Silica-Materialien üblich und wird zumeist damit begründet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation bei Standardbedingungen so gering ist, dass keine oder nur wenige Reaktionen beobachtet werden können [37, 161–166]. Für Simulationen, in denen nur eine Reaktion auftritt, ist dieses Vorgehen prinzipiell unproblematisch und führt zumeist nur zu einer Beschleunigung dieser Reaktion; üblicherweise gibt es jedoch mehrere mögliche Reaktionen oder Reaktionswege. Die Simulation ist dann bei erhöhter Temperatur nur noch exakt, wenn die relativen Reaktionsraten gleich sind. Insbesondere in Zersetzungssimulationen führt eine Änderung der Temperatur auch zu einer Änderung in der Produktverteilung, da Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien unterschiedlich stark beeinflusst werden [168]. Um Reaktionen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen dennoch in Moleküldynamik-Simulationen beobachten zu können, müssen beschleunigte Moleküldynamik-Simulationen verwendet werden, um längere Simulationszeiten zu ermöglichen. Dabei können zum Beispiel *Parallel Replica Dynamics* (PRD) zur Anwendung kommen, die von Arthur F. Voter entwickelt wurden [169]. Die Einschränkungen dabei sind, dass die beobachteten Reaktionen zum einen einer Kinetik erster Ordnung folgen müssen und zum anderen die Modellsysteme nicht zu groß sind. Im Prinzip wird dabei die Parallelisierung von der räumlichen in die zeitliche Ebene verschoben, da für kleine Systeme die räumliche Parallelisierung ineffektiv ist. Auch für Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern sind solche Simulationen prinzipiell möglich [168, 170, 171]. Eine Anwendbarkeit dieser Methode auf die Simulationen der Polykondensation von ORMOCER®-I und -27sc ist jedoch derzeit nicht gegeben, da diese Simulationen, wie in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 dargestellt, vergleichsweise große Simulationszellen benötigen und normalerweise nicht einer Kinetik erster Ordnung genügen. Die Simulation der Hydrolyse eines einzelnen Moleküls in Wasser wäre hingegen denkbar, wenn auch wenig zielführend. Eine weitere Möglichkeit für beschleunigte Moleküldynamiksimulationen ist zum Beispiel die Verwendung einer *Bond-Boost*-Methode (BB); in dem Fall würde auf jede Bindung, die vergleichsweise weit von der Ruhelage ausgelenkt ist, eine zusätzliche Kraft addiert, die die Reaktionen beschleunigt, gleichzeitig aber die eigentlichen Übergangszustände unbeeinflusst lässt [172, 214]. Diese Methode ist allerdings bislang nur für sehr einfache Reaktionen ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) mit einem entsprechenden reaktiven Potential verwendet worden und erfordert in jedem Fall eine zusätzliche Reparametrisierung des Kraftfeldes inklusive aller organischen Gruppen [172].

Die Temperaturerhöhung ist daher zum jetzigen Zeitpunkt die beste Methode, um die generelle Möglichkeit der reaktiven Simulation der Polykondensation von ORMOCER®-Materialien zu überprüfen. Um den Einfluss dieser Temperaturerhöhung abzuschätzen,

wurden für die Reaktionen von ORMOCER®-27sc Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Kondensationsreaktion Arrhenius-aktiviert ist; aufgrund der vielen detektierten Rückreaktionen wurde eine Ausweitung der Auswertung auf weitere Reaktionen verhindert. Um dies zu ermöglichen, müsste zunächst die für die Reaktionserkennung verwendete Methodik um eine räumliche oder konnektivitätsbasierte Korrelation erweitert werden, wie in dem auf S. 206 beginnenden Abschnitt bereits erläutert wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse müssen in Hinblick auf die hohen Simulationstemperaturen immer kritisch betrachtet werden; die beobachteten Reaktionen und Reaktionsverläufe sind dabei allerdings nicht abwegig. Diese können in akzeptabler Weise mit den typischen Eigenschaften einer Polykondensation und den für ORMOCER®-I erwarteten Reaktionen in Einklang gebracht werden [13, 32].

### Abbildung des pH-Wertes

Die Simulationen mit reaktiven Kraftfeldern in dieser Arbeit wurden ohne Beeinflussung des pH-Wertes durchgeführt, obwohl die Synthese von ORMOCER®-Harzen zumeist unter basischen Reaktionsbedingungen durchgeführt wird [51, 215, 216]. Es ist davon auszugehen, dass dieses Vorgehen einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf und damit auf die gebildeten Oligomere und den beobachteten Kondensationsgrad der Siliciumprecursor hat. Hierfür war eine methodische Überlegung ausschlaggebend: Bei der verwendeten Menge an Wassermolekülen ist es nicht möglich, einen anderen als den neutralen pH-Wert in der Simulationszelle homogen abzubilden; bereits die modellhafte Zugabe von einem  $\text{OH}^-$ -Ion würde rechnerisch zu einem sehr niedrigen pOH-Wert führen, obwohl dieses Ion nur an einer Position in der Simulationszelle wirken kann. Diese Modelle sind daher prinzipiell nicht zielführend. Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Simulation der Polykondensation von „katalysatorfrei“ herzustellenden ORMOCER®-Materialien, die sich beispielsweise durch die Verwendung von Aminogruppen als organische Funktionalitäten erhalten lassen [51].

Der *point of zero charge* (PZC) von Silica, an dem die Kondensation aus Kieselsäure zu Silica von einer sauer- zu einer basisch-katalysierten Reaktion übergeht, liegt bei einem pH-Wert von unter  $\text{pH} = 7$  [217]. Die Simulationen ohne einen zusätzlichen Einfluss auf den pH-Wert entsprechen gemäß dieser Definition eher einer basischen Katalyse der Kondensation. Bei der Reaktionsanalyse wurden dennoch Übergangszustände ausgewertet, die zumeist Sauerstoffatome mit drei Bindungspartnern beinhalteten. Diese Auswertungen sind jedoch stark davon beeinflusst, welche Bindungsordnung für die Auswertung gewählt wird (vgl. Abschnitt 4.2.6). Für eine Reaktion in Bereichen neutra-

ler pH-Werte erscheinen die beobachteten Reaktionsverläufe und Übergangszustände plausibel, insbesondere im Vergleich zu quantenchemischen Rechnungen [200, 208, 209].

Ein großer Einfluss durch den pH-Wert ergibt sich auch auf das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation. Die Hydrolyse-reaktion zeigt typischerweise bei einem pH-Wert von 7 ein Minimum in der Reaktionsgeschwindigkeit, für die Kondensationsreaktion liegt dieses Minimum beim PZC (vgl. Abbildung 2.6 und [13, 70]). Die Bevorzugung der Kondensation gegenüber der Hydrolyse kann in den Simulationen bestätigt werden, trotz der verwendeten hohen Simulationstemperaturen.

Der relativ empfindliche Einfluss des pH-Wertes auf die Konstitution der gebildeten Oligomere, wie er zum Beispiel in kinetischen Monte Carlo Simulationen (kMC) für die Kondensation von Kieselsäure gezeigt werden kann [212], ist mit reaktiven Kraftfeldmethoden nicht in einem System mit expliziten Lösungsmittelmolekülen abzubilden. Die Bevorzugung von linearen, verzweigten oder ringförmigen Strukturen wird daher in diesen Simulationen nicht explizit untersucht, da auch die absolute Zahl der gebildeten Oligomere keine statistisch sinnvolle Auswertung ermöglicht.

#### **Wasserzugabe in Simulationen von ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc**

Die Synthesen von ORMOCER®-I und -27sc werden experimentell gemäß Vorschrift ohne eine explizite Wasserzugabe durchgeführt [47, 51]; in den Simulationen wurde hingegen zusätzliches Wasser hinzugegeben. Die Vergleichssimulationen an ORMOCER®-Dim01 zeigten eine deutliche Beschleunigung insbesondere der Alkoholkondensation durch zusätzliches Wasser, sodass die Zugabe von Wasser die postulierte Hauptreaktion von ORMOCER®-I (und -27sc) tatsächlich unterstützt [47]. Dies ist konsistent mit Arbeiten von Kim et al., die einen entsprechenden Zusammenhang in theoretischen Untersuchungen für ORMOCER®-I bereits zeigen konnten [32].

Es kann nicht zweifelsfrei bestätigt werden, dass die experimentelle Durchführung tatsächlich vollkommen wasserfrei erfolgt. So werden zum einen teilweise wasserhaltige Katalysatoren wie  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt [51], zum anderen ist die Kondensation der Alkoxysilanprecursor für ORMOCER®-I und -27sc zu vollständig, um nur durch Alkoholkondensationen erklärbar zu sein (vgl. Abschnitt 4.2.1). Da die Wasserfreiheit des Harzes immer nur nach einer entsprechenden Aufarbeitung (z.B. eine Stunde bei 90 °C und 6 mbar) dokumentiert ist, beweisen diese Angaben auch keinen wasserfreien Reaktionsverlauf. Eine Simulation komplett ohne Wassermoleküle erscheint daher ähnlich fehlerhaft, wie eine Simulation mit zusätzlichen Wassermolekülen.



Die Wasserzugabe in der Simulation hat in allen Fällen auch noch eine weitere Funktion: Die enthaltenen Wassermoleküle bilden eine homogene Verteilung des aus der Kondensation zweier Silanole entstehenden Wassers ab und stellen damit ein *Modell der experimentellen Bedingungen* dar (vgl. Abschnitt 4.2.1). Die gewählte Wassermenge ist dabei mit einem Verhältnis von Siliciumverbindungen zu Wassermolekülen von 2:3 relativ gering, sollte aber gemäß den Simulationen an ORMOCER®-Dim01 (Abschnitt 4.2.5) für eine Katalyse der Alkoholkondensation ausreichen. In allen Simulationen von ORMOCER®-I und -27sc wird zudem eine weitere Produktion von Wasser und kein Verbrauch des zusätzlichen Wassers beobachtet; sodass die Modellvorstellung bestätigt wird und keine übermäßige Hydrolyse der Alkoxysilanprecursor eintritt.



## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden insgesamt drei anorganisch-organische Hybridpolymere, die Materialien ORMOCER®-I, ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-Dim01, mit klassischen und reaktiven Kraftfeldmethoden untersucht. Dabei konnten grundlegende methodische Fortschritte für die Behandlung dieser und vergleichbarer Materialien in Computergestützten Simulationen erreicht werden, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Bereits vor dieser Arbeit wurden erste Simulationen der betrachteten Materialien unter der Verwendung des klassischen COMPASS-Kraftfeldes mit dem Programmpaket *Materials Studio* durchgeführt [36, 65, 198, 199]. Wegen gewisser Schwächen wurde das Vorgehen bei der Simulation von Grund auf neu entwickelt. Es basiert nunmehr auf den vorgestellten Methoden der *constant content*-Modelle für die ORMOCER®-Harze sowie der *dynamischen Polymerisation* zur Generierung von hochmolekularen Polymerstrukturen. Zusätzlich wurde der Einfluss der Simulationstemperatur in Moleküldynamiksimulationen in Validierungsrechnungen des Kraftfeldes überprüft; für das Kondensationsprodukt von ORMOCER®-Dim01 konnten die experimentell ermittelten Schmelz- und Glasübergangstemperaturen in den Simulationen gut wiedergegeben werden [49].

Die Simulation von ORMOCER®-Harzen auf Grundlage der *constant content*-Modelle erfolgte in mehreren Schritten: Zunächst wurde ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des jeweiligen ORMOCER®-Harzes integriert und daraus das Verhältnis der unterschiedlichen Siliciumtypen zueinander bestimmt. Aus diesem Verhältnis wurde dann jeweils ein möglichst kleiner Simulationssatz generiert, ein sogenanntes *Set* von Siliciumtypen. Aus diesem *Set* oder ganzzahligen Vielfachen davon wurden die Oligomere erstellt, die anschließend über Monte Carlo Simulationen zufällig in einer Simulationszelle platziert wurden. Die Normierung der Energie auf dieses *Set* ist anschließend möglich, da immer die gleichen Potentiale verwendet werden und die Zusammensetzung der Simulationszelle exakt identisch ist. Damit konnten anschließend die aus Moleküldynamiksimulationen erhaltenen gemittelten Dichten und potentiellen Energien direkt verglichen werden.

Für ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc konnte mit *constant content*-Modellen ge-

zeigt werden, dass bei einem festen *Set*, aber unterschiedlichen Zusammensetzungen der Oligomermischungen keine Unterschiede in Dichte oder Energie auftraten. Aus thermodynamischer Sicht und auf Basis des COMPASS-Kraftfeldes sind demnach alle untersuchten Oligomerkombinationen gleichwertig (vgl. Abbildung 4.9, S. 92). Für die beobachteten Dichten gilt, dass diese für die Harze von ORMOCER®-I gut wiedergegeben werden, für ORMOCER®-27sc wird hingegen eine zu große Dichte des Harzes bestimmt. Dies ist vermutlich auf ein generelles Problem der Dichtebestimmung im COMPASS-Kraftfeld zurückzuführen, das zumindest immer dann auftritt, wenn an einem Zentralatom ein (substituierter) Benzolring und drei Methoxygruppen vorliegen [31].

Die Abbildung der radikalischen Polymerisation der *constant content*-Harzmodelle wurde über einen pseudo-reaktiven Algorithmus realisiert, der sukzessive eine Polymerstruktur aufbaut. In dem Algorithmus, der als *dynamische Polymerisation* bezeichnet wird, besteht jeder Schritt der Polymerisation aus einer Moleküldynamik, in der die Abstände des hypothetischen Radikals zu allen polymerisierbaren Gruppen überwacht werden. Nach einer festen Suchzeit wird die Moleküldynamik gestoppt und zwischen dem Radikal und der nächsten benachbarten Doppelbindung eine neue Bindung eingefügt und das Radikal entsprechend der Reaktion übertragen (vgl. Abbildung 3.3, S. 61). Ein Einfluss der verwendeten Suchzeit auf die Energien und Dichten der erhaltenen Polymermodelle ist dabei insbesondere bei höheren Umsätzen ( $U > 50\%$ ) zu beobachten; für diese führte eine längere Suchzeit zumeist zu energetisch günstigeren Modellen. Für ORMOCER®-27sc wurde dabei eindeutig festgestellt, dass bei dem bislang angenommenen Polymerisationsumsatz von ca. 36 % eine zu geringe Schrumpfung des Materials in der Simulation beobachtet wird. Hier sind weitere experimentelle Untersuchungen nötig, bei denen der Polymerisationsgrad und die Dichte für das gleiche Produkt gemessen werden. Für ORMOCER®-I wurde die experimentell beobachtete Schrumpfung bei einem Polymerisationsumsatz von etwa 70 % hingegen gut wiedergegeben (vgl. Abbildung 4.16, S. 102).

Die in dieser Arbeit entwickelten grundlegenden Vorschläge für die Modellierung von ORMOCER®-Materialien können als Basis für weitere Simulationen von größeren Simulationszellen genutzt werden, da die Methodiken von Anfang an auf eine spätere Skalierbarkeit ausgelegt wurden. So können mit den *constant content*-Harzmodellen größere und kleinere Simulationszellen energetisch verglichen werden, um zum Beispiel unterschiedlich große Oligomere für die Beschreibung des Harzes zu verwenden. Die Erweiterung des präsentierten pseudo-reaktiven Algorithmus für die Polymerisation dieser Harzmodelle auf mehrere Startpunkte und damit mehrere Polymerketten in einer Simulationszelle ist relativ einfach und für größere Modelle zu empfehlen. Auf

diesem Weg können bei verfügbarer Rechenkapazität Modelle erhalten werden, die ausreichend isotrop für eine Berechnung von mechanischen Eigenschaften des Bulk-Materials sind. Insgesamt wurden in dieser Arbeit wichtige Fortschritte im Hinblick auf die direkte Simulation von Materialeigenschaften der ORMOCER®-Materialien erzielt. Eine ausführliche Einordnung der durchgeführten klassischen Simulationen findet sich in Abschnitt 4.1.5 auf S. 104 ff.

Für die Simulation der Polykondensationsreaktion der Materialien ORMOCER®-I, ORMOCER®-27sc und ORMOCER®-Dim01 wurde ein erst kürzlich für die Kondensation von Alkoxysilanen parametrisiertes, reaktives Kraftfeld auf Grundlage von ReaxFF als Ausgangspunkt verwendet [37]. ReaxFF nutzt dabei den Ansatz einer Bindungsordnung, die vom Abstand zweier Atome abhängig ist und für die in der Simulation auftretenden Bindungen nicht fest vorgegeben wird. Alle auftretenden Potentiale für Bindungslängen, -winkel und -torsionen sind in Abhängigkeit der Bindungsordnung so definiert, dass Bindungen stufenlos gebildet und gebrochen werden können. Die Simulationen werden bei erhöhter Temperatur durchgeführt, um eine Reaktion im Rahmen der Simulationsdauer von wenigen Nanosekunden beobachten zu können. Zusätzlich wurde das Kraftfeld im Rahmen dieser Arbeit um einen neuen Atomtyp erweitert; dieser ermöglicht die Simulation unter Einbeziehung von Sauerstoffatomen, die nicht an der Polykondensation teilnehmen. Ein Beispiel hierfür sind die Sauerstoffatome der Methacrylatgruppe im ORMOCER®-I.

Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen und die entstehenden Reaktionsprodukte zu identifizieren und zu analysieren wurden umfassende Analysemethoden entwickelt. Dazu gehören unter anderem die Analyse der chemischen Umgebung der Sauerstoffatome, der Siliciumtypen ( $X^n$ ) für T-, D- und M-Precursor, der Art der durch Siloxansauerstoffatome verknüpften Siliciumatome und der Größe der beteiligten Cluster. Die beteiligten Reaktionen wurden über eine zeitlich korrelierte Auswertung der chemischen Umgebung der Sauerstoffatome detektiert. Die entwickelten Auswertewerkzeuge wurden für die Analyse von Simulationen der Polykondensationsreaktionen von ORMOCER®-I und ORMOCER®-27sc sowie der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 eingesetzt.

Die Ergebnisse, die an den beiden Materialien ORMOCER®-I und -27sc erhalten wurden, die beide aus zwei unterschiedlichen Precursorverbindungen im molaren Verhältnis von 1:1 synthetisiert werden und sich nur in der organischen Gruppe an einem der Precursormoleküle unterscheiden, können direkt verglichen werden. Trotz der sehr ähnlichen Ausgangsverbindungen können Unterschiede im Hydrolyse- und Kondensationsverhalten gefunden werden: Der Precursor MEMO (3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan) im ORMOCER®-I wird etwas schneller hydrolysiert als der vergleichbare

Precursor pSTMS (*para*-Styryltrimethoxysilan) im ORMOCER®-27sc. Dies führt dazu, dass in dem in der Simulation abgebildeten Bereich der Reaktion für ORMOCER®-I mehr Oligomere gebildet werden, die jedoch die gleiche durchschnittliche Größe wie in der Reaktion des ORMOCER®-27sc aufweisen (vgl. Abschnitt 4.2.3, S. 186 ff). Die Oligomere, die in der Reaktion von ORMOCER®-I zu Beginn gebildet werden, weisen daher einen höheren Anteil an T<sup>1</sup>-Siliciumatomen auf. Auch ist die Verbrückung von D- und T-Typ-Siliciumatomen über Siloxansauerstoffatome etwas häufiger als die Verknüpfung von zwei D-Typ-Siliciumatomen, für ORMOCER®-27sc ist es umgekehrt.

Für ein besseres Verständnis der durchgeführten Simulationen wurden an dem nur aus einem M-Typ-Precursor synthetisierten Material ORMOCER®-Dim01 verschiedene Einflüsse auf die Reaktion untersucht; dafür wurden der Hydrolysegrad, der Wasseranteil und der Zusatz an weiteren Alkoholmolekülen variiert. Dabei zeigte sich, dass die Kondensationsreaktion zwischen zwei Silanolen kaum von der Wassermenge beeinflusst wird, die Alkoholkondensation zwischen einem Silanol und einem Alkoxysilan jedoch erheblich schneller abläuft, wenn zusätzliches Wasser in der Simulationszelle vorhanden ist. Daraus kann für die reaktiven Simulationen abgeleitet werden, dass zugegebene Wassermoleküle als Transportmedium für Wasserstoffatome wirken und damit die Bildung bestimmter Übergangszustände unterstützen (vgl. Abbildung 4.107, S. 222). Die Hydrolyse von Alkoxysilangruppen lässt sich in gewissem Maße durch die Zugabe von Wasser beschleunigen, ab einem Verhältnis von Siliciumprecursor- zu Wassermolekülen von 1:2 führt eine weitere Zugabe von Wasser jedoch nur noch zu kleinen Einflüssen auf die Hydrolysereaktion.

Der Vergleich der Ergebnisse der reaktiven Simulation mit experimentellen Daten erfolgt in dieser Arbeit hauptsächlich mit <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren, die allerdings nur die Verhältnisse im Endprodukt der Synthese, dem finalen Harz, wiedergeben können. Da in der Simulation nur der Beginn der Reaktion abgebildet wird, entsprechen die ermittelten Verhältnisse der Siliciumtypen in den Simulationen nicht denen des finalen Harzes. Für den D-Typ-Precursor Diphenylsilandiol ist die Reaktion nach den simulierten Reaktionszeiten jedoch bereits fast beendet, sodass sich hier bereits eine detailliertere Analyse anbietet. Dabei kann gezeigt werden, dass für ORMOCER®-27sc etwa die Hälfte der D<sup>2</sup>-Siliciumatome durch Siloxanbrücken zu zwei weiteren D-Typ-Siliciumatomen gebildet werden; auch experimentell erscheint diese Zuordnung sinnvoll. Für ORMOCER®-I ist diese Spezies nicht so dominant, aber ebenfalls vorhanden. Diese Spezies können nur durch Kondensationsreaktionen von zwei DPD-Molekülen entstehen, für die in der Literatur eine sterische Hinderung gefunden wird [47]; gleichwohl ist dem <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zu entnehmen, dass auch für dieses Material diese Kondensations-

reaktionen ablaufen müssen.

Insgesamt geben die ersten reaktiven Kraftfeldsimulationen der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-Materialien, gemeinsam mit den entwickelten Auswertemethoden, einen ersten Einblick in die Simulation dieser Reaktion und legen die Grundlage für weitere Arbeiten. In dieser Arbeit wurde zunächst die generelle Möglichkeit der Simulation entsprechender Polykondensationsreaktionen mit reaktiven Kraftfeldmethoden aufgezeigt, die ersten Analysen gaben allerdings bereits wertvolle Hinweise für die Interpretation der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren. Für weitere Simulationen wäre die Entwicklung einer beschleunigten Molekulardynamikmethode (*accelerated Molecular Dynamics*) für diese Reaktionsarten sinnvoll, um die Reaktion auch bei niedrigeren Temperaturen simulieren zu können. Die Implementierung einer solchen Methode ist jedoch für die komplexen Reaktionsabläufe nicht trivial, wie in Abschnitt 4.2.7 ausgeführt wird. Problematisch bleibt die Beeinflussung des pH-Wertes für reaktive Kraftfeldsimulationen, da diese nur atombasiert durch Zugabe von basisch oder sauer reagierenden Molekülen erfolgen kann. Für eine Untersuchung der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen pH-Werten sind daher vermutlich kinetische Monte Carlo-Simulationen besser geeignet, wie sie bereits in Ansätzen von Zhang et al. für Silicate demonstriert wurden [212].

Ein direkter Vergleich der Oligomerstrukturen in reaktiven und klassischen Kraftfeldsimulationen ist nicht sinnvoll, da die reaktiven Simulationen nicht vollständig bis zum ORMOCER®-Harz durchgeführt wurden. In den Oligomeren der klassischen Simulationen werden aber ähnliche Verknüpfungsmuster verwendet, wie sie in den reaktiven Simulationen gefunden werden.





## 6 Literaturverzeichnis

- [1] C. Sanchez, K. J. Shea und S. Kitagawa, „Recent progress in hybrid materials science.“ *Chem. Soc. Rev.* 40, **2011**, 471–472.
- [2] G. L. Drisko und C. Sanchez, „Hybridization in Materials Science - Evolution, Current State, and Future Aspirations“, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, **2012**, 5097–5105.
- [3] G. Kickelbick, „Introduction to Hybrid Materials“, in: *Hybrid Materials*, hrsg. von G. Kickelbick, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**, 1–48.
- [4] S. Li, A. Shah, A. J. Hsieh, R. Haghghat, S. S. Praveen, I. Mukherjee, E. Wei, Z. Zhang und Y. Wei, „Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents“, *Polymer* 48, **2007**, 3982–3989.
- [5] C. Janiak und J. K. Vieth, „MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)“, *New J. Chem.* 34, **2010**, 2366–2388.
- [6] S. Kitagawa, R. Kitaura und S.-i. Noro, „Funktionale poröse Koordinationspolymere“, *Angew. Chem.* 116, **2004**, 2388–2430.
- [7] J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari und M. J. Carr, „Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers“, *Macromolecules* 28, **1995**, 8435–8437.
- [8] T. S. Haddad und J. D. Lichtenhan, „Hybrid Organic–Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers“, *Macromolecules* 29, **1996**, 7302–7304.
- [9] G. Kickelbick, „Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale“, *Prog. Polym. Sci.* 28, **2003**, 83–114.
- [10] L. Matějka, A. Strachota, J. Pleštil, P. Whelan, M. Steinhart und M. Šlouf, „Epoxy Networks Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). Structure and Morphology“, *Macromolecules* 37, **2004**, 9449–9456.

- [11] S. Bizet, J. Galy und J.-F. Gérard, „Molecular dynamics simulation of organic–inorganic copolymers based on methacryl-POSS and methyl methacrylate“, *Polymer* 47, **2006**, 8219–8227.
- [12] G. Schottner, „Hybrid Sol–Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials“, *Chem. Mater.* 13, **2001**, 3422–3435.
- [13] C.J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego: Academic Press, Inc., **1990**.
- [14] B. M. Novak, „Hybrid Nanocomposite Materials – Between Inorganic Glasses and Organic Polymers“, *Adv. Mater.* 5, **1993**, 422–433.
- [15] D. Avnir, „Organic Chemistry within Ceramic Matrices: Doped Sol–Gel Materials“, *Acc. Chem. Res.* 28, **1995**, 328–334.
- [16] J.-J. Ebelmen, „Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether“, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 57, **1846**, 319–355.
- [17] H. Schmidt und H. Wolter, „Organically modified ceramics and their applications“, *J. Non. Cryst. Solids* 121, **1990**, 428–435.
- [18] M. Göppert-Mayer, „Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen“, *Ann. Phys.* 401, **1931**, 273–294.
- [19] S. Maruo, O. Nakamura und S. Kawata, „Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization.“ *Opt. Lett.* 22, **1997**, 132–134.
- [20] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka und K. Takada, „Finer features for functional microdevices“, *Nature* 412, **2001**, 697–698.
- [21] H.-B. Sun und S. Kawata, „Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication“, *Adv. Polym. Sci.* 170, **2006**, 169–273.
- [22] K.-H. Haas, „Hybrid Inorganic–Organic Polymers Based on Organically Modified Si-Alkoxides“, *Adv. Eng. Mater.* 2, **2000**, 571–582.
- [23] M. Malinauskas, A. Žukauskas, V. Purlys, K. Belazaras, A. Momot, D. Paipulas, R. Gadonas, A. Piskarskas, H. Gilbergs, A. Gaidukevičiūtė, I. Sakellari, M. Farsari und S. Juodkazis, „Femtosecond laser polymerization of hybrid/integrated micro-optical elements and their characterization“, *J. Opt.* 12, **2010**, 124010.

- [24] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich und M. Popall, „Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics“, *Opt. Lett.* 28, **2003**, 301–303.
- [25] B. Lebeau und P. Innocenzi, „Hybrid materials for optics and photonics.“ *Chem. Soc. Rev.* 40, **2011**, 886–906.
- [26] R. Houbertz, L. Fröhlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Bräuer, J. Serbin und B. N. Chichkov, „Inorganic–Organic Hybrid Polymers for Information Technology: from Planar Technology to 3D Nanostructures“, *Adv. Eng. Mater.* 5, **2003**, 551–555.
- [27] T. Stichel, B. Hecht, R. Houbertz und G. Sextl, „Two-photon Polymerization as Method for the Fabrication of Large Scale Biomedical Scaffold Applications“, *J. Laser Micro/Nanoen.* 5, **2010**, 209–212.
- [28] F. Klein, B. Richter, T. Striebel, C. M. Franz, G. von Freymann, M. Wegener und M. Bastmeyer, „Two-Component Polymer Scaffolds for Controlled Three-Dimensional Cell Culture“, *Adv. Mater.* 23, **2011**, 1341–1345.
- [29] C. Reinhardt, V. Ferreras Paz, L. Zheng, K. Kurselis, T. Birr, U. Zywiets, B. N. Chichkov, K. Frenner und W. Osten, „Design and fabrication of near- to far-field transformers by sub-100nm two-photon polymerization“, in: *Optically Induced Nanostructures*, hrsg. von K. König und A. Ostendorf, Berlin/Boston: Walter de Gruyter Inc., **2015**, Kap. 4, 73–92.
- [30] F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, U. D. Zeitner, S. Nolte und A. Tünnermann, „Materials and technologies for fabrication of three-dimensional microstructures with sub-100 nm feature sizes by two-photon polymerization“, *J. Laser Appl.* 24, **2012**, 042014.
- [31] F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, T. S. Asche, J. Nickel, S. Nolte, N. Tucher, P. Josten, K. Obel, H. Wolter, S. Fessel, A. M. Schneider, K.-H. Gärtner, C. Beck, P. Behrens, A. Tünnermann und H. Walles, „Two-photon polymerization of inorganic-organic polymers for biomedical and microoptical applications“, in: *Optically Induced Nanostructures*, hrsg. von K. König und A. Ostendorf, Berlin/Boston: Walter de Gruyter Inc., **2015**, Kap. 5, 239–266.

- [32] S. Y. Kim, S. Augustine, Y. J. Eo, B. S. Bae, S. I. Woo und J. K. Kang, „Mechanism and Nanosize Products of the Sol–Gel Reaction Using Diphenylsilanediol and 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane as Precursors“, *J. Phys. Chem. B* 109, **2005**, 9397–9403.
- [33] H. Sun und D. Rigby, „Polysiloxanes: ab initio force field and structural, conformational and thermophysical properties“, *Spectrochim. Acta, Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 53, **1997**, 1301–1323.
- [34] H. Sun, P. Ren und J. R. Fried, „The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes“, *Comput. Theor. Polym. Sci.* 8, **1998**, 229–246.
- [35] H. Sun, „COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications – Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds“, *J. Phys. Chem. B* 102, **1998**, 7338–7364.
- [36] S. Fessel, A. M. Schneider, S. Steenhusen, R. Houbertz und P. Behrens, „Towards an atomistic model for ORMOCER®-I: application of forcefield methods“, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63, **2012**, 356–365.
- [37] J. D. Deetz und R. Faller, „Parallel Optimization of a Reactive Force Field for Polycondensation of Alkoxysilanes“, *J. Phys. Chem. B* 118, **2014**, 10966–10978.
- [38] D. Avnir, D. Levy und R. Reisfeld, „The Nature of the Silica Cage As Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G“, *J. Phys. Chem.* 88, **1984**, 5956–5959.
- [39] D. Avnir, V. R. Kaufman und R. Reisfeld, „Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica–titania thin films by the sol–gel method. Photophysical, film and cage properties“, *J. Non. Cryst. Solids* 74, **1985**, 395–406.
- [40] S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert und S. Spange, „Zwillingspolymerisation: ein Weg zur Synthese von Nanokompositen“, *Angew. Chem.* 119, **2007**, 636–640.
- [41] S. Spange und S. Grund, „Nanostructured Organic–Inorganic Composite Materials by Twin Polymerization of Hybrid Monomers“, *Adv. Mater.* 21, **2009**, 2111–2116.
- [42] T. Löschner, A. Mehner, S. Grund, A. Seifert, A. Pohlers, A. Lange, G. Cox, H.-J. Hähnle und S. Spange, „Ein modularer Ansatz zur gezielten Herstellung nanostrukturierter Hybridmaterialien: die simultane Zwillingspolymerisation“, *Angew. Chem.* 124, **2012**, 3312–3315.

- [43] U. Schubert, T. Völkel und N. Moszner, „Mechanical Properties of an Inorganic–Organic Hybrid Polymer Cross-linked by the Cluster  $Zr_4O_2(\text{methacrylate})_{12}$ “, *Chem. Mater.* 13, **2001**, 3811–3812.
- [44] X. Wu, Y. Sun, W. Xie, Y. Liu und X. Song, „Development of novel dental nanocomposites reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)“, *Dent. Mater.* 26, **2010**, 456–62.
- [45] H. Schmidt, „New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials“, *J. Non. Cryst. Solids* 73, **1985**, 681–691.
- [46] K.-H. Haas und H. Wolter, „Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers (ORMOCER®s)“, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4, **1999**, 571–580.
- [47] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Müller-Fiedler und O. Rösch, „ORMOCER®s for Optical Interconnection Technology“, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 20, **2001**, 181–186.
- [48] T. S. Asche, „Experimentelle und Modellierungsuntersuchungen zu speziellen organisch-anorganischen Hybridsystemen“, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- [49] T. S. Asche, P. Behrens und A. M. Schneider, „Validation of the COMPASS force field for complex inorganic–organic hybrid polymers“, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 81, **2017**, 195–204.
- [50] W.-S. Kim, K.-S. Kim, Y.-J. Eo, K. B. Yoon und B.-S. Bae, „Synthesis of fluorinated hybrid material for UV embossing of a large core optical waveguide structure“, *J. Mater. Chem.* 15, **2005**, 465–469.
- [51] R. Buestrich und C. Roscher, *Organisch modifizierte, lagerstabile, UV-härtbare, NIR-durchlässige und in Schichtdicken von 1 bis 150  $\mu\text{m}$  fotostrukturierbare Kieselsäurepolykondensate, deren Herstellung und deren Verwendung*, Patent, DE 199 32 629 A1, **1999**.
- [52] K. Rose, „Photo-Crosslinked Polysiloxanes -Properties and Applications“, in: *Organosilicon Chem. II From Mol. to Mater.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, **1996**, Kap. 77, 649–653.
- [53] K.-H. Haas und K. Rose, „Hybrid Inorganic/Organic Polymers With Nanoscale Building Blocks: Precursors, Processing, Properties and Applications“, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5, **2003**, 47–52.

- [54] H. Wolter, W. Storch und H. Ott, „New Inorganic/Organic Copolymers (Ormocer®s) for Dental Applications“, *MRS Proc.* 346, **1994**, 143.
- [55] P. Albert, C. Gall, G. Löhden und B. Borup, *Ormocere, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung*, Patent, DE 100 16 324 A1, **2000**.
- [56] N. Moszner und U. Salz, „New developments of polymeric dental composites“, *Prog. Polym. Sci.* 26, **2001**, 535–576.
- [57] N. Moszner, A. Gianasmidis, S. Klapdohr, U. K. Fischer und V. Rheinberger, „Sol-gel materials: 2. Light-curing dental composites based on ormocers of cross-linking alkoxy silane methacrylates and further nano-components“, *Dent. Mater.* 24, **2008**, 851–856.
- [58] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab und K. Rose, „Functionalized coating materials based on inorganic-organic polymers“, *Thin Solid Films* 351, **1999**, 198–203.
- [59] J. Kron, S. Amberg-Schwab und G. Schottner, „Functional Coatings on Glass Using ORMOCER®-Systems“, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2, **1994**, 189–192.
- [60] J. Leprince, W. M. Palin, T. Mullier, J. Devaux, J. Vreven und G. Leloup, „Investigating filler morphology and mechanical properties of new low-shrinkage resin composite types.“ *J. Oral Rehabil.* 37, **2010**, 364–376.
- [61] A. Bacchi, V. P. Feitosa, A. S. Q. da Silva Fonseca, L. M. A. Cavalcante, N. Silikas und L. F. J. Schneider, „Shrinkage, stress, and modulus of dimethacrylate, ormocer, and silorane composites“, *J. Conserv. Dent.* 18, **2015**, 384–388.
- [62] J. Manhart, „Seitenzahnfüllung mit einem neuartigen Nanohybrid-ORMOCER-Füllungsmaterial“, *Dent. J. Austria* 1, **2016**, 68–71.
- [63] G. Schottner, K. Rose und U. Posset, „Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses – State of the Art, Current Developments and Perspectives“, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27, **2003**, 71–79.
- [64] M. Malinauskas, M. Farsari, A. Piskarskas und S. Juodkazis, „Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances“, *Phys. Rep.* 533, **2013**, 1–31.
- [65] S. Fessel, „Zur Zweiphotonenpolymerisation von ORMOCER®en: Modellierung und strukturelle Untersuchungen“, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- [66] R. K. Iler, *The colloid chemistry of silica and silicates*, Ithaca, NY: Cornell University Press, **1955**.

- [67] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., **1979**.
- [68] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn, „Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range“, *J. Colloid Interface Sci.* 26, **1968**, 62–69.
- [69] E. Pope und J. Mackenzie, „Sol-gel processing of silica II: The role of the catalyst“, *J. Non. Cryst. Solids* 87, **1986**, 185–198.
- [70] C. Brinker, „Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure“, *J. Non. Cryst. Solids* 100, **1988**, 31–50.
- [71] F. D. Osterholtz und E. R. Pohl, „Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review“, *J. Adhes. Sci. Technol.* 6, **1992**, 127–149.
- [72] K. J. Schafer, J. M. Hales, M. Balu, K. D. Belfield, E. W. Van Stryland und D. J. Hagan, „Two-photon absorption cross-sections of common photoinitiators“, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 162, **2004**, 497–502.
- [73] S. M. Kuebler, K. L. Braun, W. Zhou, J. K. Cammack, T. Yu, C. K. Ober, S. R. Marder und J. W. Perry, „Design and application of high sensitivity two-photon initiators for three-dimensional microfabrication“, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 158, **2003**, 163–170.
- [74] W.-S. Kim, R. Houbertz, T.-H. Lee und B.-S. Bae, „Effect of photoinitiator on photopolymerization of inorganic-organic hybrid polymers (ORMOCER®)“, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42, **2004**, 1979–1986.
- [75] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, NY: Cornell University Press, **1953**.
- [76] R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, L. Fröhlich und W.-S. Kim, „Impact of photoinitiators on the photopolymerization and the optical properties of inorganic-organic hybrid polymers“, *Appl. Phys. Lett.* 84, **2004**, 1105–1107.
- [77] S. Lilienthal, „Metall-organische Gerüstverbindungen: Simulation von Strukturen und Adsorptionseigenschaften mittels Monte Carlo- und Moleküldynamikmethoden“, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2015**.
- [78] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, hrsg. von C. Elschenbroich, F. Hensel und H. Hopf, 2. Aufl., Stuttgart: Teubner Studienbücher Chemie, **1997**.

- [79] A. R. Leach, *Molecular Modelling: principles and applications*, 2., Harlow, England: Prentice Hall, **2001**.
- [80] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2. Aufl., Cambridge: University Press, **2004**.
- [81] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 7. Aufl., Upper Saddle River: Pearson Education International, **2013**, 634–648.
- [82] P. M. Morse, „Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels“, *Phys. Rev.* 34, **1929**, 57–64.
- [83] G. Mie, „Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper“, *Ann. Phys.* 316, **1903**, 657–697.
- [84] J. R. Maple, M.-J. Hwang, T. P. Stockfisch, U. Dinur, M. Waldman, C. S. Ewig und A. T. Hagler, „Derivation of Class II Force Fields. I. Methodology and Quantum Force Field for the Alkyl Functional Group and Alkane Molecules“, *J. Comput. Chem.* 15, **1994**, 162–182.
- [85] M.-J. Hwang, T. P. Stockfisch und A. T. Hagler, „Derivation of Class II Force Fields. 2. Derivation and Characterization of a Class II Force Field, CFF93, for the Alkyl Functional Group and Alkane Molecules“, *J. Am. Chem. Soc.* 116, **1994**, 2515–2525.
- [86] J. R. Maple, M.-J. Hwang, T. P. Stockfisch und A. T. Hagler, „Derivation of Class II Force Fields. III. Characterization of a Quantum Force Field for Alkanes“, *Isr. J. Chem.* 34, **1994**, 195–231.
- [87] A. K. Rappé und W. A. Goddard, „Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations“, *J. Phys. Chem.* 95, **1991**, 3358–3363.
- [88] H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R. L. C. Akkermans, S. H. Robertson, N. A. Spenley, S. Miller und S. M. Todd, „COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases“, *J. Mol. Model.* 22, **2016**, 47.
- [89] C. Wu und W. Xu, „Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin“, *Polymer* 47, **2006**, 6004–6009.
- [90] C. Jang, T. E. Lacy, S. R. Gwaltney, H. Toghiani und C. U. Pittman, „Relative Reactivity Volume Criterion for Cross-Linking: Application to Vinyl Ester Resin Molecular Dynamics Simulations“, *Macromolecules* 45, **2012**, 4876–4885.
- [91] A. Shokuhfar und B. Arab, „The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: molecular dynamics simulation.“ *J. Mol. Model.* 19, **2013**, 3719–3731.



- [92] D. Xin und Q. Han, „Study on thermomechanical properties of cross-linked epoxy resin“, *Mol. Simul.* 41, **2015**, 1081–1085.
- [93] D. R. Xin und Q. Han, „Molecular dynamics study on the tensile deformation of cross-linking epoxy resin“, *J. Mol. Model.* 21, **2015**, 5.
- [94] Z. Wang, Q. Lv, S. Chen, C. Li, S. Sun und S. Hu, „Glass transition investigations on highly crosslinked epoxy resins by molecular dynamics simulations“, *Mol. Simul.* 41, **2015**, 1515–1527.
- [95] M. Ionita, „Multiscale molecular modeling of SWCNTs/epoxy resin composites mechanical behaviour“, *Compos. Part B Eng.* 43, **2012**, 3491–3496.
- [96] S.-C. Shiu und J.-L. Tsai, „Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites“, *Compos. Part B Eng.* 56, **2014**, 691–697.
- [97] R. K. Bharadwaj, R. J. Berry und B. L. Farmer, „Molecular dynamics simulation study of norbornene–POSS polymers“, *Polymer* 41, **2000**, 7209–7221.
- [98] X. Song, Y. Sun, X. Wu und F. Zeng, „Molecular dynamics simulation of a novel kind of polymer composite incorporated with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)“, *Comput. Mater. Sci.* 50, **2011**, 3282–3289.
- [99] K. B. Wiberg, „A Scheme for Strain Energy Minimization. Application to the Cycloalkanes“, *J. Am. Chem. Soc.* 87, **1965**, 1070–1078.
- [100] M. Bixon und S. Lifson, „Potential Functions and Conformations in Cycloalkanes“, *Tetrahedron* 23, **1967**, 769–784.
- [101] M. R. Hestenes und E. Stiefel, „Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems“, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)* 49, **1952**, 409–436.
- [102] R. Fletcher und C. M. Reeves, „Function minimization by conjugate gradients“, *Comput. J.* 7, **1964**, 149–154.
- [103] E. Polak und G. Ribiere, „Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées“, *Rev. française d’informatique Rech. opérationnelle, Série rouge* 3, **1969**, 35–43.
- [104] C. G. Broyden, „The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations“, *IMA J. Appl. Math.* 6, **1970**, 76–90.
- [105] R. Fletcher, „A new approach to variable metric algorithms“, *Comput. J.* 13, **1970**, 317–322.
- [106] D. Goldfarb, „A Family of Variable-Metric Methods Derived by Variational Means“, *Math. Comput.* 24, **1970**, 23–26.

- [107] D. F. Shanno, „Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization“, *Math. Comput.* 24, **1970**, 647–656.
- [108] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, „Equation of State Calculations by Fast Computing Machines“, *J. Chem. Phys.* 21, **1953**, 1087–1092.
- [109] L. Verlet, „Computer ‘Experiments’ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules“, *Phys. Rev.* 159, **1967**, 98–103.
- [110] E. Hairer, C. Lubich und G. Wanner, „Geometric numerical integration illustrated by the Störmer-Verlet method“, *Acta Numer.* 12, **2003**, 399–450.
- [111] P. H. Hünenberger, „Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations“, *Adv. Polym. Sci.* 173, **2005**, 105–149.
- [112] N. Grønbech-Jensen und O. Farago, „A simple and effective Verlet-type algorithm for simulating Langevin dynamics“, *Mol. Phys.* 111, **2013**, 983–991.
- [113] S. Nosé, „A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods“, *J. Chem. Phys.* 81, **1984**, 511–519.
- [114] S. Nosé, „A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble“, *Mol. Phys.* 52, **1984**, 255–268.
- [115] W. G. Hoover, „Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions“, *Phys. Rev. A* 31, **1985**, 1695–1697.
- [116] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola und J. R. Haak, „Molecular dynamics with coupling to an external bath“, *J. Chem. Phys.* 81, **1984**, 3684–3690.
- [117] D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich und D. Paul, „Molecular simulation of small molecule diffusion and solution in dense amorphous polysiloxanes and polyimides“, *Comput. Theor. Polym. Sci.* 10, **2000**, 419–436.
- [118] C. B. Hurd, „Studies on Siloxanes. I. The Specific Volume and Viscosity in Relation to Temperature and Constitution“, *J. Am. Chem. Soc.* 68, **1946**, 364–370.
- [119] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, 5. Aufl., Hannover: Vincentz Network GmbH & Co. KG, **2016**.
- [120] T. Chen, B. Smit und A. T. Bell, „Are pressure fluctuation-based equilibrium methods really worse than nonequilibrium methods for calculating viscosities?“, *J. Chem. Phys.* 131, **2009**, 246101.

- [121] F. Müller-Plathe, „Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids“, *Phys. Rev. E* 59, **1999**, 4894–4898.
- [122] BIOVIA, *Materials Studio 2017 R2 Documentation*, San Diego; CA, **2017**.
- [123] M. S. Green, „Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids“, *J. Chem. Phys.* 22, **1954**, 398–413.
- [124] R. Kubo, „Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems“, *J. Phys. Soc. Japan* 12, **1957**, 570–586.
- [125] D. Nevins und F. J. Spera, „Accurate computation of shear viscosity from equilibrium molecular dynamics simulations“, *Mol. Simul.* 33, **2007**, 1261–1266.
- [126] B. Hess, „Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations“, *J. Chem. Phys.* 116, **2002**, 209.
- [127] D. J. Evans und G. P. Morriss, „Nonlinear-response theory for steady planar Couette flow“, *Phys. Rev. A* 30, **1984**, 1528–1530.
- [128] C. M. Tenney und E. J. Maginn, „Limitations and recommendations for the calculation of shear viscosity using reverse nonequilibrium molecular dynamics“, *J. Chem. Phys.* 132, **2010**, 014103.
- [129] B. J. Alder und T. E. Wainwright, „Studies in Molecular Dynamics. I. General Method“, *J. Chem. Phys.* 31, **1959**, 459–466.
- [130] R. N. Porter und M. Karplus, „Potential Energy Surface for H<sub>3</sub>“, *J. Chem. Phys.* 40, **1964**, 1105–1115.
- [131] M. Karplus, R. N. Porter und R. D. Sharma, „Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H<sub>2</sub>)“, *J. Chem. Phys.* 43, **1965**, 3259–3287.
- [132] W. G. Penney, „The Electronic Structure of Some Polyenes and Aromatic Molecules. III. Bonds of Fractional Order by the Pair Method“, *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 158, **1937**, 306–324.
- [133] L. Pauling, „Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals“, *J. Am. Chem. Soc.* 69, **1947**, 542–553.
- [134] G. C. Abell, „Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding“, *Phys. Rev. B* 31, **1985**, 6184–6196.

- [135] J. Tersoff, „New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon“, *Phys. Rev. Lett.* 56, **1986**, 632–635.
- [136] J. Tersoff, „New empirical approach for the structure and energy of covalent systems“, *Phys. Rev. B* 37, **1988**, 6991–7000.
- [137] J. Tersoff, „Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties“, *Phys. Rev. B* 38, **1988**, 9902–9905.
- [138] T.-R. Shan, B. D. Devine, T. W. Kemper, S. B. Sinnott und S. R. Phillpot, „Charge-optimized many-body potential for the hafnium/hafnium oxide system“, *Phys. Rev. B* 81, **2010**, 125328.
- [139] M. J. Noordhoek, T. Liang, Z. Lu, T.-R. Shan, S. B. Sinnott und S. R. Phillpot, „Charge-optimized many-body (COMB) potential for zirconium“, *J. Nucl. Mater.* 441, **2013**, 274–279.
- [140] D. W. Brenner, „Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films“, *Phys. Rev. B* 42, **1990**, 9458–9471.
- [141] D. W. Brenner, J. A. Harrison, C. T. White und R. J. Colton, „Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed Buckminsterfullerene“, *Thin Solid Films* 206, **1991**, 220–223.
- [142] D. W. Brenner, „Erratum: Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films“, *Phys. Rev. B* 46, **1992**, 1948.
- [143] S. J. Stuart, A. B. Tutein und J. A. Harrison, „A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions“, *J. Chem. Phys.* 112, **2000**, 6472–6486.
- [144] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant und W. A. Goddard, „ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons“, *J. Phys. Chem. A* 105, **2001**, 9396–9409.
- [145] A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu und W. A. Goddard, „ReaxFF<sub>SiO</sub> Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems“, *J. Phys. Chem. A* 107, **2003**, 3803–3811.
- [146] A. Strachan, A. C. T. van Duin, D. Chakraborty, S. Dasgupta und W. A. Goddard, „Shock Waves in High-Energy Materials: The Initial Chemical Events in Nitramine RDX“, *Phys. Rev. Lett.* 91, **2003**, 098301.

- [147] K. Chenoweth, S. Cheung, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard und E. M. Kober, „Simulations on the Thermal Decomposition of a Poly(dimethylsiloxane) Polymer Using the ReaxFF Reactive Force Field“, *J. Am. Chem. Soc.* 127, **2005**, 7192–7202.
- [148] T. P. Senftle, S. Hong, M. M. Islam, S. B. Kylasa, Y. Zheng, Y. K. Shin, C. Junkermeier, R. Engel-Herbert, M. J. Janik, H. M. Aktulga, T. Verstraelen, A. Grama und A. C. T. van Duin, „The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions“, *npj Comput. Mater.* 2, **2016**, 15011.
- [149] K. Chenoweth, A. C. T. van Duin und W. A. Goddard, „ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation“, *J. Phys. Chem. A* 112, **2008**, 1040–1053.
- [150] F. Castro-Marcano, A. M. Kamat, M. F. Russo, A. C. T. van Duin und J. P. Mathews, „Combustion of an Illinois No. 6 coal char simulated using an atomistic char representation and the ReaxFF reactive force field“, *Combust. Flame* 159, **2012**, 1272–1285.
- [151] A. Vasenkov, D. Newsome, O. Verners, M. F. Russo, R. Zaharieva und A. C. T. van Duin, „Reactive molecular dynamics study of Mo-based alloys under high-pressure, high-temperature conditions“, *J. Appl. Phys.* 112, **2012**, 013511.
- [152] D. A. Newsome, D. Sengupta, H. Foroutan, M. F. Russo und A. C. T. van Duin, „Oxidation of Silicon Carbide by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: A ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Study, Part I“, *J. Phys. Chem. C* 116, **2012**, 16111–16121.
- [153] D. A. Newsome, D. Sengupta und A. C. T. van Duin, „High-Temperature Oxidation of SiC-Based Composite: Rate Constant Calculation from ReaxFF MD Simulations, Part II“, *J. Phys. Chem. C* 117, **2013**, 5014–5027.
- [154] X. Lu, X. Wang, Q. Li, X. Huang, S. Han und G. Wang, „A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of polyimide“, *Polym. Degrad. Stab.* 114, **2015**, 72–80.
- [155] W. A. Goddard, K. Chenoweth, S. Pudar, A. C. T. van Duin und M.-J. Cheng, „Structures, Mechanisms, and Kinetics of Selective Ammoxidation and Oxidation of Propane over Multi-metal Oxide Catalysts“, *Top. Catal.* 50, **2008**, 2–18.

- [156] J. E. Mueller, A. C. T. van Duin und W. A. Goddard, „Application of the ReaxFF reactive force field to reactive dynamics of hydrocarbon chemisorption and decomposition“, *J. Phys. Chem. C* 114, **2010**, 5675–5685.
- [157] J. Budzien, A. P. Thompson und S. V. Zybin, „Reactive molecular dynamics simulations of shock through a single crystal of pentaerythritol tetranitrate“, *J. Phys. Chem. B* 113, **2009**, 13142–13151.
- [158] T.-R. Shan, R. R. Wixom, A. E. Mattsson und A. P. Thompson, „Atomistic Simulation of Orientation Dependence in Shock-Induced Initiation of Pentaerythritol Tetranitrate“, *J. Phys. Chem. B* 117, **2013**, 928–936.
- [159] J. C. Fogarty, H. M. Aktulga, A. Y. Grama, A. C. T. van Duin und S. A. Pandit, „A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface“, *J. Chem. Phys.* 132, **2010**, 174704.
- [160] D. Raymand, A. C. T. van Duin, D. Spångberg, W. A. Goddard und K. Hermansson, „Water adsorption on stepped ZnO surfaces from MD simulation“, *Surf. Sci.* 604, **2010**, 741–752.
- [161] B. P. Feuston und S. H. Garofalini, „Oligomerization in silica sols“, *J. Phys. Chem.* 94, **1990**, 5351–5356.
- [162] N. Z. Rao und L. D. Gelb, „Molecular Dynamics Simulations of the Polymerization of Aqueous Silicic Acid and Analysis of the Effects of Concentration on Silica Polymorph Distributions, Growth Mechanisms, and Reaction Kinetics“, *J. Phys. Chem. B* 108, **2004**, 12418–12428.
- [163] S. Bhattacharya und J. Kieffer, „Fractal dimensions of silica gels generated using reactive molecular dynamics simulations“, *J. Chem. Phys.* 122, **2005**, 094715.
- [164] S. Bhattacharya und J. Kieffer, „Molecular Dynamics Simulation Study of Growth Regimes during Polycondensation of Silicic Acid: from Silica Nanoparticles to Porous Gels“, *J. Phys. Chem. C* 112, **2008**, 1764–1771.
- [165] J. D. Deetz und R. Faller, „Reactive modeling of the initial stages of alkoxy silane polycondensation: effects of precursor molecule structure and solution composition“, *Soft Matter* 11, **2015**, 6780–6789.
- [166] J. D. Deetz und R. Faller, „Reactive Molecular Dynamics Simulations of Siliceous Solids Polycondensed from Tetra- and Trihydroxysilane“, *J. Non. Cryst. Solids* 429, **2015**, 183–189.

- [167] J. D. Deetz, Q. Ngo und R. Faller, „Reactive Molecular Dynamics Simulations of the Silanization of Silica Substrates by Methoxysilanes and Hydroxysilanes“, *Langmuir* 32, **2016**, 7045–7055.
- [168] K. L. Joshi, S. Raman und A. C. T. van Duin, „Connectivity-based parallel replica dynamics for chemically reactive systems: From femtoseconds to microseconds“, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, **2013**, 3792–3797.
- [169] A. F. Voter, „Parallel replica method for dynamics of infrequent events“, *Phys. Rev. B* 57, **1998**, R13985–R13988.
- [170] O. Kum, B. M. Dickson, S. J. Stuart, B. P. Uberuaga und A. F. Voter, „Parallel replica dynamics with a heterogeneous distribution of barriers: Application to *n*-hexadecane pyrolysis“, *J. Chem. Phys.* 121, **2004**, 9808–9819.
- [171] S. J. Stuart, Y. Li, O. Kum, J. W. Mintmire und A. F. Voter, „Reactive Bond-Order Simulations Using Both Spatial and Temporal Approaches to Parallelism“, *Struct. Chem.* 15, **2004**, 479–486.
- [172] T. Cheng, A. Jaramillo-Botero, W. A. Goddard und H. Sun, „Adaptive accelerated ReaxFF reactive dynamics with validation from simulating hydrogen combustion“, *J. Am. Chem. Soc.* 136, **2014**, 9434–9442.
- [173] W. J. Mortier, S. K. Ghosh und S. Shankar, „Electronegativity Equalization Method for the Calculation of Atomic Charges in Molecules“, *J. Am. Chem. Soc.* 108, **1986**, 4315–4320.
- [174] G. O. A. Janssens, B. G. Baekelandt, H. Toufar, W. J. Mortier und R. A. Schoonheydt, „Comparison of Cluster and Infinite Crystal Calculations on Zeolites with the Electronegativity Equalization Method (EEM)“, *J. Phys. Chem.* 99, **1995**, 3251–3258.
- [175] T. S. Asche, M. Duderstaedt, P. Behrens und A. M. Schneider, „Atomistic Simulation of Sol–Gel-Derived Hybrid Materials“, in: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, hrsg. von L. Klein, M. Aparicio und A. Jitianu, Cham: Springer International Publishing, **2016**, 1–34.
- [176] S. W. Watt, J. A. Chisholm, W. Jones und S. Motherwell, „A molecular dynamics simulation of the melting points and glass transition temperatures of myo- and neo-inositol.“ *J. Chem. Phys.* 121, **2004**, 9565–9573.
- [177] M. Parrinello und A. Rahman, „Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study“, *Phys. Rev. Lett.* 45, **1980**, 1196–1199.

- [178] M. Parrinello und A. Rahman, „Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method“, *J. Appl. Phys.* 52, **1981**, 7182–7190.
- [179] P. R. Dvornic, J. D. Jovanovic und M. N. Govedarica, „On the Critical Molecular Chain Length of Polydimethylsiloxane“, *J. Appl. Polym. Sci.* 49, **1993**, 1497–1507.
- [180] S. Plimpton, „Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics“, *J. Comput. Phys.* 117, **1995**, 1–19.
- [181] H. M. Aktulga, J. C. Fogarty, S. A. Pandit und A. Y. Grama, „Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques“, *Parallel Comput.* 38, **2012**, 245–259.
- [182] N. Grønbech-Jensen, N. R. Hayre und O. Farago, „Application of the G-JF discrete-time thermostat for fast and accurate molecular simulations“, *Comput. Phys. Commun.* 185, **2014**, 524–527.
- [183] E. Arad, O. Farago und N. Grønbech-Jensen, „The G-JF Thermostat for Accurate Configurational Sampling in Soft-Matter Simulations“, *Isr. J. Chem.* 56, **2016**, 629–635.
- [184] H. Jiang, Z. Zheng und X. Wang, „Kinetic study of methyltriethoxysilane (MTES) hydrolysis by FTIR spectroscopy under different temperatures and solvents“, *Vib. Spectrosc.* 46, **2008**, 1–7.
- [185] H. C. Andersen, „Rattle: A ‘Velocity’ Version of the Shake Algorithm for Molecular Dynamics Calculations“, *J. Comput. Phys.* 52, **1983**, 24–34.
- [186] S. Altmann und J. Pfeiffer, „The Hydrolysis/Condensation Behaviour of Methacryloyloxyalkylfunctional Alkoxysilanes: Structure-Reactivity Relations“, *Monatsh. Chem.* 134, **2003**, 1081–1092.
- [187] Sandia National Laboratories, *LAMMPS user-reat/c Package Source Code*, Albuquerque, NM, **2015**.
- [188] A. Simperler, A. Kornherr, R. Chopra, P. A. Bonnet, W. Jones, W. D. S. Motherwell und G. Zifferer, „Glass Transition Temperature of Glucose, Sucrose, and Trehalose: An Experimental and in Silico Study“, *J. Phys. Chem. B* 110, **2006**, 19678–19684.
- [189] B. Koo, Y. Liu, J. Zou, A. Chattopadhyay und L. L. Dai, „Study of glass transition temperature ( $T_g$ ) of novel stress-sensitive composites using molecular dynamic simulation“, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 22, **2014**, 065018.



- [190] T. A. Halgren, „Merck Molecular Force Field. III. Molecular Geometries and Vibrational Frequencies for MMFF94“, *J. Comput. Chem.* 17, **1996**, 553–586.
- [191] K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov und A. D. Mackerell, „CHARMM General Force Field: A Force Field for Drug-Like Molecules Compatible with the CHARMM All-Atom Additive Biological Force Fields“, *J. Comput. Chem.* 31, **2009**, 671–690.
- [192] P. R. Dvornic, „Thermal Properties of Polysiloxanes“, in: *Silicon-Containing Polymers*, hrsg. von R. G. Jones, W. Ando und J. Chojnowski, Dordrecht: Springer Science+Business Media, B.V., **2000**, Kap. 7, 185–212.
- [193] F. Müller-Plathe, „A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity“, *J. Chem. Phys.* 106, **1997**, 6082–6085.
- [194] M. Duderstaedt, „Kraftfeld-Modellierung von Kompositen für den Zahnersatz mit isotropen und anisotropen Nanofüllstoffen“, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2017**.
- [195] G. S. Larsen, P. Lin, K. E. Hart und C. M. Colina, „Molecular Simulations of PIM-1-like Polymers of Intrinsic Microporosity“, *Macromolecules* 44, **2011**, 6944–6951.
- [196] L. J. Abbott, K. E. Hart und C. M. Colina, „Polymatic: A generalized simulated polymerization algorithm for amorphous polymers“, *Theor. Chem. Acc.* 132, **2013**, 1334.
- [197] F. Landgraf, „Spektroskopische Untersuchung zur UV-induzierten Vernetzung von Hybridpolymeren“, Diplomarbeit, Hochschule Regensburg, **2010**.
- [198] S. Fessel, „Strukturelle Modellierung an organisch-anorganischen Hybridsystemen“, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, **2009**.
- [199] T. S. Asche, „Modellierung von ORMOCER®-27“, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, **2011**.
- [200] S. Okumoto, N. Fujita und S. Yamabe, „Theoretical Study of Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides“, *J. Phys. Chem. A* 102, **1998**, 3991–3998.
- [201] B. G. Zavin, T. V. Strelkova, S. I. Kovalenko, A. Y. Rabkina, G. F. Sablina und I. A. Ronova, „<sup>29</sup>Si NMR spectroscopic study of the molecular microstructure of polydimethyl (diphenyl) siloxane copolymers“, *J. Appl. Spectrosc.* 58, **1993**, 399–404.

- [202] B. R. Harkness, M. Tachikawa und I. Mita, „Mesomorphic Behavior in Poly(diphenylsiloxane). 2. An Examination of Diphenylsiloxane Oligomers“, *Macromolecules* 28, **1995**, 8136–8141.
- [203] B. R. Harkness, M. Tachikawa, H. Yue und I. Mita, „Mesomorphic Behavior in Polydiphenylsiloxane. 3. An Examination of High Molecular Weight Polydiphenylsiloxane“, *Chem. Mater.* 10, **1998**, 1700–1705.
- [204] R. A. Assink und B. D. Kay, „Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics“, *J. Non. Cryst. Solids* 99, **1988**, 359–370.
- [205] S. E. Rankin, C. W. Macosko und A. V. McCormick, „Sol–Gel Polycondensation Kinetic Modeling: Methylethoxysilanes“, *AIChE J.* 44, **1998**, 1141–1156.
- [206] A. Ploom, D. Panov und A. Tuulmets, „Steric effects of alkyl substituents in silicon chemistry“, *Arkivoc* 2006, **2006**, 37–42.
- [207] A. Ploom und A. Tuulmets, „A novel insight into the inductive effect in silicon chemistry“, *J. Organomet. Chem.* 694, **2009**, 313–315.
- [208] M. Elanany, P. Selvam, T. Yokosuka, S. Takami, M. Kubo, A. Imamura und A. Miyamoto, „A Quantum Molecular Dynamics Simulation Study of the Initial Hydrolysis Step in Sol–Gel Process“, *J. Phys. Chem. B* 107, **2003**, 1518–1524.
- [209] I. S. Ignatyev, M. Montejo und J. J. L. González, „Theoretical study of the mechanisms of the hydrolysis and condensation reactions of silicon and titanium alkoxides: similarities and differences“, *Dalt. Trans.* 39, **2010**, 6967.
- [210] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner und G. Rayner-Canham, *Allgemeine und anorganische Chemie*, 1. Auflage, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, **2004**.
- [211] M. W. Colby, A. Osaka und J. D. Mackenzie, „Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides“, *J. Non. Cryst. Solids* 99, **1988**, 129–139.
- [212] X.-Q. Zhang, T. T. Trinh, R. A. van Santen und A. P. J. Jansen, „Mechanism of the Initial Stage of Silicate Oligomerization“, *J. Am. Chem. Soc.* 133, **2011**, 6613–6625.
- [213] J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda und P. E. Sánchez-Jiménez, „Dependence of the preexponential factor on temperature“, *J. Therm. Anal. Calorim.* 82, **2005**, 671–675.
- [214] R. A. Miron und K. A. Fichthorn, „Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method“, *J. Chem. Phys.* 119, **2003**, 6210–6216.

- [215] L. Fröhlich, S. Jacob, M. Popall und R. Houbertz, *Photochemisch und/oder thermisch strukturierbare Harze auf Silanbasis, einstufiges Verfahren zu deren Herstellung, dabei einsetzbare Ausgangsverbindungen und Herstellungsverfahren für diese*, Patent, DE 101 48 894 A1, **2001**.
- [216] L. Fröhlich, S. Jacob, M. Popall und R. Houbertz, *Silane-based Resins That Can Be Photochemically And/or Thermally Structured, Single-step Method for Their Production, Parent Compounds and Production Methods That Can Be Used for Said Resins*, Patent, US 2008/0194856 A1, **2008**.
- [217] M. Kosmulski, „pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach“, *J. Colloid Interface Sci.* 337, **2009**, 439–448.



# 7 Anhang

## 7.1 Ergänzende Formeln

### Drucktensor

Der Drucktensor  $P$  setzt sich bei einem Volumen  $V$  wie folgt zusammen:

$$P = \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^T + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i^T \right] \quad (7.1)$$

dabei gilt

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^T = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N m_i v_{ix} v_{ix} & \sum_{i=1}^N m_i v_{ix} v_{iy} & \sum_{i=1}^N m_i v_{ix} v_{iz} \\ \sum_{i=1}^N m_i v_{iy} v_{ix} & \sum_{i=1}^N m_i v_{iy} v_{iy} & \sum_{i=1}^N m_i v_{iy} v_{iz} \\ \sum_{i=1}^N m_i v_{iz} v_{ix} & \sum_{i=1}^N m_i v_{iz} v_{iy} & \sum_{i=1}^N m_i v_{iz} v_{iz} \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

und entsprechend

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i^T = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N r_{ix} f_{ix} & \sum_{i=1}^N r_{ix} f_{iy} & \sum_{i=1}^N r_{ix} f_{iz} \\ \sum_{i=1}^N r_{iy} f_{ix} & \sum_{i=1}^N r_{iy} f_{iy} & \sum_{i=1}^N r_{iy} f_{iz} \\ \sum_{i=1}^N r_{iz} f_{ix} & \sum_{i=1}^N r_{iz} f_{iy} & \sum_{i=1}^N r_{iz} f_{iz} \end{bmatrix} \quad (7.3)$$

für ein Atom  $i$  der Masse  $m_i$ , mit der  $x$ -Koordinate  $r_{ix}$ , der Geschwindigkeit in  $x$ -Richtung  $v_{ix}$ , auf das in  $x$ -Richtung die Kraft  $f_{ix}$  wirkt.

### ReaxFF

Die „Taper-Funktion“, die bei der Berechnung von van der Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen genutzt wird, ist gemäß Gleichung 7.4 definiert. Die cut-off-Distanz  $R_{\text{cut}}$  ist für das verwendete Kraftfeld auf 1 nm festgelegt und kann nicht ohne Reparametrisierung des Kraftfeldes geändert werden.

$$tap = a_7 \cdot r_{ij}^7 + a_6 \cdot r_{ij}^6 + a_5 \cdot r_{ij}^5 + a_4 \cdot r_{ij}^4 + a_3 \cdot r_{ij}^3 + a_2 \cdot r_{ij}^2 + a_1 \cdot r_{ij} + a_0 \quad (7.4)$$

$$a_7 = +20/R_{\text{cut}}^7$$

$$a_6 = -70/R_{\text{cut}}^6$$

$$a_5 = +84/R_{\text{cut}}^5$$

$$a_4 = -35/R_{\text{cut}}^4$$

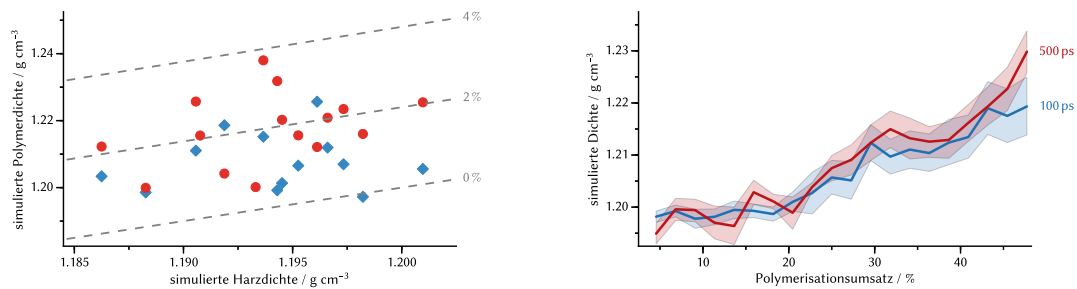
$$a_3 = 0$$

$$a_2 = 0$$

$$a_1 = 0$$

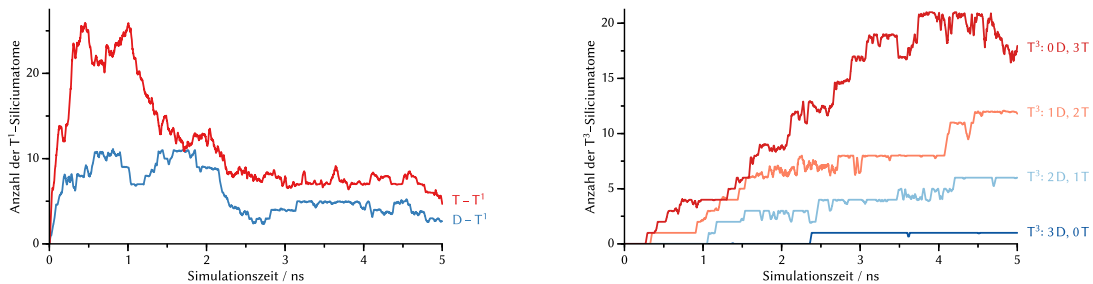
$$a_0 = 1$$

## 7.2 Abbildungen zur Auswertung klassischer Simulationen

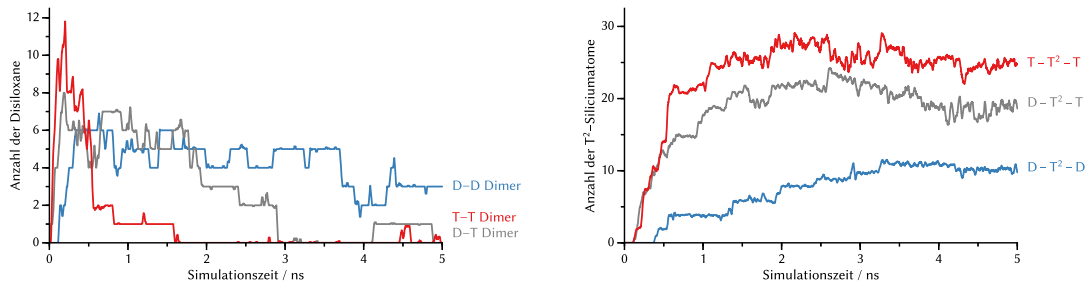


**Abbildung 7.1** Übersicht über die erreichten Schumpfungen nach der Polymerisation von ORMOCER®-27sc *constant content* Harzmodellen mittels dynamischer Polymerisation mit einer Suchzeit von 100 ps (blau) oder 500 ps (rot). Die grauen Linien bedeuten eine erreichte Schumpfung von 0 %, 2 % oder 4 % (*links*). Die Dichte steigt während der Polymerisation unabhängig von der gewählten Suchzeit an.  $N = 13$ ,  $ci = 0.68$  (*rechts*).

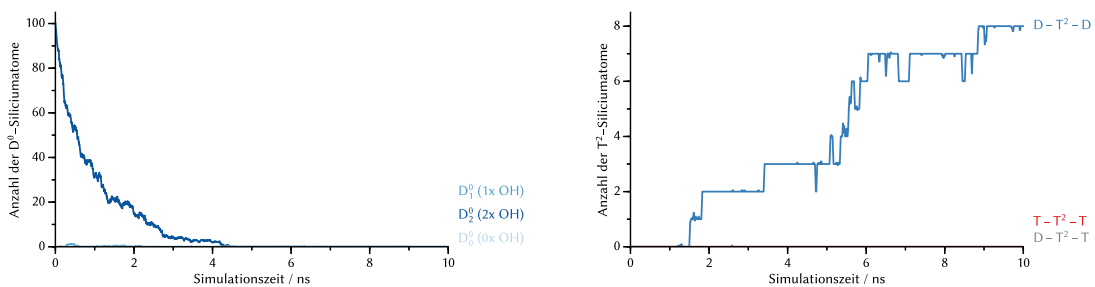
## 7.3 Abbildungen zur Auswertung reaktiver Simulationen



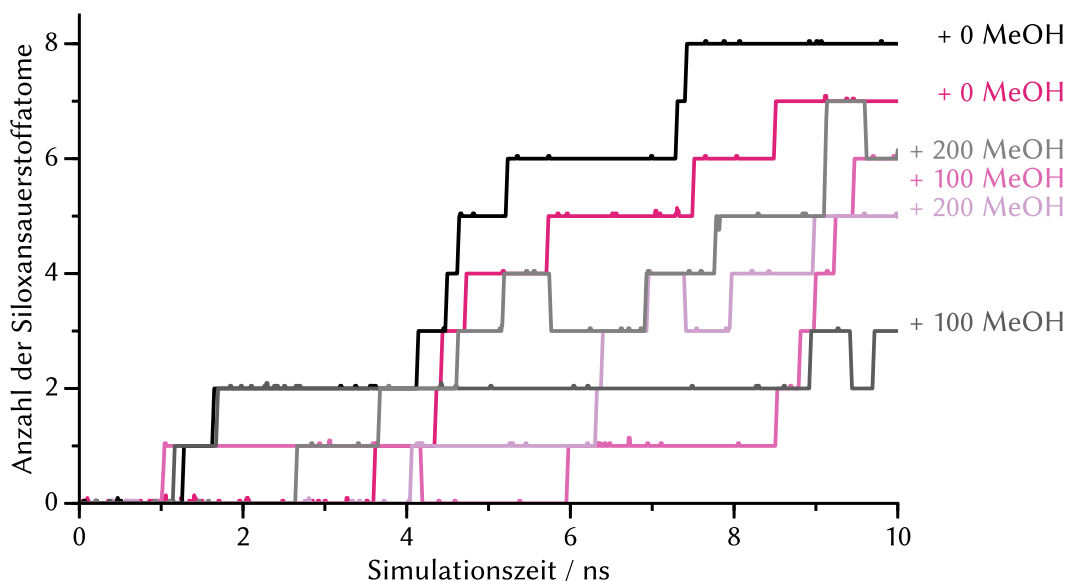
**Abbildung 7.2** Weitere T-Typen Analysen zu Simulationen von ORMOCER®-27sc mit inversen funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Links: T¹, Rechts: T³. Abbildungen im Text: Abbildung 4.40, S. 140.



**Abbildung 7.3** Analysen zu Simulationen von ORMOCER®-27sc mit Silanolen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Links: Disiloxan-Spezies, Rechts: T²-Spezies.

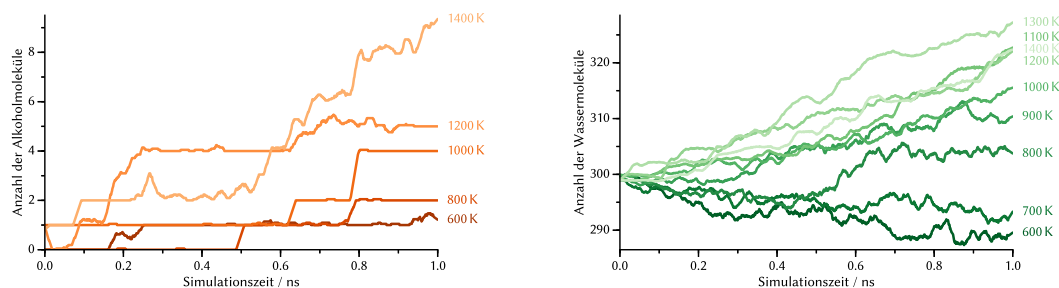


**Abbildung 7.4** Analysen zu Simulationen von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Links: D⁰-Spezies, tiefgestellte Zahlen geben die Anzahl der Hydroxygruppen am Siliciumatom an; Rechts: T²-Spezies.



**Abbildung 7.5** Anzahl der Siloxansauerstoffatome in den Kondensationsreaktionen von ORMOCER®-Dim01 bei Zugabe von 0, 100 oder 200 Methanolköle für Simulationen mit 100 (pink, Alkoxysilanprecursor:Wasser 1:1) oder 200 (schwarz, 1:2) Wassermolekülen in der Ausgangsstruktur.

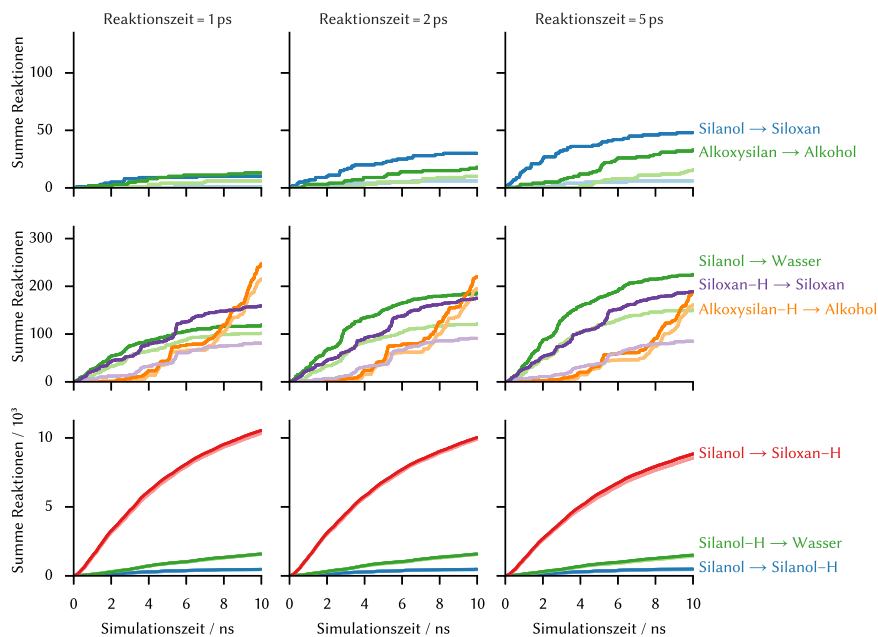
## 7.4 Abbildungen zur kinetischen Auswertung reaktiver Simulationen



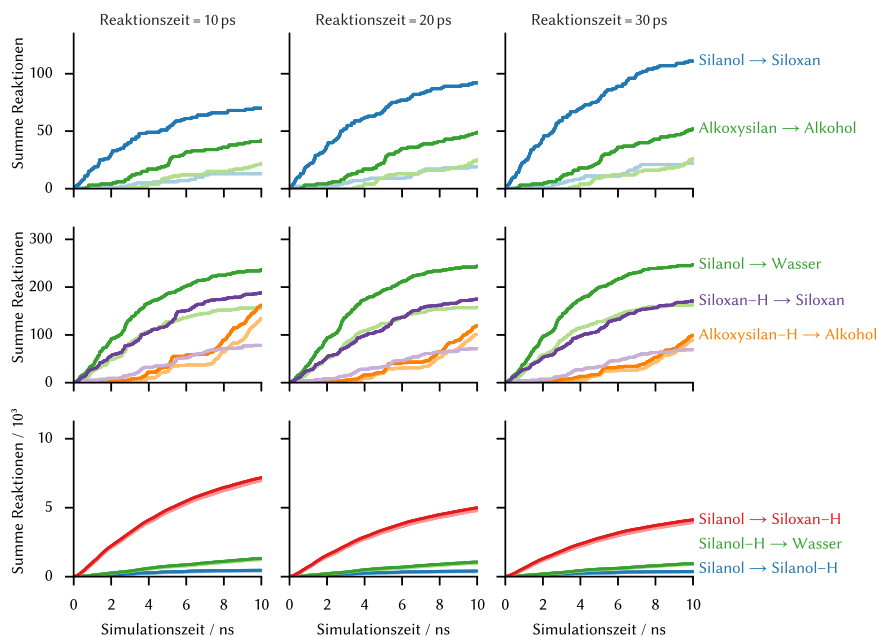
**Abbildung 7.15** Anzahl der Alkohol- (links) und Wassermoleküle (rechts) in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei unterschiedlichen Temperaturen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind für die Alkoholmoleküle nur die Simulationen bei 600 K, 800 K, 1000 K, 1200 K und 1400 K gezeigt.



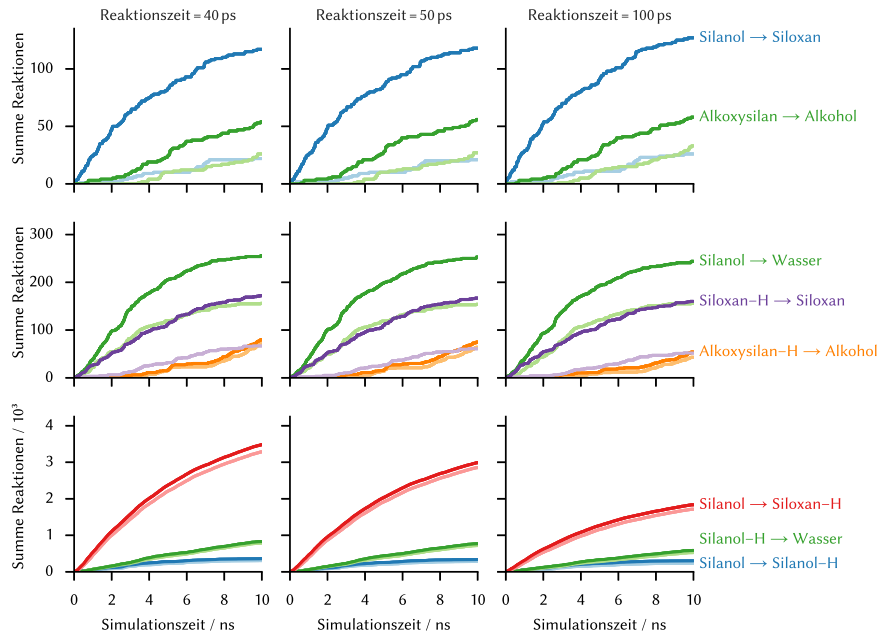
## 7.4 Abbildungen zur kinetischen Auswertung reaktiver Simulationen



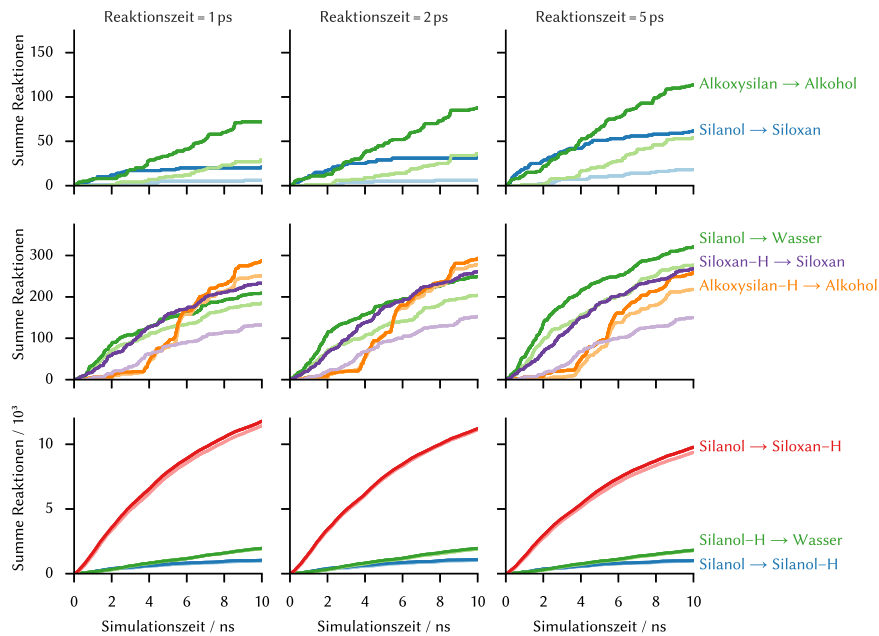
**Abbildung 7.6** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 1 ps, 2 ps und 5 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.91, S. 198.



**Abbildung 7.7** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 10 ps, 20 ps und 30 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.91, S. 198.

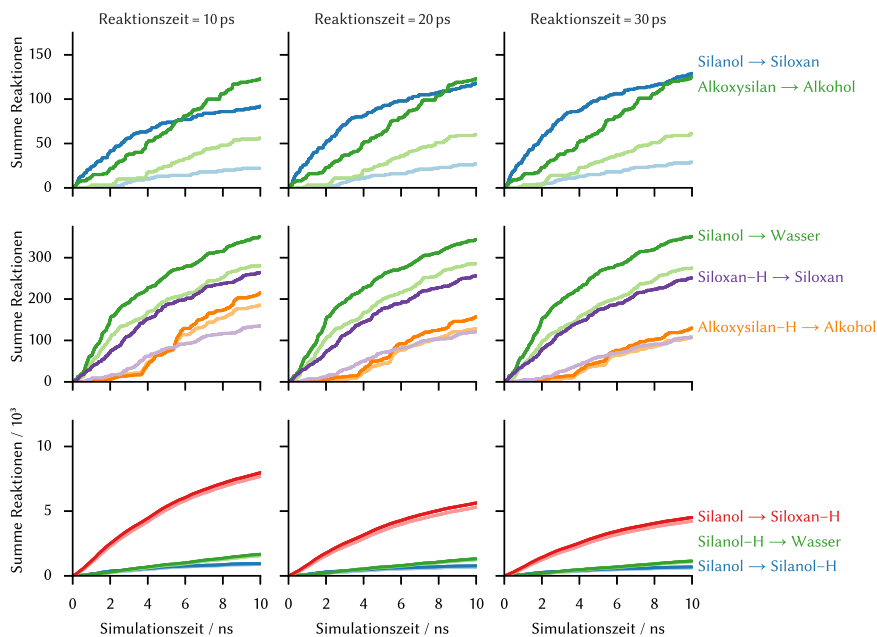


**Abbildung 7.8** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 40 ps, 50 ps und 100 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.91, S. 198.

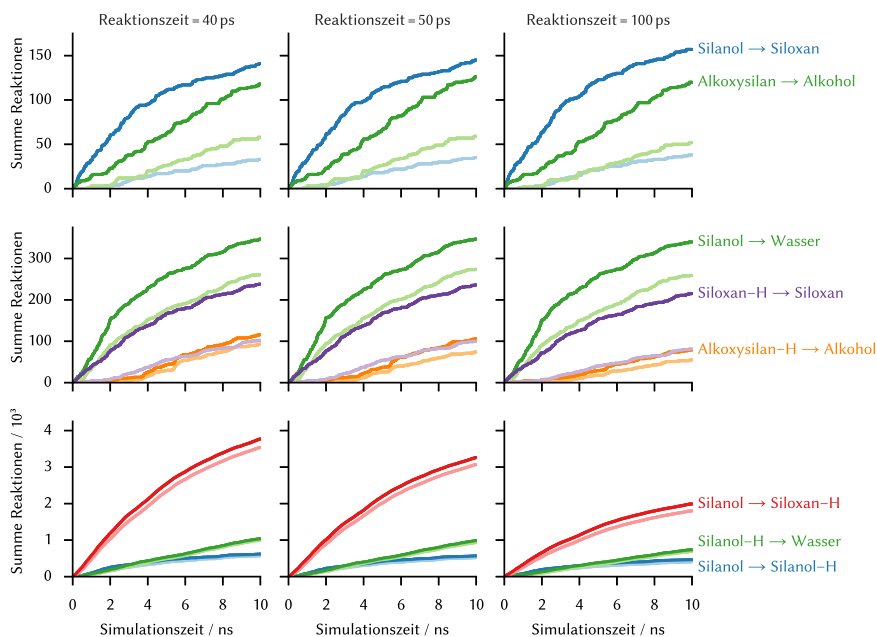


**Abbildung 7.9** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 1 ps, 2 ps und 5 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.94, S. 204.

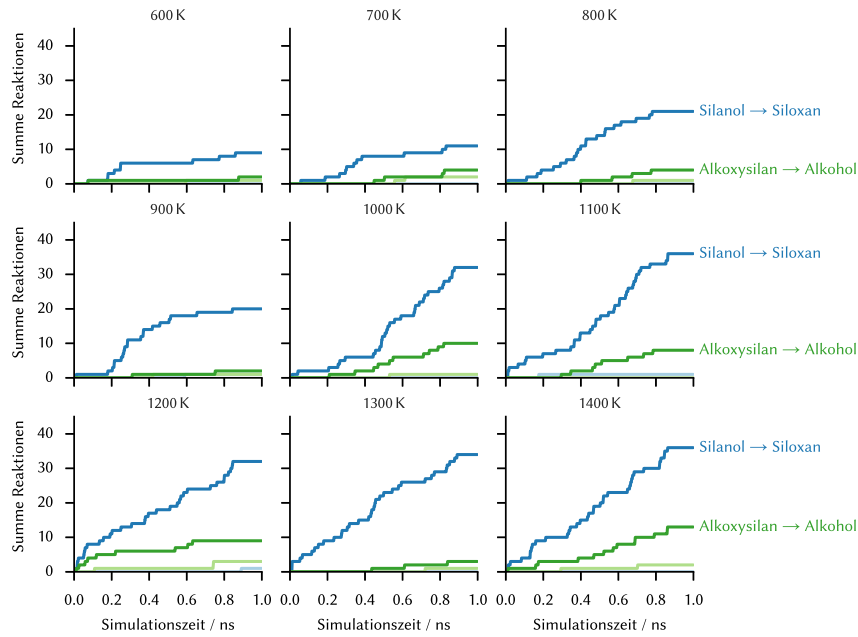
## 7.4 Abbildungen zur kinetischen Auswertung reaktiver Simulationen



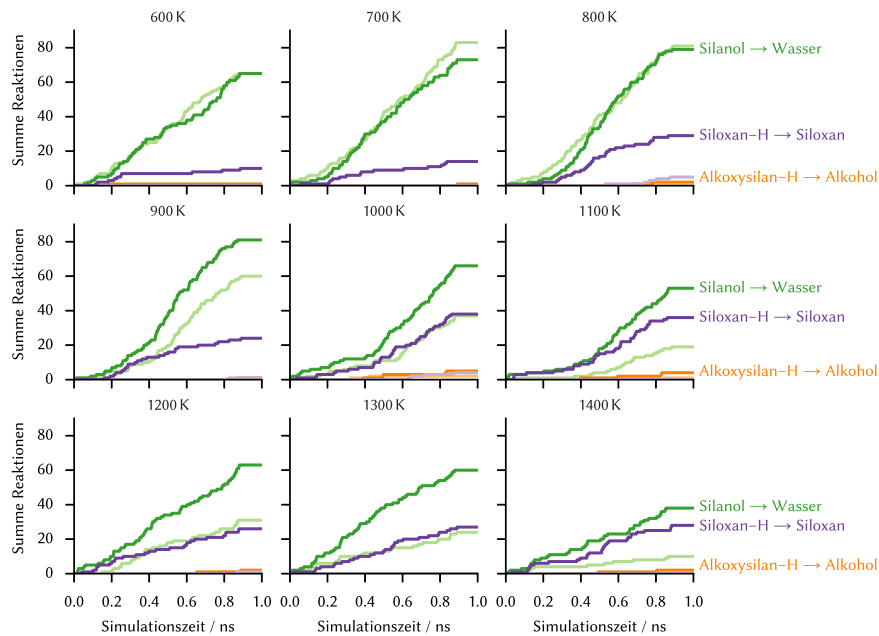
**Abbildung 7.10** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 10 ps, 20 ps und 30 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.94, S. 204.



**Abbildung 7.11** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 40 ps, 50 ps und 100 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.94, S. 204.

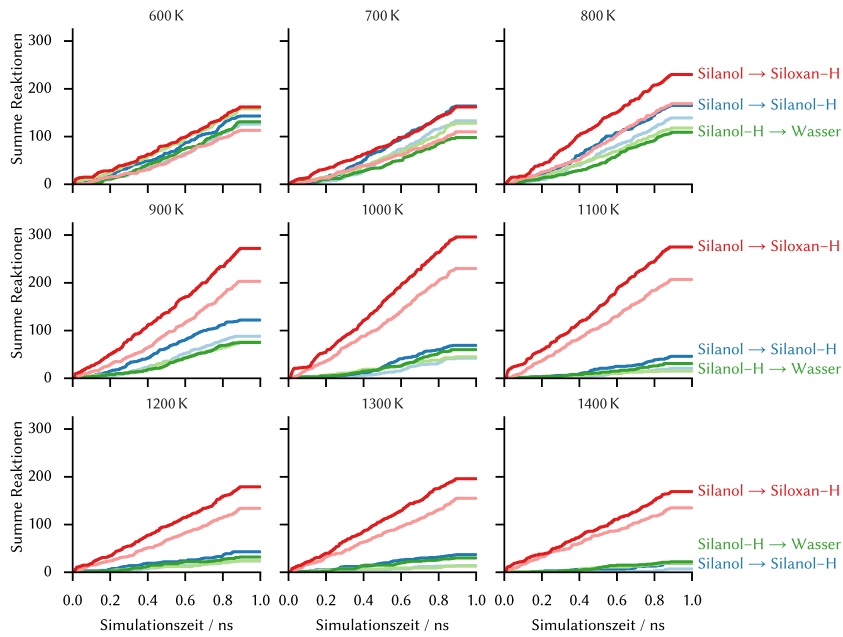


**Abbildung 7.12** Analyse der Reaktionen Silanol zu Siloxan (blau) und Alkoxyasilan zu Alkohol (grün) bei unterschiedlichen Temperaturen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Reaktionszeit = 100 ps,  $ES = PS = 10$  ps.

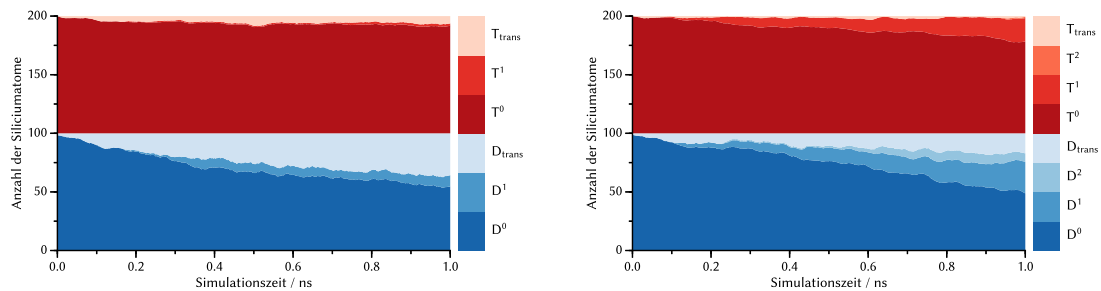


**Abbildung 7.13** Analyse der Reaktionen Silanol zu Wasser, Siloxan-H zu Siloxan und Alkoxyasilan-H zu Alkohol bei unterschiedlichen Temperaturen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Reaktionszeit = 100 ps,  $ES = PS = 10$  ps.

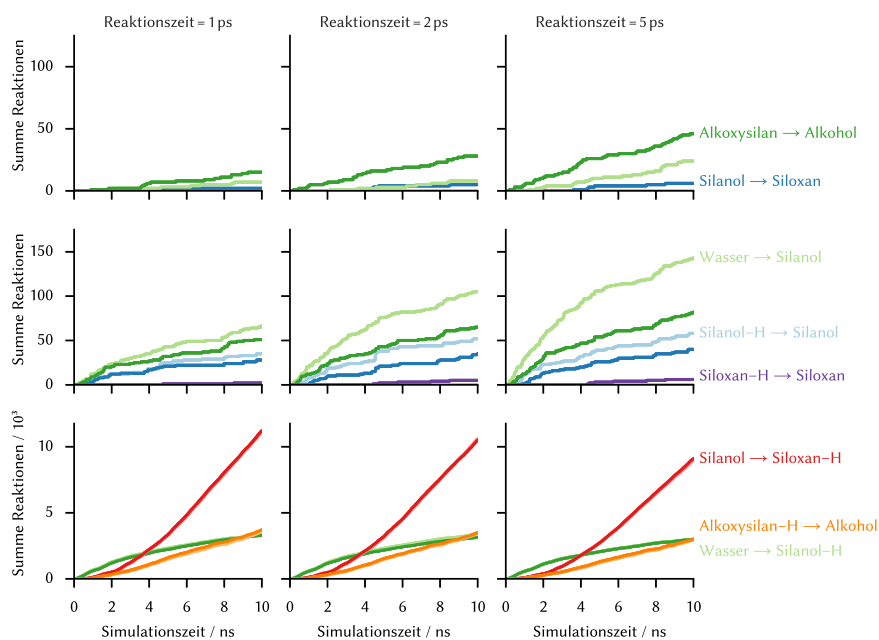
## 7.4 Abbildungen zur kinetischen Auswertung reaktiver Simulationen



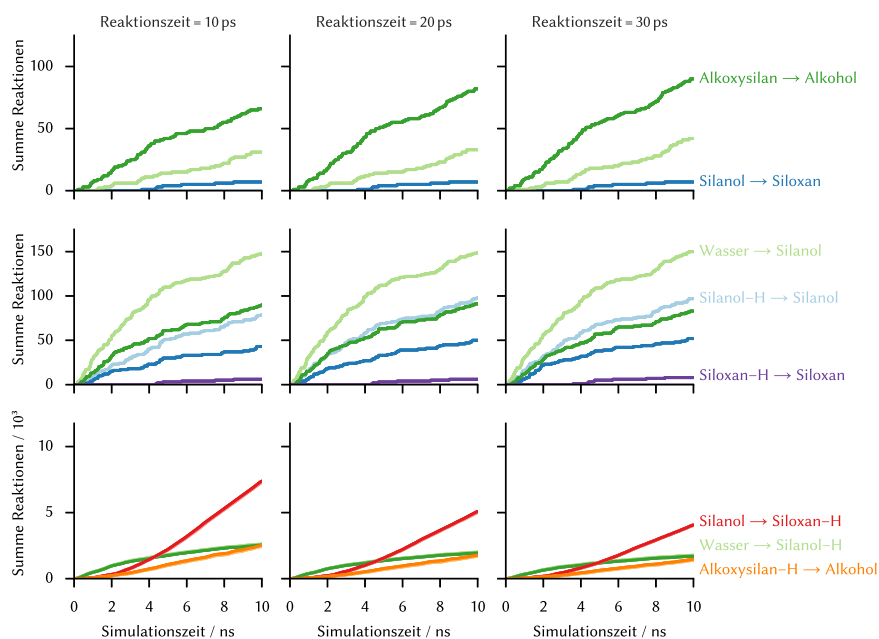
**Abbildung 7.14** Analyse der Reaktionen Silanol zu Siloxan-H, Silanol zu Silanol-H und Silanol-H zu Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen in der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Reaktionszeit = 100 ps,  $ES = PS = 10$  ps.



**Abbildung 7.16** Analyse der Siliciumtypen in der Polykondensation von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle) bei 600 K (links) und 1400 K (rechts).

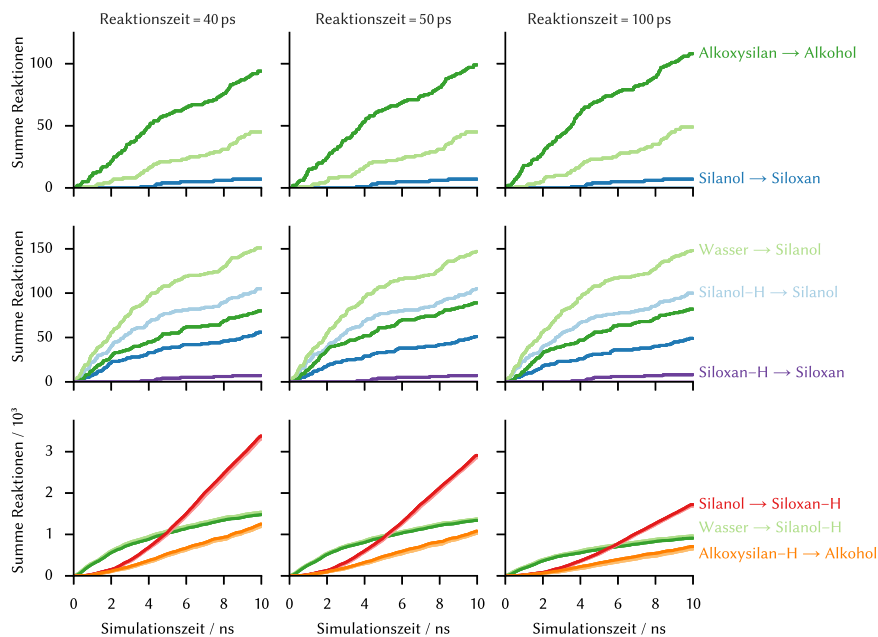


**Abbildung 7.17** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 1 ps, 2 ps und 5 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im Standardmodell (100 Precursor-, 100 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.102, S. 217.

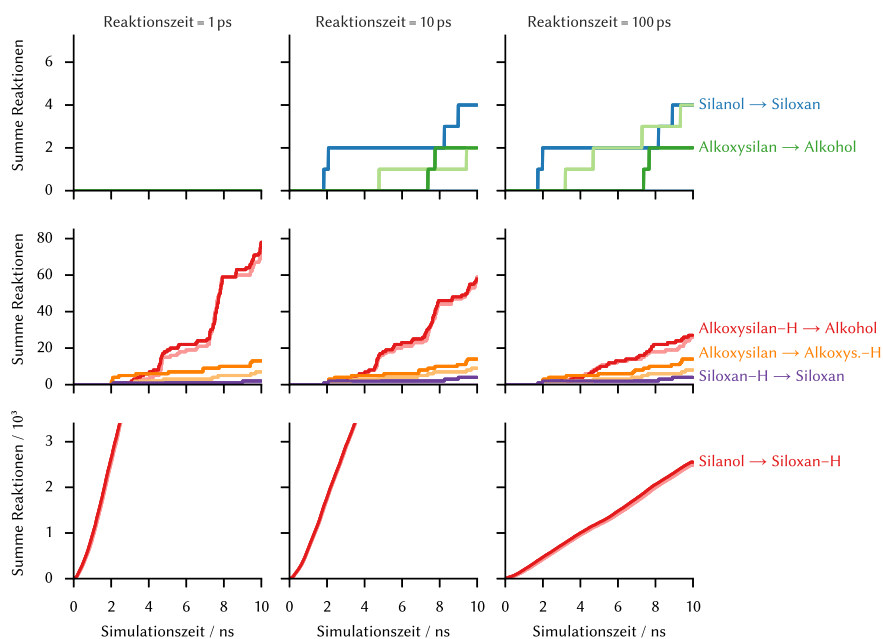


**Abbildung 7.18** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 10 ps, 20 ps und 30 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im Standardmodell (100 Precursor-, 100 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.102, S. 217.

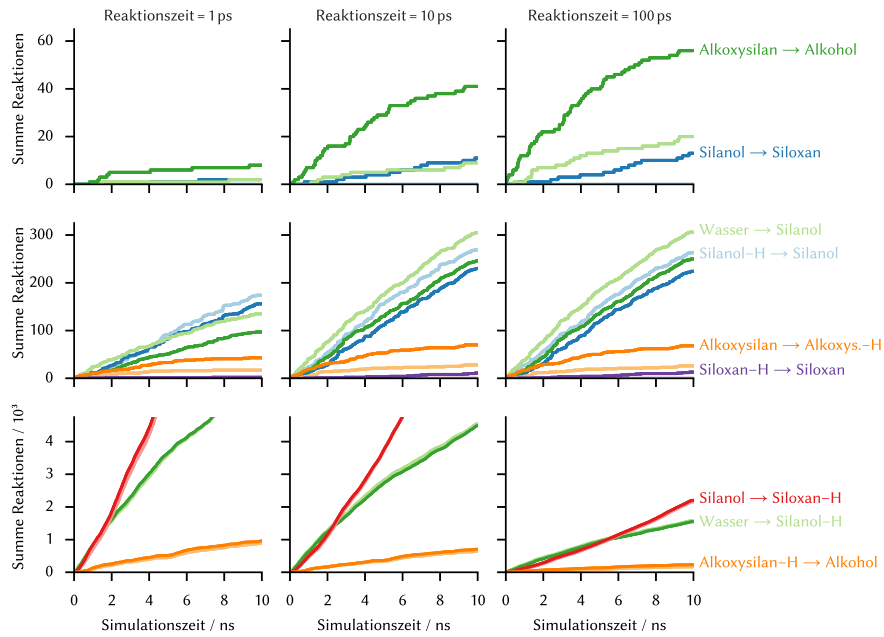
## 7.4 Abbildungen zur kinetischen Auswertung reaktiver Simulationen



**Abbildung 7.19** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten 40 ps, 50 ps und 100 ps während der Polykondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im Standardmodell (100 Precursor-, 100 Wassermoleküle;  $ES = PS = 10$  ps). Abbildung im Text: Abbildung 4.102, S. 217.

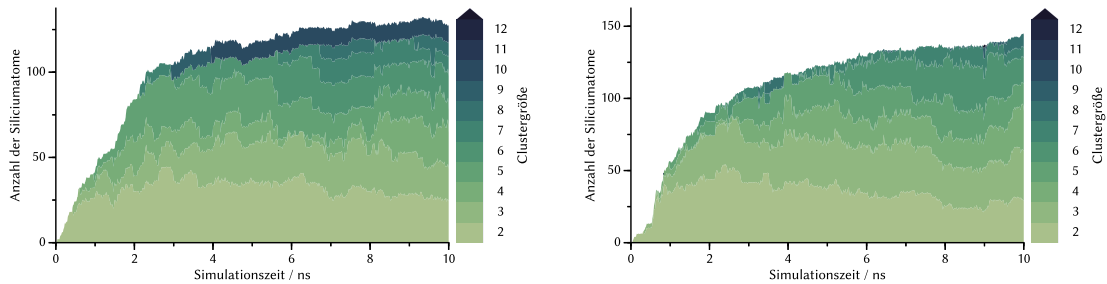


**Abbildung 7.20** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten von 1 ps, 10 ps und 100 ps während der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im teilweise hydrolysierten Modell mit 50 Alkoxy-silan- und 50 Silanolprecursormolekülen ohne die Zugabe von zusätzlichem Wasser ( $ES = PS = 10$  ps).



**Abbildung 7.21** Analyse der Reaktionen für Reaktionszeiten von 1 ps, 10 ps und 100 ps während der Kondensationsreaktion von ORMOCER®-Dim01 im teilweise hydrolysierten Modell mit 50 Alkoxysilan- und 50 Silanolprecursormolekülen unter Zugabe von 400 Wassermolekülen ( $ES = PS = 10$  ps).

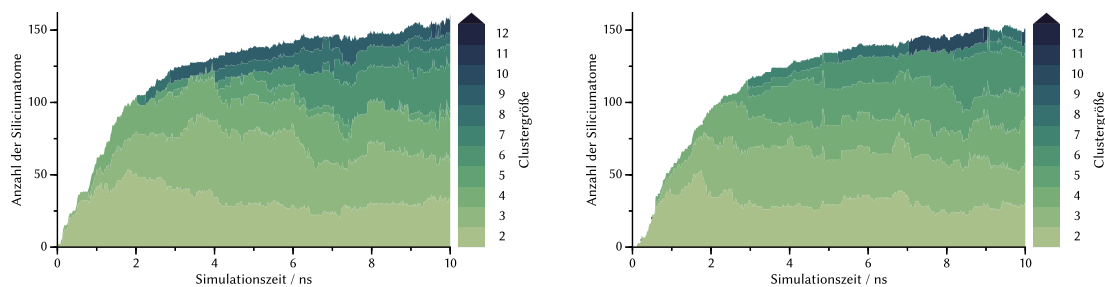
## 7.5 Auswertungen weiterer reaktiver Moleküldynamiken



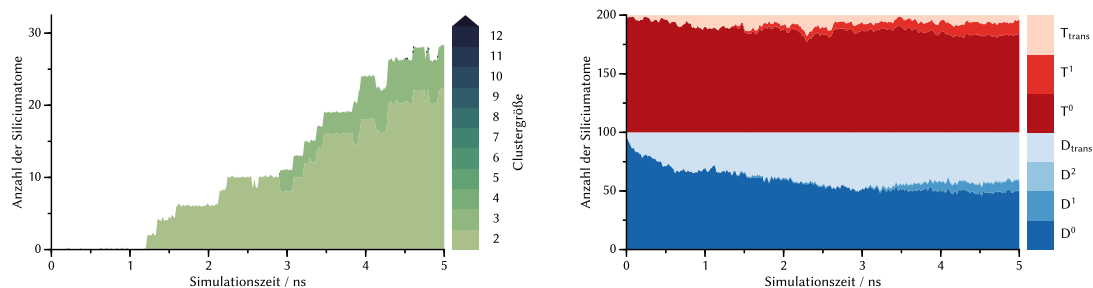
**Abbildung 7.22** Weitere Oligomergrößenplots zu Simulationen von ORMOCER®-27sc (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Abbildung im Text: Abbildung 4.27, S. 125.



## 7.6 Verwendetes Kraftfeld für reaktive Simulationen



**Abbildung 7.23** Weitere Oligomergrößenplots zu Simulationen von ORMOCER®-I (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Abbildung im Text: Abbildung 4.59, S. 161.



**Abbildung 7.24** Auswertung einer weiteren Simulation von ORMOCER®-I mit Alkoxygruppen als funktionellen Gruppen (200 Precursor-, 300 Wassermoleküle). Abbildungen im Text: Abbildung 4.76 und Abbildung 4.77, S. 179 f.

## 7.6 Verwendetes Kraftfeld für reaktive Simulationen

```

1 Reactive MD-force field: C/H/O/Si/Hc August 2014 by Joshua Deetz and Roland Faller, edited by T.S. Asche v1
2 39 ! Number of general parameters
3 50.0000 !Overcoordination parameter
4 11.0940 !Overcoordination parameter
5 26.5405 !Valency angle conjugation parameter
6 1.5105 !Triple bond stabilisation parameter
7 6.6630 !Triple bond stabilisation parameter
8 0.0000 !C2-correction
9 1.1770 !Undercoordination parameter
10 4.6000 !Triple bond stabilisation parameter
11 13.0070 !Undercoordination parameter
12 13.5840 !Undercoordination parameter
13 -70.1292 !Triple bond stabilization energy
14 0.0000 !Lower Taper-radius
15 10.0000 !Upper Taper-radius
16 2.8793 !Not used
17 38.1630 !Valency undercoordination
18 6.2250 !Valency angle/lone pair parameter
19 1.2120 !Valency angle
20 1.9920 !Valency angle parameter
21 6.1431 !Not used
22 6.9290 !Double bond/angle parameter
23 0.3989 !Double bond/angle parameter: overcoord
24 3.9954 !Double bond/angle parameter: overcoord
25 -2.4837 !Not used
26 5.5360 !Torsion/BO parameter
27 9.3570 !Torsion overcoordination
28 1.7770 !Torsion overcoordination

```

## 7 Anhang

```

29 -1.2327 !Conjugation 0 (not used)
30 2.0960 !Conjugation
31 1.5591 !vdWaaals shielding
32 0.1000 !Cutoff for bond order (*100)
33 2.1365 !Valency angle conjugation parameter
34 0.6300 !Overcoordination parameter
35 50.0001 !Overcoordination parameter
36 1.6300 !Valency/lone pair parameter
37 0.5000 !Not used
38 20.0000 !Not used
39 5.0000 !Molecular energy (not used)
40 0.0000 !Molecular energy (not used)
41 2.7150 !Valency angle conjugation parameter
42 9 ! Nr of atoms; cov.r; valency;a.m;Rvdw;Evdw;gammaEEM;cov.r2;#
43 alfa;gammavdW;valency;Eunder;Eover;chiEEM;etaEEM;n.u.
44 cov.r3;Elp;Heat inc.;n.u.;n.u.;n.u.;n.u.
45 ov/un;val1;n.u.;val3,vval4
46 C 1.3825 4.0000 12.0000 1.8559 0.1853 0.7460 1.1359 4.0000
47 9.5650 2.1773 4.0000 33.2433 79.5548 5.8070 6.5250 0.0000
48 1.2104 0.0000 199.0303 8.6991 34.7289 13.3894 0.8563 0.0000
49 -2.8983 2.5000 1.0564 4.0000 2.9663 0.0000 0.0000 0.0000
50 H 0.8690 1.0000 1.0080 1.7900 0.0420 1.0000 -0.1000 1.0000
51 9.3060 4.5180 1.0000 0.0000 121.1250 4.7340 7.7690 1.0000
52 -0.1000 0.0000 62.4879 1.8210 3.5300 0.7530 1.0698 0.0000
53 -17.8900 2.1360 1.0338 1.0000 2.6940 0.0000 0.0000 0.0000
54 O 1.0050 2.0000 15.9990 2.0930 0.0990 1.0000 1.0420 6.0000
55 9.9880 8.6620 4.0000 29.7160 116.0768 8.4960 8.3930 2.0000
56 0.9090 1.0000 60.8726 18.6790 3.2980 0.3480 0.9745 0.0000
57 -3.0650 2.7640 1.0493 4.0000 2.2910 0.0000 0.0000 0.0000
58 N 1.2333 3.0000 14.0000 1.9324 0.1376 0.8596 1.1748 5.0000
59 10.0667 7.8431 4.0000 32.2482 100.0000 6.8418 6.3404 2.0000
60 1.0433 13.7673 119.9837 2.1961 3.0696 2.7683 0.9745 0.0000
61 -4.3875 2.6192 1.0183 4.0000 2.8793 0.0000 0.0000 0.0000
62 S 1.9401 2.0000 32.0600 2.0629 0.2095 1.0316 1.5483 6.0000
63 9.9553 4.9055 4.0000 52.9998 112.1416 6.5181 8.2345 2.0000
64 1.4601 9.6977 71.1843 5.7487 23.2859 12.7147 0.9745 0.0000
65 -11.0200 2.7266 1.0338 6.2998 2.8793 0.0000 0.0000 0.0000
66 Si 1.8340 4.0000 28.0600 1.9679 0.1330 1.0190 1.5430 4.0000
67 12.3020 1.5590 4.0000 13.2990 136.4845 1.9050 6.8960 0.0000
68 -1.0000 0.0000 126.5182 3.2410 7.9170 0.2320 0.8563 0.0000
69 -3.5720 3.9070 1.0338 6.8600 2.5490 0.0000 0.0000 0.0000
70 Hc 0.7853 1.0000 1.0080 1.5657 0.0419 1.0206 -0.1000 1.0000
71 9.3558 5.0519 1.0000 0.0000 121.1251 5.5349 7.3732 1.0000
72 -0.1000 0.0000 62.4880 1.9772 3.3518 0.7572 1.0699 0.0000
73 -15.7684 2.1489 1.0339 1.0000 2.8794 0.0000 0.0000 0.0000
74 X -0.1000 2.0000 1.0080 2.0000 0.0000 1.0000 -0.1000 6.0000
75 10.0000 2.5000 4.0000 0.0000 0.0000 8.5000 15.0000 0.0000
76 -0.1000 0.0000 127.6226 8.7410 13.3640 0.6690 0.9745 0.0000
77 -11.0000 2.7466 1.0338 6.2998 2.8793 0.0000 0.0000 0.0000
78 Ou 1.0050 2.0000 15.9990 2.0930 0.0990 1.0000 1.0420 6.0000
79 9.9880 8.6620 4.0000 29.7160 116.0768 8.4960 8.3930 2.0000
80 0.9090 1.0000 60.8726 18.6790 3.2980 0.3480 0.9745 0.0000
81 -3.0650 2.7640 1.0493 4.0000 2.2910 0.0000 0.0000 0.0000
82 21 ! Nr of bonds; Edis1;LPPen;n.u.;pbe1;pbo5;13corr;pbo6
83 pbe2;pbo3;pbo4;n.u.;pbo1;pbo2;ovcorr
84 1 1 141.4476 107.4966 47.7027 -0.7989 -0.4697 1.0000 44.2458 0.4235
85 0.4698 -0.1000 9.8487 1.0000 -0.0782 6.4993 1.0000 0.0000
86 1 2 170.2316 0.0000 0.0000 -0.5931 0.0000 1.0000 6.0000 0.7140
87 5.2288 1.0000 0.0000 1.0000 -0.0500 6.8315 0.0000 0.0000
88 2 2 156.0973 0.0000 0.0000 -0.1377 0.0000 1.0000 6.0000 0.8240
89 2.9907 1.0000 0.0000 1.0000 -0.0593 4.8358 0.0000 0.0000
90 1 3 152.4562 102.0142 24.4712 -0.3864 -0.1652 1.0000 11.7723 1.0000
91 0.5218 -0.3174 7.0303 1.0000 -0.1393 5.2913 0.0000 0.0000
92 1 9 152.4562 102.0142 24.4712 -0.3864 -0.1652 1.0000 11.7723 1.0000
93 0.5218 -0.3174 7.0303 1.0000 -0.1393 5.2913 0.0000 0.0000
94 3 3 60.1463 176.6202 51.1430 -0.2802 -0.1244 1.0000 29.6439 0.9114
95 0.2441 -0.1239 7.6487 1.0000 -0.1302 6.2919 1.0000 0.0000
96 3 9 60.1463 176.6202 51.1430 -0.2802 -0.1244 1.0000 29.6439 0.9114
97 0.2441 -0.1239 7.6487 1.0000 -0.1302 6.2919 1.0000 0.0000
98 9 9 60.1463 176.6202 51.1430 -0.2802 -0.1244 1.0000 29.6439 0.9114
99 0.2441 -0.1239 7.6487 1.0000 -0.1302 6.2919 1.0000 0.0000
100 2 3 197.9250 0.0000 0.0000 -0.6060 0.0000 1.0000 6.0050 0.5514
101 1.2450 1.0000 0.0000 1.0000 -0.0570 4.0190 0.0000 0.0000
102 2 9 197.9250 0.0000 0.0000 -0.6060 0.0000 1.0000 6.0050 0.5514
103 1.2450 1.0000 0.0000 1.0000 -0.0570 4.0190 0.0000 0.0000

```

## 7.6 Verwendetes Kraftfeld für reaktive Simulationen

104	1	6	90.9518	9.0694	0.0000	0.3171	-0.5558	1.0000	17.2117	0.5716
105			0.7279	-0.2078	7.7261	1.0000	-0.1095	5.4535	1.0000	0.0000
106	2	6	150.7718	0.0000	0.0000	-0.3685	0.0000	1.0000	6.0000	0.8896
107			18.0431	1.0000	0.0000	1.0000	-0.0592	6.3196	0.0000	0.0000
108	3	6	220.2450	77.4510	44.5790	-0.3420	-0.3000	1.0000	36.5040	0.3161
109			0.9070	-0.3490	5.0380	1.0000	-0.3740	4.5070	1.0000	0.0000
110	6	9	000.2450	00.4510	44.5790	-0.3420	-0.3000	1.0000	36.5040	0.3161
111			0.9070	-0.3490	5.0380	1.0000	-0.3740	4.5070	1.0000	0.0000
112	6	6	72.8867	50.0318	30.0000	0.9983	-0.3000	1.0000	16.0000	0.1000
113			1.0538	-0.0447	10.6176	1.0000	-0.1452	8.0404	0.0000	0.0000
114	1	7	170.2317	0.0000	0.0000	-0.5932	0.0000	1.0000	6.0000	0.7141
115			5.2268	1.0000	0.0000	1.0000	-0.0500	6.8316	0.0000	0.0000
116	2	7	140.8623	0.0000	0.0000	-0.1519	0.0000	1.0000	6.0000	0.8241
117			3.1069	1.0000	0.0000	1.0000	-0.0631	4.9795	0.0000	0.0000
118	7	7	156.0975	0.0000	0.0000	-0.1379	0.0000	1.0000	6.0000	0.8242
119			2.9909	1.0000	0.0000	1.0000	-0.0595	4.8360	0.0000	0.0000
120	3	7	180.4374	0.0000	0.0000	-0.8075	0.0000	1.0000	6.0000	0.5515
121			1.2491	1.0000	0.0000	1.0000	-0.0658	5.0452	0.0000	0.0000
122	7	9	180.4374	0.0000	0.0000	-0.8075	0.0000	1.0000	6.0000	0.5515
123			1.2491	1.0000	0.0000	1.0000	-0.0658	5.0452	0.0000	0.0000
124	6	7	143.5807	0.0000	0.0000	-0.3593	0.0000	1.0000	6.0840	0.8898
125			20.3517	1.0000	0.0000	1.0000	-0.0550	6.8570	0.0000	0.0000
126	15		! Nr of off-diagonal terms; Ediss;Ro;alpha;rsigma;rpi;rpi2							
127	1	2	0.1219	1.4000	9.8442	1.1203	-1.0000	-1.0000		
128	2	3	0.0260	1.3970	10.9520	0.7430	-1.0000	-1.0000		
129	2	9	0.0260	1.3970	10.9520	0.7430	-1.0000	-1.0000		
130	1	3	0.1131	2.0324	9.0714	1.2784	1.1206	0.9686		
131	1	9	0.1131	2.0324	9.0714	1.2784	1.1206	0.9686		
132	1	6	0.0251	1.7387	12.4451	1.5628	1.4441	-1.0000		
133	2	6	0.0335	1.7159	12.5999	1.3725	-1.0000	-1.0000		
134	3	6	0.1550	1.6340	12.0380	1.7240	1.1730	-1.0000		
135	6	9	0.1550	1.6340	12.0380	1.7240	1.1730	-1.0000		
136	1	7	0.1182	1.4000	9.8442	1.1203	-1.0000	-1.0000		
137	3	7	0.0344	1.6800	10.3247	0.9013	-1.0000	-1.0000		
138	7	9	0.0344	1.6800	10.3247	0.9013	-1.0000	-1.0000		
139	6	7	0.0200	1.5852	14.2564	1.3815	-1.0000	-1.0000		
140	2	7	0.0419	1.6062	9.3557	0.7539	-1.0000	-1.0000		
141	3	9	0.0990	2.0930	8.6620	1.0500	1.0420	0.9090		
142	110		! Nr of angles;at1;at2;at3;Theta,o;ka;kb;pv1;pv2							
143	1	1	1	67.2326	22.0695	1.6286	0.0000	1.7959	15.4141	1.8089
144	1	1	2	65.2527	14.3185	6.2977	0.0000	0.5645	0.0000	1.1530
145	2	1	2	70.0840	25.3540	3.4508	0.0000	0.0050	0.0000	3.0000
146	1	2	2	0.0000	0.0000	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
147	1	2	1	0.0000	3.4110	7.7350	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
148	2	2	2	0.0000	27.9213	5.8635	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
149	1	1	3	49.5561	7.3771	4.9568	0.0000	0.7533	15.9906	1.0010
150	1	1	9	49.5561	7.3771	4.9568	0.0000	0.7533	15.9906	1.0010
151	3	1	3	77.1171	39.8746	2.5403	-24.3902	1.7740	-42.9758	2.1240
152	3	1	9	77.1171	39.8746	2.5403	-24.3902	1.7740	-42.9758	2.1240
153	9	1	9	77.1171	39.8746	2.5403	-24.3902	1.7740	-42.9758	2.1240
154	2	1	3	65.0000	14.2057	4.8649	0.0000	0.3504	0.0000	1.7185
155	2	1	9	65.0000	14.2057	4.8649	0.0000	0.3504	0.0000	1.7185
156	1	3	1	74.3994	44.7500	0.7982	0.0000	3.0000	0.0000	1.0528
157	1	9	1	74.3994	44.7500	0.7982	0.0000	3.0000	0.0000	1.0528
158	1	3	3	77.9854	36.6201	2.0201	0.0000	0.7434	67.0264	3.0000
159	1	3	9	77.9854	36.6201	2.0201	0.0000	0.7434	67.0264	3.0000
160	1	9	3	77.9854	36.6201	2.0201	0.0000	0.7434	67.0264	3.0000
161	1	9	9	77.9854	36.6201	2.0201	0.0000	0.7434	67.0264	3.0000
162	3	3	3	80.7324	30.4554	0.9953	0.0000	1.6310	50.0000	1.0783
163	3	3	9	80.7324	30.4554	0.9953	0.0000	1.6310	50.0000	1.0783
164	3	9	3	80.7324	30.4554	0.9953	0.0000	1.6310	50.0000	1.0783
165	3	9	9	80.7324	30.4554	0.9953	0.0000	1.6310	50.0000	1.0783
166	9	3	9	80.7324	30.4554	0.9953	0.0000	1.6310	50.0000	1.0783
167	9	9	9	80.7324	30.4554	0.9953	0.0000	1.6310	50.0000	1.0783
168	1	3	2	59.0670	27.7220	0.4270	0.0000	0.5560	0.0000	1.2900
169	1	9	2	59.0670	27.7220	0.4270	0.0000	0.5560	0.0000	1.2900
170	2	3	3	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
171	2	3	9	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
172	2	9	3	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
173	2	9	9	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
174	2	3	2	84.2260	11.4170	1.1890	0.0000	1.0000	0.0000	0.8820
175	2	9	2	84.2260	11.4170	1.1890	0.0000	1.0000	0.0000	0.8820
176	1	2	3	0.0000	25.0000	3.0000	0.0000	1.0000	0.0000	1.0400
177	1	2	9	0.0000	25.0000	3.0000	0.0000	1.0000	0.0000	1.0400
178	3	2	3	0.0000	0.0140	7.9490	0.0000	0.0000	0.0000	0.8550

## 7 Anhang

179	3	2	9	0.0000	0.0140	7.9490	0.0000	0.0000	0.0000	0.8550
180	9	2	9	0.0000	0.0140	7.9490	0.0000	0.0000	0.0000	0.8550
181	2	2	3	0.0000	9.7025	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
182	2	2	9	0.0000	9.7025	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
183	6	6	6	71.6771	13.0081	3.6376	0.0000	0.2384	0.0000	1.3185
184	2	6	6	77.1738	40.0000	0.6284	0.0000	0.0620	0.0000	1.0400
185	2	6	2	79.0469	23.1247	1.7750	0.0000	0.9796	0.0000	1.7883
186	3	6	6	85.6335	17.1826	6.5759	0.0000	0.4105	0.0000	1.6398
187	6	6	9	85.6335	17.1826	6.5759	0.0000	0.4105	0.0000	1.6398
188	2	6	3	126.2900	41.2060	0.8190	0.0000	4.4890	0.0000	1.2570
189	2	6	9	126.2900	41.2060	0.8190	0.0000	4.4890	0.0000	1.2570
190	3	6	3	81.2380	18.8789	2.4150	0.0000	0.0100	0.0000	1.5130
191	3	6	9	81.2380	18.8789	2.4150	0.0000	0.0100	0.0000	1.5130
192	9	6	9	81.2380	18.8789	2.4150	0.0000	0.0100	0.0000	1.5130
193	6	3	6	17.9730	4.7002	2.6000	0.0000	3.9950	0.0000	1.8530
194	6	9	6	17.9730	4.7002	2.6000	0.0000	3.9950	0.0000	1.8530
195	2	3	6	71.2600	30.9530	7.5410	0.0000	4.1010	0.0000	0.7940
196	2	9	6	71.2600	30.9530	7.5410	0.0000	4.1010	0.0000	0.7940
197	3	3	6	54.5893	38.8349	7.6245	0.0000	2.7656	0.0000	3.0000
198	6	3	9	54.5893	38.8349	7.6245	0.0000	2.7656	0.0000	3.0000
199	3	9	6	54.5893	38.8349	7.6245	0.0000	2.7656	0.0000	3.0000
200	6	9	9	54.5893	38.8349	7.6245	0.0000	2.7656	0.0000	3.0000
201	2	2	6	0.0000	40.0000	1.8737	0.0000	0.0100	0.0000	1.2207
202	6	2	6	0.0000	37.5291	8.0000	0.0000	4.0000	0.0000	1.0400
203	3	2	6	0.0000	34.8676	1.9414	0.0000	2.1740	0.0000	3.0000
204	6	2	9	0.0000	34.8676	1.9414	0.0000	2.1740	0.0000	3.0000
205	1	1	6	62.6134	36.3430	0.7691	0.0000	4.0000	0.0000	1.5190
206	1	6	1	77.4705	30.3031	0.5130	0.0000	0.1126	0.0000	1.3567
207	6	1	6	59.2938	26.3885	2.0464	0.0000	0.1251	0.0000	1.6519
208	1	6	6	72.0409	28.0871	1.2192	0.0000	0.0726	0.0000	1.8202
209	2	1	6	96.9319	10.9008	1.4627	0.0000	2.4557	0.0000	1.5109
210	1	6	2	71.8411	39.9984	0.6344	0.0000	0.0100	0.0000	3.0000
211	1	3	6	60.6570	4.9450	2.2320	0.0000	2.4670	0.0000	0.8250
212	1	9	6	60.6570	4.9450	2.2320	0.0000	2.4670	0.0000	0.8250
213	1	6	3	96.8228	36.2529	0.8239	0.0000	3.8290	0.0000	1.7061
214	1	6	9	96.8228	36.2529	0.8239	0.0000	3.8290	0.0000	1.7061
215	3	1	6	42.2206	40.0000	1.6121	0.0000	1.2075	0.0000	1.1187
216	6	1	9	42.2206	40.0000	1.6121	0.0000	1.2075	0.0000	1.1187
217	1	2	6	0.0000	40.0000	1.4677	0.0000	0.2600	0.0000	1.6658
218	1	1	7	65.2527	14.3185	6.2977	0.0000	0.5645	0.0000	1.1530
219	7	1	7	70.0840	25.3540	3.4508	0.0000	0.0050	0.0000	3.0000
220	1	7	7	0.0000	0.0000	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
221	1	7	1	0.0000	3.4110	7.7350	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
222	7	7	7	0.0000	27.9213	5.8635	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
223	3	1	7	65.0000	14.2057	4.8649	0.0000	0.3504	0.0000	1.7185
224	7	1	9	65.0000	14.2057	4.8649	0.0000	0.3504	0.0000	1.7185
225	1	3	7	71.5018	21.7062	0.4735	0.0000	0.5186	0.0000	1.1793
226	1	9	7	71.5018	21.7062	0.4735	0.0000	0.5186	0.0000	1.1793
227	7	3	3	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
228	7	3	9	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
229	7	9	3	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
230	7	9	9	84.9468	23.3540	1.5057	0.0000	2.6374	0.0000	1.3023
231	7	3	7	77.0645	10.4737	1.2895	0.0000	0.9924	0.0000	1.1043
232	7	9	7	77.0645	10.4737	1.2895	0.0000	0.9924	0.0000	1.1043
233	1	7	3	0.0000	25.0000	3.0000	0.0000	1.0000	0.0000	1.0400
234	1	7	9	0.0000	25.0000	3.0000	0.0000	1.0000	0.0000	1.0400
235	3	7	3	0.0000	0.0148	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
236	3	7	9	0.0000	0.0148	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
237	9	7	9	0.0000	0.0148	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
238	7	7	3	0.0000	9.7025	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
239	7	7	9	0.0000	9.7025	6.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0400
240	7	6	6	77.1738	40.0000	0.6284	0.0000	0.0620	0.0000	1.0400
241	7	6	7	79.0469	23.1247	1.7750	0.0000	0.9796	0.0000	1.7883
242	7	6	3	69.7812	40.0000	0.9348	0.0000	4.0000	0.0000	1.0400
243	7	6	9	69.7812	40.0000	0.9348	0.0000	4.0000	0.0000	1.0400
244	7	3	6	57.5894	40.0000	8.0000	0.0000	3.8263	0.0000	1.0534
245	7	9	6	57.5894	40.0000	8.0000	0.0000	3.8263	0.0000	1.0534
246	7	7	6	0.0000	40.0000	1.8737	0.0000	0.0100	0.0000	1.2207
247	6	7	6	0.0000	37.5291	8.0000	0.0000	4.0000	0.0000	1.0400
248	3	7	6	0.0000	34.8676	1.9414	0.0000	2.1740	0.0000	3.0000
249	9	7	6	0.0000	34.8676	1.9414	0.0000	2.1740	0.0000	3.0000
250	7	1	6	96.9319	10.9008	1.4627	0.0000	2.4557	0.0000	1.5109
251	1	6	7	71.8411	39.9984	0.6344	0.0000	0.0100	0.0000	3.0000
252	1	7	6	0.0000	40.0000	1.4677	0.0000	0.2600	0.0000	1.6658
253	123	!	Nr of torsions;at1;at2;at3;at4;v1;v2;v3;v2(BO);vconj;n.u;n							

## 7.6 Verwendetes Kraftfeld für reaktive Simulationen

254	1	1	1	1	-0.2500	11.5822	0.1879	-4.7057	-2.2047	0.0000	0.0000
255	1	1	1	2	-0.2500	31.2596	0.1709	-4.6391	-1.9002	0.0000	0.0000
256	2	1	1	2	-0.1770	30.0252	0.4340	-5.0019	-2.0697	0.0000	0.0000
257	1	1	1	3	-0.7098	22.2951	0.0060	-2.5000	-2.1688	0.0000	0.0000
258	1	1	1	9	-0.7098	22.2951	0.0060	-2.5000	-2.1688	0.0000	0.0000
259	2	1	1	3	-0.3568	22.6472	0.6045	-4.0088	-1.0000	0.0000	0.0000
260	2	1	1	9	-0.3568	22.6472	0.6045	-4.0088	-1.0000	0.0000	0.0000
261	3	1	1	3	-0.0528	6.8150	0.7498	-5.0913	-1.0000	0.0000	0.0000
262	3	1	1	9	-0.0528	6.8150	0.7498	-5.0913	-1.0000	0.0000	0.0000
263	9	1	1	9	-0.0528	6.8150	0.7498	-5.0913	-1.0000	0.0000	0.0000
264	1	1	3	1	2.0007	25.5641	-0.0608	-2.6456	-1.1766	0.0000	0.0000
265	1	1	9	1	2.0007	25.5641	-0.0608	-2.6456	-1.1766	0.0000	0.0000
266	1	1	3	2	-1.1953	42.1545	-1.0000	-8.0821	-1.0000	0.0000	0.0000
267	1	1	9	2	-1.1953	42.1545	-1.0000	-8.0821	-1.0000	0.0000	0.0000
268	2	1	3	1	-0.9284	34.3952	0.7285	-2.5440	-2.4641	0.0000	0.0000
269	2	1	9	1	-0.9284	34.3952	0.7285	-2.5440	-2.4641	0.0000	0.0000
270	2	1	3	2	-2.5000	79.6980	1.0000	-3.5697	-2.7501	0.0000	0.0000
271	2	1	9	2	-2.5000	79.6980	1.0000	-3.5697	-2.7501	0.0000	0.0000
272	1	1	3	3	-0.0179	5.0603	-0.1894	-2.5000	-2.0399	0.0000	0.0000
273	1	1	9	3	-0.0179	5.0603	-0.1894	-2.5000	-2.0399	0.0000	0.0000
274	1	1	3	9	-0.0179	5.0603	-0.1894	-2.5000	-2.0399	0.0000	0.0000
275	1	1	9	9	-0.0179	5.0603	-0.1894	-2.5000	-2.0399	0.0000	0.0000
276	2	1	3	3	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
277	2	1	9	3	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
278	2	1	3	9	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
279	2	1	9	9	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
280	3	1	3	1	-2.5000	76.0427	-0.0141	-3.7586	-2.9000	0.0000	0.0000
281	3	1	9	1	-2.5000	76.0427	-0.0141	-3.7586	-2.9000	0.0000	0.0000
282	9	1	3	1	-2.5000	76.0427	-0.0141	-3.7586	-2.9000	0.0000	0.0000
283	9	1	9	1	-2.5000	76.0427	-0.0141	-3.7586	-2.9000	0.0000	0.0000
284	3	1	3	2	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
285	9	1	3	2	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
286	3	1	9	2	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
287	9	1	9	2	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
288	3	1	3	3	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
289	9	1	3	3	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
290	3	1	9	3	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
291	3	1	3	9	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
292	9	1	9	3	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
293	9	1	3	9	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
294	3	1	9	9	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
295	9	1	9	9	-2.5000	66.3525	0.3986	-3.0293	-3.0000	0.0000	0.0000
296	1	3	3	1	2.5000	-0.5332	1.0000	-3.5096	-2.9000	0.0000	0.0000
297	1	9	3	1	2.5000	-0.5332	1.0000	-3.5096	-2.9000	0.0000	0.0000
298	1	9	9	1	2.5000	-0.5332	1.0000	-3.5096	-2.9000	0.0000	0.0000
299	1	3	3	2	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
300	1	9	3	2	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
301	1	3	9	2	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
302	1	9	9	2	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
303	2	3	3	2	2.2500	-6.2288	1.0000	-2.6189	-1.0000	0.0000	0.0000
304	2	9	3	2	2.2500	-6.2288	1.0000	-2.6189	-1.0000	0.0000	0.0000
305	2	9	9	2	2.2500	-6.2288	1.0000	-2.6189	-1.0000	0.0000	0.0000
306	1	3	3	3	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
307	1	9	3	3	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
308	1	3	9	3	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
309	1	3	3	9	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
310	1	3	9	9	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
311	1	9	3	9	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
312	1	9	9	3	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
313	1	9	9	9	0.0531	-17.3983	1.0000	-2.5000	-2.1584	0.0000	0.0000
314	2	3	3	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
315	2	9	3	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
316	2	3	9	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
317	2	3	3	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
318	2	3	9	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
319	2	9	3	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
320	2	9	9	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
321	2	9	9	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
322	3	3	3	3	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
323	9	3	3	3	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
324	3	9	3	3	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
325	9	9	3	3	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
326	9	3	9	3	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
327	9	3	3	9	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
328	3	9	9	3	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000

## 7 Anhang

329	9	9	9	3	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
330	9	9	3	9	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
331	9	9	9	9	-2.5000	-25.0000	1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
332	0	1	2	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
333	0	2	2	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
334	0	2	3	0	0.0000	0.0830	0.0190	-2.4490	0.0000	0.0000	0.0000
335	0	2	9	0	0.0000	0.0830	0.0190	-2.4490	0.0000	0.0000	0.0000
336	0	1	1	0	0.0000	50.0000	0.3000	-4.0000	-2.0000	0.0000	0.0000
337	0	3	3	0	0.5511	25.4150	1.1330	-5.1903	-1.0000	0.0000	0.0000
338	0	3	9	0	0.5511	25.4150	1.1330	-5.1903	-1.0000	0.0000	0.0000
339	0	9	9	0	0.5511	25.4150	1.1330	-5.1903	-1.0000	0.0000	0.0000
340	1	1	1	7	-0.2500	31.2596	0.1709	-4.6391	-1.9002	0.0000	0.0000
341	7	1	1	7	-0.1770	30.0252	0.4340	-5.0019	-2.0697	0.0000	0.0000
342	7	1	1	3	-0.3568	22.6472	0.6045	-4.0088	-1.0000	0.0000	0.0000
343	7	1	1	9	-0.3568	22.6472	0.6045	-4.0088	-1.0000	0.0000	0.0000
344	1	1	3	7	-1.1953	42.1545	-1.0000	-8.0821	-1.0000	0.0000	0.0000
345	1	1	9	7	-1.1953	42.1545	-1.0000	-8.0821	-1.0000	0.0000	0.0000
346	7	1	3	1	-0.9284	34.3952	0.7285	-2.5440	-2.4641	0.0000	0.0000
347	7	1	9	1	-0.9284	34.3952	0.7285	-2.5440	-2.4641	0.0000	0.0000
348	7	1	3	7	-2.5000	79.6980	1.0000	-3.5697	-2.7501	0.0000	0.0000
349	7	1	9	7	-2.5000	79.6980	1.0000	-3.5697	-2.7501	0.0000	0.0000
350	7	1	3	3	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
351	7	1	9	3	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
352	7	1	3	9	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
353	7	1	9	9	-0.5583	80.0000	1.0000	-4.4000	-3.0000	0.0000	0.0000
354	3	1	3	7	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
355	9	1	3	7	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
356	3	1	9	7	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
357	9	1	9	7	0.0345	78.9586	-0.6810	-4.1777	-3.0000	0.0000	0.0000
358	1	3	3	7	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
359	1	9	3	7	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
360	1	3	9	7	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
361	1	9	9	7	-2.5000	3.3219	0.7180	-5.2021	-2.9330	0.0000	0.0000
362	7	3	3	7	2.2500	-6.2288	1.0000	-2.6189	-1.0000	0.0000	0.0000
363	7	3	9	7	2.2500	-6.2288	1.0000	-2.6189	-1.0000	0.0000	0.0000
364	7	9	9	7	2.2500	-6.2288	1.0000	-2.6189	-1.0000	0.0000	0.0000
365	7	3	3	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
366	7	9	3	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
367	7	3	9	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
368	7	3	3	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
369	7	3	9	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
370	7	9	3	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
371	7	9	9	3	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
372	7	9	9	9	0.4723	-12.4144	-1.0000	-2.5000	-1.0000	0.0000	0.0000
373	0	1	7	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
374	0	7	7	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
375	0	7	3	0	0.0000	0.1000	0.0200	-2.5415	0.0000	0.0000	0.0000
376	0	7	9	0	0.0000	0.1000	0.0200	-2.5415	0.0000	0.0000	0.0000
377	8	!	Nr	of hydrogen bonds; at1; at2; at3; Rhb; Dehb; vhb1							
378	3	2	3	1.2560	-3.5540	1.4140	2.3840				
379	3	2	9	1.2560	-3.5540	1.4140	2.3840				
380	9	2	3	1.2560	-3.5540	1.4140	2.3840				
381	9	2	9	1.2560	-3.5540	1.4140	2.3840				
382	3	7	3	1.9682	-4.4628	1.7976	3.0000				
383	3	7	9	1.9682	-4.4628	1.7976	3.0000				
384	9	7	3	1.9682	-4.4628	1.7976	3.0000				
385	9	7	9	1.9682	-4.4628	1.7976	3.0000				

## 7.7 Verwendete Skripte

### 7.7.1 Berechnung von Viskositäten in Materials Studio

```
1 #!perl
2
3 use strict;
4 use Getopt::Long;
5 use MaterialsScript qw(:all);
6
7 my $datestringSTART = localtime();
8 my $start = time();
```

```

9
10 #####Argumente
11 my %Args;
12 GetOptions(\%Args,
13     "NPT_Quality=s",
14     "NPT_Quantity_of_Dynamics=i",
15     "NPT_Barostat=s",
16     "NPT_Thermostat=s",
17     "NPT_Pressure=f",
18     "NPT_Temperature=f",
19     "NPT_Time_step=f",
20     "NPT_Tot_sim_time=f",
21     "NPT_Frame_output_every=i",
22     "NPT_Equilibration_Minimum=f",
23     "NVE_Quality=s",
24     "NVE_different_starts=s",
25     "NVE_Quantity_of_Dynamics=i",
26     "NVE_Time_step=f",
27     "NVE_Tot_sim_time=f",
28     "NVE_Frame_output_every=i",
29     "Analysis_Frame_origin_step=i",
30     "Analysis_Length=f",
31     "NPT_Electrostatic=s",
32     "NVE_Electrostatic=s"
33 );
34
35 #####Parameter
36
37 ####Allgemein und NPT
38 my $doc= Documents->ActiveDocument;
39 my $docname= Documents->ActiveDocument->Name;
40 my $qualityNPT= $Args{NPT_Quality};
41 #Qualität der Dynamik, beeinflusst Elektrostatik-, VdW-Cutoff (Standard: Fine) Opt.: Coarse, Medium, Ultra-fine
42 my $numNPT= $Args{NPT_Quantity_of_Dynamics};
43 #Anzahl NPT Dynamiken
44 my $barostat= $Args{NPT_Barostat};
45 #Barostat, übergeben als String
46 my $thermostat= $Args{NPT_Thermostat};
47 #Thermostat, übergeben als String
48 my $pressure= $Args{NPT_Pressure};
49 #Einheit: GPa (Standard: 1e-4)
50 my $temperature= $Args{NPT_Temperature};
51 #Einheit: K
52 my $timestepNPT= $Args{NPT_Time_step};
53 #Einheit: fs (Standard: 1 fs)
54 my $stimeNPT = $Args{NPT_Tot_sim_time};
55 #Länge der Dynamik in ps (Standard: 5000)
56 my $frameoutputNPT= $Args{NPT_Frame_output_every};
57 #Ausgabe der Snapshot alle x Schritt in Timesteps (Standard: 500)
58 my $minequilibration= $Args{NPT_Equilibration_Minimum};
59 #Minimale Equilibrationszeit, nach der NVE Dynamiken durchgeführt werden in ps (Standard: 2500)
60 my $electrostaticNPT= $Args{NPT_Electrostatic};
61 #Elektrostatische Summationsmethode (Standard: Ewald) Opt.: PPPM, Atom based, Group based
62
63 ###NVE-Optionen
64 my $qualityNVE= $Args{NVE_Quality};
65 #Qualität der Dynamik, beeinflusst Elektrostatik-, VdW-Cutoff (Standard: Fine)
66 my $NVEselector= $Args{NVE_different_starts};
67 #Boolean: Yes: Verschiedene Startpunkte werden gewählt, No: Alle NVE-Dynamiken starten nach vollständiger NPT-Dynamik
68 my $numNVE= $Args{NVE_Quantity_of_Dynamics};
69 #Anzahl der NVE Dynamiken
70 my $timestepNVE= $Args{NVE_Time_step};
71 #Einheit: fs (Standard: 0.5 fs)
72 my $stimeNVE= $Args{NVE_Tot_sim_time};
73 #Länge der Dynamik in ps (Standard: 2000)
74 my $frameoutputNVE= $Args{NVE_Frame_output_every};
75 #In Timesteps (Standard: 20)
76 my $electrostaticNVE= $Args{NVE_Electrostatic};
77 #Elektrostatische Summationsmethode (Standard: Ewald) Opt.: PPPM, Atom based, Group based
78
79 ###Analysis
80 my $originstep= $Args{Analysis_Frame_origin_step};
81 #Standard: 1
82 my $analysislength= $Args{Analysis_Length};
83 #Länge des Auswertefensters in ps (Standard: 2 ps, wird in % der Dynamik umgerechnet)

```

## 7 Anhang

```
84
85
86 #####Print Output
87 print "NVEVisPred v1.05, a Materials Studio Script by \nThomas S. Asche, Lauritz Bussfeld and Andreas M.
      Schneider\n";
88 print "Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Copyright 2015.\n";
89 print "*****\n";
90 print "Starting viscosity calculation for $docname.\n";
91 print "Start time: $datestringSTART \n";
92 print "";
93 print "Reference: D. Nevins, F.J. Spera, Molecular Simulation, 2007, 33, 1261-1266. \n";
94 print "*****\n";
95
96 ###Print parameters
97 print "Selected settings:\n\n";
98 print " ---NPT Dynamics--- \n Quality: $qualityNPT \n Barostat: $barostat \n Thermostat: $thermostat \n
      Temperature: $temperature K\n Pressure: $pressure GPa\n";
99 print " Time step: $timestepNPT fs\n Tot. simulation time: $simtimeNPT ps\n Frame output every:
      $frameoutputNPT \n Min. Equilibrierungszeit: $minequilibration ps\n El.statische Sum.Methode:
      $electrostaticNPT\n";
100 print "\n---NVE--- \n Quality: $qualityNVE \n Number of Simulations: $numNVE\n Select different starting
      points: $NVEselector\n Timestep: $timestepNVE fs\n Tot. simulation time: $simtimeNVE ps\n";
101 print " Frame output every: $frameoutputNVE \n El.statische Sum.Methode: $electrostaticNVE\n";
102 print "\n---Analysis--- \n Origin step: $originstep \n Length: $analysislength ps\n";
103 print "*****\n";
104 ##### Auswertetabelle anlegen
105
106 my $viscosity = Documents->New("$docname viscosity.std");
107 my $sheet = $viscosity->Sheets(0);
108 $sheet -> InsertColumn(0, "NPT Dynamics");
109 $sheet -> InsertColumn(1, "NPT Time");
110 $sheet -> InsertColumn(2, "NVE Dynamics");
111 $sheet -> InsertColumn(3, "Viscosity");
112 $sheet -> InsertColumn(4, "Bulk Viscosity");
113 my $outNVETrajectory;
114 my $NVEsteps = $simtimeNVE*1000/$timestepNVE;
115 my $evaluationlengthpercent = $analysislength/$simtimeNVE*100;
116
117 ##### Allgemeine Variablen setzen
118 my $nvetotal = $numNPT*$numNVE;
119 my $cellidentifier = 0;
120 my @startframes;
121 my $numbernptframes;
122 my $seqstepsnpt = $minequilibration*1000/$timestepNPT;
123 my $NPTsteps = $simtimeNPT*1000/$timestepNPT;
124 my $sumvisc = 0;
125 my $sumbulk = 0;
126
127 ##### Molekeldynamik NPT
128 for (my $npti=1; $npti<=$numNPT; $npti++){
129     print "NPT Dynamics calculation $npti of $numNPT initiated.\n";
130     my $results = Modules->Forcite->Dynamics->Run($doc, Settings([
131         Quality => $qualityNPT,
132         CurrentForcefield => "COMPASSII",
133         Ensemble3D => "NPT",
134         Temperature => $temperature,
135         Pressure => $pressure,
136         TimeStep => $timestepNPT,
137         NumberOfSteps => $NPTsteps,
138         TrajectoryFrequency => $frameoutputNPT,
139         Thermostat => $thermostat,
140         Barostat => $barostat,
141         "3DPeriodicElectrostaticSummationMethod" => $electrostaticNPT]));
142     my $outTrajectory = $results->Trajectory;
143     my $saveNPT = $outTrajectory->SaveAs("$docname\_NPT_$npti.xtd");
144     $Documents{"$docname.xtd"}->Delete;
145     $numbernptframes = $saveNPT->NumFrames;
146     $saveNPT->CurrentFrame = $saveNPT->EndFrame;          $saveNPT->SaveAs("$docname\
      _NPT_$npti\_result.xsd");
147     print "NPT Dynamics calculation $npti of $numNPT completed.\n";
148
149     ##### Startpunkte für NVE anlegen
150
151     if (($numNVE>1) && ($NVEselector eq "Yes")){
152         my $divisor= ($NPTsteps-$seqstepsnpt)/((($numNVE-1)*$frameoutputNPT);
```



```

153
154         for (my $i=0; $i<=$numNVE-1; $i++){
155             my $framenumber=int($numbernptframes-$i*$divisor);
156             push(@startframes, $framenumber);
157         }
158     }
159     elsif (($numNVE>1) && ($NVEselector eq "No")){
160         for (my $i=0; $i<=$numNVE-1; $i++){
161             my $framenumber= $numbernptframes;
162             push(@startframes, $framenumber);
163         }
164     }
165 }
166 elsif ($numNVE eq 1){
167     push (@startframes, $numbernptframes);
168 }
169
170 else {print "No NVE Dynamics calculation selected.";}
171
172
173
174 #####Molekeldynamik NVE und Auswertung
175
176 for (my $nvei=1; $nvei<=$numNVE; $nvei++){
177     my $startframenumber = $startframes[$nvei-1];
178     $saveNPT->CurrentFrame = $startframenumber;
179     $saveNPT->SaveAs("$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier.xsd");
180     my $npttime = $saveNPT->FrameTime;
181     $saveNPT->Close;
182     print "NVE Dynamics calculation $nvei of $numNVE initiated.\n";
183     # my $NVEstart = $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier.xsd"}->SaveAs("Last Frame NPT $npti temp.xsd")
184 ;
185     my $results = Modules->Forcite->Dynamics->Run($Documents{"$docname\_npt$npti\_
186     _frame$startframenumber\_cellidentifier.xsd"}, Settings([
187         Quality => $qualityNVE,
188         CurrentForcefield => "COMPASSII",
189         Ensemble3D => "NVE",
190         TimeStep => $timestepNVE,
191         NumberOfSteps => $NVEsteps,
192         TrajectoryFrequency => $frameoutputNVE,
193         Temperature => $temperature,
194         InitialVelocities => "Current",
195         "3DPeriodicElectrostaticSummationMethod" => $electrostaticNVE ]));
196     $outNVEtrajectory = $results->Trajectory;
197
198     my $auswertung = Modules->Forcite->Analysis->StressAutocorrelationFunction(
199     $outNVEtrajectory, Settings(
200         SACFFrameOriginStep => $originstep,
201         SACFMaxFrameLength => $evaluationlengthpercent));
202     my $outsACFChart = $auswertung->SACFChart;
203     my $outsACFChartAsStudyTable = $auswertung->SACFChartAsStudyTable;
204     my $outsACFViscosityStudyTable = $auswertung->SACFViscosityStudyTable;
205     $sheet->Cell($cellidentifier,0)= $npti;
206     $sheet->Cell($cellidentifier,1)= $npttime ;
207     $sheet->Cell($cellidentifier,2)= $nvei;
208     $sheet->Cell($cellidentifier,3)=$outsACFViscosityStudyTable->Cell(0,1);
209     $sheet->Cell($cellidentifier,4)=$outsACFViscosityStudyTable->Cell(0,0);
210     my $visc = $outsACFViscosityStudyTable->Cell(0,1);
211     my $bulk = $outsACFViscosityStudyTable->Cell(0,0);
212     $sumvisc = $sumvisc+$visc;
213     $sumbulk = $sumbulk+$bulk;
214     $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier.xtd"}->
Delete;
215
216     # $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier.xsd"}->Delete;
217     $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier Forcite SACF.
218     std"}->Delete;
219     $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier Forcite SACF
220     Viscosity.std"}->Delete;
221     $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier Forcite SACF.
222     xcd"}->Delete;
223     $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier Energies.xcd
224     "}>Delete;
225     $Documents{"$docname\_npt$npti\_frame$startframenumber\_cellidentifier Temperature.
226     xcd"}->Delete;
227
228     print "NVE Dynamics calculation $nvei of $numNVE completed.\n";

```

## 7 Anhang

```
219         print "Calculated viscosity: $visc cP\n";
220         print "Calculated Bulk Viscosity: $bulk cP\n";
221
222         $cellidentifrier = $cellidentifrier+1; # in die nächste Zelle springen
223     }
224 }
225 print "NVE Dynamics for NPT Trajectory $npti complete.\n";
226 print "*****\n";
227 ##### ENDE der NVE Schleifen
228     $Documents{"$docname Temperature.xcd"}->Delete;
229     $Documents{"$docname Density.xcd"}->Delete;
230     $Documents{"$docname Cell.xcd"}->Delete;
231     $Documents{"$docname Energies.xcd"}->Delete;
232 }
233
234 ##### ENDE der NPT Schleifen
235
236 Documents->CloseAll;
237
238 ##### Finale Statistiken
239 my $numdynamics = $numNPT*$numNVE;
240 my $averagevisc = $sumvisc/$numdynamics;
241 my $averagebulk = $sumbulk/$numdynamics;
242 print "Calculated viscosity for $docname in $numdynamics NVE Dynamics:\n";
243 print "$averagevisc cP\n";
244 print "$averagebulk cP\n";
245 ##### Rechenzeit ausgeben
246 my $datestringEND = localtime();
247 my $end = time();
248 print "Finished: $datestringEND\n";
249 my $scalctime = $end - $start;
250 print "Calculation time: $scalctime s";
```

### 7.7.2 Dynamische Erzeugung von Polymerstrukturen aus Harzmodellen

```
1  #!perl
2
3  use strict;
4  use Getopt::Long;
5  use MaterialsScript qw(:all);
6
7
8  #Radius fuer Distanzerfassung global in Angström festlegen. Maximalwert = 20.
9  my $watchradius = 15;
10
11 #Finalen Polymerisationsumsatz festlegen, z.B. 10% = 0.1
12 my $conversion = 0.5;
13
14 #Forcite Einstellungen global festlegen
15 Modules->Forcite->ChangeSettings([
16     Quality => "Fine",
17     CurrentForcefield => "COMPASSII",
18     WriteLevel => "Silent",
19     AssignForcefieldTypes => "NO",
20     ]);
21
22 # Maximale Anzahl an Minimierungsschritten
23 my $forcitegoiterations = "1000";
24 # Anzahl MD-Schritte pro Durchlauf
25 my $forcitemdsteps = "500000";
26 # Ausgabe der Struktur alle xx Frames:
27 my $forcitemdfreq = "100";
28 # Zeitschritt für MD-Rechnung in fs:
29 my $forcitemdtimestep = "1.0";
30
31 #Kraftfeldtyp des Radikals angeben:
32 my $radicalfftype = "c3";
33
34
35 #Dokument festlegen, Harzstruktur ohne .xsd:
36 my $originaldocname = "oc27_002+003e_MD5000";
```

```

37
38
39 #*****Bestimmung der nötigen Polymerisationscyclen*****
40
41
42 #Startzeit festlegen
43 my $startzeit = time();
44
45
46 my $originaldoc = $Documents{"$originaldocname.xsd"};
47 # Dokumentation
48 printf "Die Polymerisation von %s wird gestartet...\n\n", $originaldoc->Name;
49 print "Der festgelegte Suchradius um das Radikal beträgt $watchradius Ångström.\n\n";
50
51 # Radikal erzeugen
52 my $radicaldoc = Documents->New("$originaldocname\_rad.xsd");
53 $radicaldoc->CopyFrom($originaldoc);
54 $radicaldoc = Modules->Forcite->Energy->Run($radicaldoc, Settings(AssignForcefieldTypes => "YES",));
55 $radicaldoc = $radicaldoc->Structure;
56 my $atoms = $radicaldoc->AsymmetricUnit->Atoms;
57 my $aussen;
58 my $innen;
59 foreach my $atom (@$atoms) {
60     if ($atom->ForcefieldType eq "c3=") {
61         my $attachedatoms = $atom->AttachedAtoms;
62         my $watchH;
63         foreach my $attachedatom (@$attachedatoms) {
64             my $elsymbol = $attachedatom->ElementSymbol;
65             if ($elsymbol eq "H"){
66                 $watchH = $watchH+1
67             }
68         }
69     }
70
71     if ($watchH eq "2") {
72         push (@$aussen, $atom);
73     }
74     else {push (@$innen, $atom)}
75 }
76
77
78 }
79 $radicaldoc->CreateSet("innen", $innen);
80 $radicaldoc->CreateSet("aussen", $aussen);
81 my $numsek = $radicaldoc->AsymmetricUnit->Sets("innen")->NumItems;
82 print "Die Anzahl möglicher Startpunkte beträgt $numsek.\n";
83 my $randnumber= int(rand($numsek));
84 my $start= $radicaldoc->AsymmetricUnit->Sets("innen")->Atoms($randnumber);
85 my $radname = $start->Name;
86 print "Startpunkt $randnumber wurde zufällig ausgewählt ($radname).\n";
87
88 $start->ForcefieldType = "c3";
89 my $dran = $start->AttachedAtoms;
90 foreach my $dranatom (@$dran) {
91     if ($dranatom->ForcefieldType eq "c3=") {
92         $radicaldoc->CreateBond($start,$dranatom,"Single");
93         $dranatom->AdjustHydrogen;
94         $dranatom->ForcefieldType = "c4";
95         my $dranHatoms = $dranatom->AttachedAtoms;
96         foreach my $H (@$dranHatoms){
97             if ($H->ElementSymbol eq "H"){
98                 $H->ForcefieldType = "h1";
99             }
100         }
101         $radicaldoc->AsymmetricUnit->Sets("aussen")->Remove($dranatom);
102         $start->Hybridization = "Trigonal";
103         $start->FormalCharge->Numerator = "0";
104         $start->FormalCharge->Denominator = "-0";
105         $start->Style = "Ball and stick";
106         $start->Color = RGB(0,255,0);
107         $radicaldoc->AsymmetricUnit->Sets("innen")->Remove($start);
108         $radicaldoc->CreateSet("radical", $start);
109     }
110
111 }

```

## 7 Anhang

```
112
113 #distdoc0 anlegen
114 my $distdoc = Documents->New("doublebondcounter.xsd");
115 $distdoc->CopyFrom($radicaldoc);
116 $distdoc->AsymmetricUnit->Sets->Delete;
117 # Ueberfluessige Atome loeschen
118 foreach my $atoms (@{$distdoc->UnitCell->Atoms}){
119     if ($atoms->ForceFieldType ne "c3=" and $atoms->ForceFieldType ne $radicalfftype){
120         $atoms->Delete}
121     }
122 # Sets zuweisen und Doppelbindungen zählen
123 my $c3counter = 0;
124 my @polydistatoms;
125 foreach my $polydistatom (@{$distdoc->UnitCell->Atoms}){
126     if($polydistatom->ForceFieldType eq 'c3='){
127         push(@polydistatoms, $polydistatom);
128         $c3counter=$c3counter+1
129     }
130 }
131 $distdoc->CreateSet("polydistatoms", \@polydistatoms);
132 $distdoc->Close;
133
134 #Ausgabe der Anzahl an Doppelbindungen
135 my $numdoublebonds = $c3counter/2;
136 if ($c3counter % 2 == "0") {
137
138     print "Die Anzahl vorhandener Doppelbindungen nach Radikalerzeugung in der Startstruktur beträgt
139     $numdoublebonds.\n";
140 }
141 else {
142     print "Die Anzahl an Doppelbindungen ist nicht gerade. Fehler in der Startstruktur, die Rechnung
143     wird abgebrochen.\n";
144     my $sendzeit = time();
145     my $laufzeit = $sendzeit - $startzeit;
146     printf "\n\n*****Ende der Polymerisation von %s*****\n\n"
147     , $originaldoc->Name;
148     print "Benötigte Rechenzeit: $laufzeit Sekunden.\n";
149     exit;
150 }
151
152 #Ausgabe der nötigen Polymerisationscyclen
153 my $numcyclesraw = $numdoublebonds*$conversion-1;
154 my $numcycles = sprintf("%.0f", $numcyclesraw);
155 my $realconversion = ($numcycles+1)/($numdoublebonds+1);
156 print "*****\n";
157 printf "Es wurden %2.2f %% als Zielpolymerisationsumsatz festgelegt.\n", $conversion*100;
158 printf "Der nächste erreichbare Polymerisationsumsatz beträgt %2.2f %%.\n", $realconversion*100;
159 print "Es werden $numcycles Polymerisationscyclen durchgeführt.\n";
160 print "*****\n";
161
162 #*****Beginn der Polymerisationscyclen*****
163 my $step = 1;
164 my $doc = Documents->New("mdstart_step$step.xsd");
165 my $resulttablename = $originaldoc->Name;
166 my $resulttable = Documents->New("$resulttablename\_results.std");
167 $resulttable->ColumnHeading(0) = "Struktur mit Radikal";
168 $resulttable->Cell(0,0)=$radicaldoc;
169 $resulttable->ColumnHeading(1) = "Struktur mit Radikal, optimiert";
170 $resulttable->ColumnHeading(2) = "Struktur abgesättigt, optimiert";
171 $resulttable->ColumnHeading(3) = "Polymerisationsumsatz / %";
172 $resulttable->ColumnHeading(4) = "Polymerisationsdistanz / Å";
173 $doc->CopyFrom($radicaldoc);
174 $doc->AsymmetricUnit->Sets->Delete;
175
176 for ($step; $step<=$numcycles; $step++){
177
178     print "\n\n*****Beginn von Polymerisationscyclus $step von $numcycles
179     *****\n\n";
180
181     #distdoc fuer diesen Schritt anlegen
182     my $distdoc = Documents->New("distdoc_$step.xsd");
183     $distdoc->CopyFrom($doc);
184     # Ueberfluessige Atome loeschen
```

```

183 # Sets zuweisen: Mögliche Reaktionsstellen
184 my @polydistatoms;
185 foreach my $polydistatom (@{$distdoc->UnitCell->Atoms}) {
186     if ($polydistatom->ForceFieldType eq "c3=") {
187         my $attachedatoms = $polydistatom->AttachedAtoms;
188         my $watchH;
189         foreach my $attachedatom (@$attachedatoms) {
190             my $elsymbol = $attachedatom->ElementSymbol;
191             if ($elsymbol eq "H"){
192                 $watchH = $watchH+1
193             }
194         }
195     }
196
197     if ($watchH eq "2") {
198         push(@polydistatoms, $polydistatom);
199     }
200     else {$polydistatom->Delete;}
201 }
202
203 $distdoc->CreateSet("polydistatoms", \@polydistatoms);
204
205 # Radikal einsortieren und Rest löschen
206 my @radicaldistsetatoms;
207 foreach my $atoms (@{$distdoc->UnitCell->Atoms}){
208     if ($atoms->ForceFieldType eq $radicalfftype){
209         push(@radicaldistsetatoms, $atoms);
210     }
211     if ($atoms->ForceFieldType ne "c3=" and $atoms->ForceFieldType ne $radicalfftype){
212         $atoms->Delete;
213     }
214 }
215
216 $distdoc->CreateSet("radicaldistset", \@radicaldistsetatoms);
217
218 #Close Contacts berechnen
219 my $closecontacts = $distdoc->AsymmetricUnit->Sets("radicaldistset")->CalculateCloseContacts(
Settings(
220     DistanceCriterionMode => "Absolute",
221     MaxAbsoluteDistance => $watchradius,
222     ExclusionMode => "Set"));
223     my $numcontactsdist = $closecontacts->Count;
224     # print "Erwartete Anzahl an Close Contacts beträgt $numcontacts.\n";
225
226
227 # Alle Contacts abgehen und auswahlen, wenn zu distradical gehören
228 #my $stest = $closecontacts->Item(1)->Name;
229 #print $stest;
230
231 if ($numcontactsdist eq 0) {
232     print "In Schritt $step befinden sich keine polymerisierbaren Atome im Suchradius. Das
Skript wird beendet.\n\n";
233     my $sendzeit = time();
234     my $laufzeit = $sendzeit - $startzeit;
235     printf "\n\n*****Ende der Polymerisation von %s
*****\n\n", $originaldoc->Name;
236     print "Benötigte Rechenzeit: $laufzeit Sekunden.\n";
237     exit;
238 }
239
240 for (my $i=0; $i<$numcontactsdist; ++$i) {
241     # printf "Contact %d zum Radikal zugeordnet.\n", $i;
242     if ($closecontacts->Item($i)->Atom2->ForceFieldType ne $radicalfftype){
243         my $dist = $distdoc->CreateDistance([$closecontacts->Item($i)->Atom1, $closecontacts
->Item($i)->Atom2]);
244     }
245     else {$numcontactsdist = $numcontactsdist-1;}
246
247 }
248
249 $closecontacts->Delete;
250 undef $closecontacts;
251
252
253 printf "Die erwartete Anzahl an Distanzen beträgt %s.\n\n", $numcontactsdist;

```

## 7 Anhang

```
254
255 #Ermittlung der Close-Contacts im Polymerisationsdokument
256
257 #distradical festlegen
258 my @distradical;
259     foreach my $polydistatom (@{$doc->UnitCell->Atoms}){
260         if($polydistatom->ForceFieldType eq $radicalfftype){
261             push(@distradical, $polydistatom);
262         }
263     }
264 }
265
266 # Distradical a auf Atom festlegen und eventuell ausgeben.
267 my $distradicala = @distradical[0];
268 # print "$distradicala\n";
269 # print $distradicala->Name;
270
271 # Set mit polymerisierbaren Atomen festlegen und Atome zählen
272 my @polyatoms;
273     foreach my $polyatom (@{$doc->UnitCell->Atoms}){
274         if($polyatom->ForceFieldType eq 'c3'){
275             push(@polyatoms, $polyatom);
276         }
277     }
278 $doc->CreateSet("poly Atoms", \@polyatoms);
279
280 # Radikal suchen und Set "radicals" zuweisen
281 my @radical;
282     foreach my $atoms (@{$doc->UnitCell->Atoms}){
283         if($atoms->ForceFieldType eq $radicalfftype){
284             push(@radical, $atoms);
285         }
286     }
287 $doc->CreateSet("radical", \@radical);
288
289 my $closecontacts = $doc->AsymmetricUnit->Sets("radical")->CalculateCloseContacts(Settings(
290     DistanceCriterionMode => "Absolute",
291     MaxAbsoluteDistance => $watchradius,
292     ExclusionMode => "Set"));
293 my $numcontacts = $closecontacts->Count;
294 print "Es werden insgesamt $numcontacts Close Contacts überprüft.\n\n";
295 my $numdist = 0;
296 for (my $i=0; $i<$numcontacts; ++$i) {
297
298     if ($closecontacts->Item($i)->Atom2->ForceFieldType eq "c3=") {
299         my $attachedatoms = $closecontacts->Item($i)->Atom2->AttachedAtoms;
300         my $watchH;
301         foreach my $attachedatom (@$attachedatoms) {
302             my $elsymbol = $attachedatom->ElementSymbol;
303             if ($elsymbol eq "H"){
304                 $watchH = $watchH+1
305             }
306
307             if ($watchH eq "2"){
308                 $numdist=$numdist+1;
309                 printf "Contact %d zum Radikal zugeordnet.\n", $i;
310                 my $dist = $doc->CreateDistance([$closecontacts->Item($i)->Atom1,
311 $closecontacts->Item($i)->Atom2]);
312                 printf "Distanzmonitor %s angelegt.\n\n", $dist->Name;
313             }
314         }
315     }
316 }
317
318 }
319
320 print ".....\n";
321 print "Es wurden $numdist Distanzen markiert.\n";
322 if ($numdist ne $numcontactsdist){
323     print "Bei der Markierung der Distanzen wurde eine Abweichung festgestellt. Es
liegt möglicherweise ein Problem mit der Startstruktur vor, das Skript wird beendet.\n";
324     my $sendzeit = time();
325     my $laufzeit = $sendzeit - $startzeit;
326     printf "\n\n*****Ende der Polymerisation von %s
```

```

327     ..... \n\n", $originaldoc->Name;
328     print "Benötigte Rechenzeit: $laufzeit Sekunden.\n";
329     exit;
330 }
331 else {print "Erwartete Anzahl an Distanzen gefunden. ($numdist/$numcontactsdist)\n";}
332 $closecontacts->Delete;
333 undef $closecontacts;
334 print "Überflüssige Close Contacts wurden gelöscht.\n";
335
336 print "*****\n";
337 print "Die Struktur wird an MD-Rechnung übergeben. Durchführung der MD...\n\n";
338
339 #Dynamik rechnen
340
341 my $results = Modules->Forcite->Dynamics->Run($doc, Settings(
342     Ensemble3D => "NPT",
343     Pressure => 0.0001,
344     NumberOfSteps => $forcitemdsteps,
345     TimeStep => $forcitemdtimestep,
346     TrajectoryFrequency => $forcitemdfreq,
347     Thermostat => "Berendsen",
348     StressXX => -0.0001,
349     StressYY => -0.0001,
350     StressZZ => -0.0001));
351 my $mdtrajectory = $results->Trajectory;
352
353 #Speicher freigeben
354 undef $results;
355 print "MD-Rechnung erfolgreich durchgeführt.\nSuche kürzesten Abstand...\n\n";
356
357 #Tabelle anlegen, Spalten benennen, Strukturen kopieren
358 my $disttable = Documents->New("Distances_step$step.std");
359 my $calcSheet = $disttable->ActiveSheet;
360 my $numFrames = $mdtrajectory->Trajectory->NumFrames;
361 $calcSheet->ColumnHeading(0) = "Structure";
362 $calcSheet->ColumnHeading(1) = "Frame Number";
363 #Definition der Variablen des kürzesten Abstands
364 my $shortdist = $watchradius;
365 my $shortframe;
366 my $shortdistmonitor;
367 my $shortdistmonitorname;
368 my $shortdistnumber;
369 $mdtrajectory->InsertInto($Documents{"Distances_step$step.std"});
370 for (my $i=1; $i<=$numFrames; ++$i){
371     $calcSheet->Cell($i-1,1) = $i;
372     $mdtrajectory->Trajectory->CurrentFrame = $i;
373     for (my $j=1; $j<=$numdist; ++$j){
374         my $actualmonitor= $mdtrajectory->UnitCell->Distances($j-1);
375         $calcSheet->ColumnHeading($j+1) = $actualmonitor->Name;
376         $calcSheet->Cell($i-1,$j+1) = $actualmonitor->Distance;
377         my $actualdist = $actualmonitor->Distance;
378         # Kürzesten Abstand finden und notieren
379         if ($actualdist < $shortdist) {
380             $shortdist = $actualdist;
381             $shortframe = $i;
382             $shortdistmonitorname = $actualmonitor->Name;
383             $shortdistmonitor = $actualmonitor;
384             $shortdistnumber = $j-1;
385         }
386     }
387 }
388 $Documents{"Distances_step$step.std"}->Close;
389 undef $disttable;
390 undef $calcSheet;
391
392 print "Die kürzeste Distanz während der MD-Rechnung beträgt $shortdist Ångström.\n";
393 $resulttable->Cell($step,4)=sprintf ("%2.6f", $shortdist);
394 print "Gefunden in Frame $shortframe zwischen $shortdistmonitorname.\n\n";
395
396 #Struktur mit kürzestem Abstand aus Trajektorie extrahieren
397 my $polymer = Documents->New("polymer_step$step.xsd");
398 $mdtrajectory->Trajectory->CurrentFrame = $shortframe;
399 $polymer->CopyFrom($mdtrajectory);
400

```

## 7 Anhang

```
401 #Bindung ziehen, neues Radikal erzeugen
402 my $scatom1 = $polymer->UnitCell->Distances($shortdistnumber)->DistanceNodeI;
403 my $scatom2 = $polymer->UnitCell->Distances($shortdistnumber)->DistanceNodeJ;
404 $scatom1->Color = RGB(0,255,0);
405 $scatom2->Color = RGB(0,255,0);
406 #Bindung erzeugen
407 $polymer->CreateBond($scatom1,$scatom2,"Single");
408 #Überprüfen, welches A
409 my $newradicalname;
410 my $attachedatoms = $scatom2->AttachedAtoms;
411 for my $atomcheck (@$attachedatoms) {
412     if ($atomcheck->ForcefieldType eq "c3"){
413         $polymer->CreateBond($scatom2,$atomcheck,"Single");
414         $atomcheck->Color = RGB(0,255,0);
415         Modules->Forcite->Energy->Run($polymer, Settings(AssignForcefieldTypes => "Yes"));
416         $atomcheck->ForcefieldType = $radicalfftype;
417         $atomcheck->FormalCharge->Numerator = "0";
418         $atomcheck->FormalCharge->Denominator = "1";
419         $atomcheck->Hybridization = "Trigonal";
420         $newradicalname = $atomcheck->Name;
421         print "Radikalreaktion durchgeführt, Kraftfeldtypen angepasst.\n"
422     }
423 }
424
425 #print "Erstes Atom war Radikal.";
426
427
428
429 #print "Bindung zwischen Scatom1 und Scatom2.\n";
430
431 # Speicher freigeben
432 undef $mdtrajectory;
433 $resulttable->Cell($step,0)=$polymer;
434
435 #Geometrieoptimierung durchführen
436 print "*****\n";
437 print "Struktur kopiert und zur Geometrie-Optimierung übergeben.\n";
438 my $polymeropttemp = Documents->New("polymeropttemp.xsd");
439 $polymeropttemp->CopyFrom($polymer);
440 $results = Modules->Forcite->GeometryOptimization->Run($polymeropttemp, Settings(
441     MaxIterations => $forcitegoiterations,
442     OptimizeCell => "No"));
443
444 print "Geometrie-Optimierung durchgeführt.\n\n";
445
446 #Distanzmonitors entfernen und Sets löschen
447 my $polymeropt = Documents->New("polymeropt_step$step.xsd");
448 $polymeropt->CopyFrom($results->Structure);
449 $polymeropt->AsymmetricUnit->Distances->Delete;
450 $polymeropt->AsymmetricUnit->Sets->Delete;
451 $polymeropttemp->Discard;
452 undef $polymeropttemp;
453 $resulttable->Cell($step,1)=$polymeropt;
454
455 #Gesättigtes Polymer erstellen
456 my $polymersat = Documents->New("polymeropt_step$step\_sat.xsd");
457 $polymersat->CopyFrom($polymeropt);
458 my $atoms = $polymersat->AsymmetricUnit->Atoms;
459 foreach my $atom (@$atoms) {
460     if ($atom->Name eq $newradicalname){
461         $atom->Hybridization = "Tetrahedral";
462         $atom->AdjustHydrogen;
463     }
464 }
465
466 $results = Modules->Forcite->GeometryOptimization->Run($polymersat, Settings(
467     AssignForcefieldTypes => "Yes",
468     MaxIterations => $forcitegoiterations,
469     OptimizeCell => "No"));
470 $resulttable->Cell($step,2)=$polymersat;
471 $resulttable->Cell($step,3)=sprintf ("%2.2f",((($step+1)/($numdoublebonds+1))*100);
472 #MD-Trajektorie löschen um Speicher zu sparen
473 $Documents{"mdstart_step$step\_xtd"}->Delete;
474
475 print "\n\n*****Ende von Polymerisationscyclus $step von $numcycles
476 *****\n\n";
```



```

475
476     if ($step<$numcycles){
477         my $nextstep = $step+1;
478         $doc = Documents->New("mdstart_step$nextstep.xsd");
479         $doc->CopyFrom($polymeropt);
480     }
481     #Aufräumen
482     Documents->CloseAll;
483     undef $polymer;
484     undef $polymersat;
485     undef $results;
486
487
488
489 }
490 #Endzeit erfassen und Rechenzeit ausgeben:
491
492 my $endzeit = time();
493 my $laufzeit = $endzeit - $startzeit;
494 printf "\n\n*****Ende der Polymerisation von %s*****\n\n",
         $originaldoc->Name;
495 print "Benötigte Rechenzeit: $laufzeit Sekunden.\n";

```

### 7.7.3 Konvertierung von Materials Studio zu LAMMPS

```

1  #!perl
2
3  use strict;
4  use Getopt::Long;
5  use MaterialsScript qw(:all);
6
7  ### Define Masses
8  my $M_H = 3.008;
9  my $M_Hc = 3.008;
10 my $M_C = 12.011;
11 my $M_O = 15.999;
12 my $M_Si = 28.086;
13
14 ### Define Bondlength/Energy
15 my $dChc = 1.10;      # 1 = C-Hc
16 my $dSiHc = 1.10;    # 2 = Si-Hc
17 my $dCO = 1.38;      # 3 = C-O
18 my $dC2O = 1.08;    # 4 = C-O
19 my $dSiC = 1.86;     # 5 = Si-C
20 my $dC2C = 1.24;     # 6 = C-C, bond order=2
21 my $dCarC = 1.38;    # 7 = C-C aromatic, bond order=1.5
22 my $dCC = 1.54;      # 8 = C-C, bond order=1.0
23 my $dOuC = 1.38;    # 9 = C-Ou, bond order=1.0
24 my $dOu2C = 1.08;   # 10= C=Ou bond order=2.0
25 my $constreng = 50; # in kcal/mol (K for harmonic bonds)
26 my $constrengsic = 100; # in kcal/mol (K for harmonic bonds)
27
28 ### Define run variables
29 my $T = 1000;        #Temp in K
30 my $runtime = 5.0;  #runtime in ns
31 my $deltat = 1.0;   #timestep in fs
32
33 ### Define global variables:
34 my $type;
35 my $bondcounter;
36 my $one;
37 my $two;
38
39 ### Build temp docs
40 my $temp = Documents->New("temp.xsd");
41 my $original = Documents->ActiveDocument;
42 $temp->CopyFrom($original);
43 undef $original;
44 my $doc = $temp;
45 my $bondsfile = Documents->New("bonds-temp.txt");
46 my $atomfile = Documents->New("atoms-temp.txt");
47 my $inskeleton = Documents->New("inskeleton-tmp.txt");
48

```

## 7 Anhang

```
49 ### Check if all angles are 90 degrees
50 my $alpha = $doc->Lattice3D->AngleAlpha;
51 my $beta = $doc->Lattice3D->AngleBeta;
52 my $gamma = $doc->Lattice3D->AngleGamma;
53 if ($alpha ne "90" || $beta ne "90" || $gamma ne "90"){print "Axes not orthogonal, programm quits"; $temp->
    Delete; exit;}
54
55 ### Build datafiles
56 my $datafile = Documents->New("data.system.txt");
57 my $infile = Documents->New("in.system.txt");
58 $datafile->Append("Lammps Input generated from MatStudio\n\n");
59 my $NAtoms = atoms($doc);
60 $datafile->Append("$NAtoms atoms\n6 atom types\n");
61 bondcoeffs();
62 my $Nconstrbonds = constraints($doc);
63 $datafile->Append("$Nconstrbonds bonds\n10 bond types\n\n");
64
65 ### Evaluate cell
66 my $zzero = sprintf '%.6f', '0';
67 my $x = $doc->Lattice3D->LengthA;
68 $x = sprintf '%.6f', $x;
69 my $y = $doc->Lattice3D->LengthB;
70 $y = sprintf '%.6f', $y;
71 my $z = $doc->Lattice3D->LengthC;
72 $z = sprintf '%.6f', $z;
73 $datafile->Append("$zzero $x xlo xhi\n$zzero $y ylo yhi\n$zzero $z zlo zhi\n\n");
74
75 ### Write masses
76
77 $datafile->Append("Masses\n \n 1 $M_H\n 2 $M_Hc\n 3 $M_C\n 4 $M_O\n 5 $M_Si\n 6 $M_O\n \n");
78
79 ### Merge data.system
80 $datafile->Append($atomfile->Content);
81 $datafile->Append($bondsfile->Content);
82
83 ### Populate in.system
84 insystemskeleton();
85 $infile->Append($inskeleton->Content);
86 $infile->Append("minimize 0.0 1.0e-8 1000 5000\n");
87 my $Tdamp = 100*$deltat;
88 $T = sprintf '%.1f', $T;
89 $Tdamp = sprintf '%.1f', $Tdamp;
90 $infile->Append("fix nvtfix all nvt temp $T $T $Tdamp\n");
91 $infile->Append("velocity all create $T 12345678 rot yes dist gaussian mom yes\n");
92 my $steps = 1000000*$runtime/$deltat;
93 $steps=int ($steps);
94 $deltat = sprintf '%.1f', $deltat;
95 $infile->Append("timestep $deltat\n");
96 $infile->Append("run $steps\n");
97
98 $temp->Delete;
99 $bondsfile->Delete;
100 $atomfile->Delete;
101 $inskeleton->Delete;
102 exit;
103
104
105 sub constraints{
106     $bondsfile->Append("Bonds\n\n");
107     my $oneff;
108     my $twoff;
109     my $bondcoll = $doc->UnitCell->Bonds;
110     my $allbonds = $bondcoll->Count;
111     my $nconstrbonds = 0;
112     my @garbage;
113     for (my $i=0; $i<$allbonds; $i++){
114         $one = @$bondcoll[$i]->Atom1->Name;
115         $oneff = @$bondcoll[$i]->Atom1->ForceFieldType;
116         $two = @$bondcoll[$i]->Atom2->Name;
117         $twoff = @$bondcoll[$i]->Atom2->ForceFieldType;
118
119         if (@$bondcoll[$i]->BondOrder eq 1.0){
120             if ($oneff eq "5" && $twoff eq "4"){push (@garbage,$i);}
121             elseif ($oneff eq "4" && $twoff eq "5") {push (@garbage,$i);}
122             elseif ($oneff eq "4" && $twoff eq "1") {push (@garbage,$i);}
```

```

123         elseif ($oneff eq "1" && $twoff eq "4") {push (@garbage,$i);}
124         elseif ($oneff eq "2" && $twoff eq "3"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 1;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
125         elseif ($oneff eq "3" && $twoff eq "2"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 1;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
126         elseif ($oneff eq "5" && $twoff eq "2"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 2;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
127         elseif ($oneff eq "2" && $twoff eq "5"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 2;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
128         elseif ($oneff eq "3" && $twoff eq "4"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 3;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
129         elseif ($oneff eq "4" && $twoff eq "3"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 3;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
130         elseif ($oneff eq "3" && $twoff eq "6"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 9;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
131         elseif ($oneff eq "6" && $twoff eq "3"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 9;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
132         elseif ($oneff eq "5" && $twoff eq "3"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 5;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
133         elseif ($oneff eq "3" && $twoff eq "5"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 5;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
134         elseif ($oneff eq "3" && $twoff eq "3"){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 8;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
135     }
136     elseif (@$bondcoll[$i]->BondOrder eq 1.5){nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type= 7;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
137     elseif (@$bondcoll[$i]->BondOrder eq 2.0){
138         if ($oneff eq "6" && $twoff eq "3") {nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 10;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
139         elseif ($oneff eq "3" && $twoff eq "6") {nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type =
10; bondfilepopulator($type, $one, $two);}
140         elseif ($oneff eq "3" && $twoff eq "3") {nconstrbonds = $nconstrbonds+1; $type = 6;
bondfilepopulator($type, $one, $two);}
141     }
142 }
143
144
145     return $nconstrbonds;
146 }
147 sub atoms{
148     ## Count atoms
149     my $NAtoms = $doc->SymmetrySystem->NumberOfAtoms;
150     $atomfile->Append("Atoms\n\n");
151     my $atoms = $doc->UnitCell->Atoms;
152
153     ## Loop all atoms
154     for (my $i=0; $i<$NAtoms; ++$i){
155         my $activeatom = $doc->UnitCell->Atoms($i);
156         my $number = $i+1;
157         my $element = $activeatom->ElementName;
158         my $type;
159         if ($element eq "Silicon"){ $type = 5}
160         elseif ($element eq "Oxygen"){
161             my $attached = $activeatom->AttachedAtoms;
162             my $reactive = 0;
163             foreach my $attachedto (@$attached){
164                 my $attachedtoelement = $attachedto->ElementName;
165                 if ($attachedtoelement eq "Silicon"){ $reactive = 1}
166                 elseif ($attachedtoelement eq "Hydrogen"){ $reactive = 1}
167             }
168             if ($reactive == 1){ $type = 4}
169             else { $type = 6}
170         }
171         elseif ($element eq "Carbon"){ $type = 3}
172         elseif ($element eq "Hydrogen"){
173             my $attached = $activeatom->AttachedAtoms;
174             my $attachedto = @$attached[0]->ElementName;
175             if ($attachedto eq "Oxygen"){ $type = 1}
176             else { $type=2}
177         }
178         $activeatom->ForceFieldType = "$type";
179         $activeatom->Name = "$number";
180
181         ## Get coordinates
182         my $xa = $activeatom->X;

```

## 7 Anhang

```
183     $xa = sprintf '%.5f', $xa;
184     my $ya = $activeatom->Y;
185     $ya = sprintf '%.5f', $ya;
186     my $za = $activeatom->Z;
187     $za = sprintf '%.5f', $za;
188     $atomfile->Append("$number 0 $type 0.000 $xa $ya $za 0 0 0\n")
189   }
190   $atomfile->Append("\n");
191   return $NAtoms;
192 }
193
194 sub bondfilepopulator{
195   $bondcounter = $bondcounter+1;
196   $bondsfile->Append("$bondcounter $type $one $two\n");
197 }
198
199 sub bondcoeffs{
200   $dChc=sprintf '%.2f',$dChc;
201   $dSiHc=sprintf '%.2f',$dSiHc;
202   $dCO=sprintf '%.2f',$dCO;
203   $dC2O=sprintf '%.2f',$dC2O;
204   $dSiC=sprintf '%.2f',$dSiC;
205   $dC2C=sprintf '%.2f',$dC2C;
206   $dCarC=sprintf '%.2f',$dCarC;
207   $dCC=sprintf '%.2f',$dCC;
208   $dOuC=sprintf '%.2f',$dOuC;
209   $dOu2C=sprintf '%.2f',$dOu2C;
210   $constreng=sprintf '%.1f',$constreng;
211   $constrengsic=sprintf '%.1f',$constrengsic;
212   $bondsfile->Append("Bond Coeffs\n\n1 $constreng $dChc\n2 $constreng $dSiHc\n3 $constreng $dCO\n4
   $constreng $dC2O\n5 $constrengsic $dSiC\n6 $constreng $dC2C\n7 $constreng $dCarC\n8 $constreng
   $dCC\n9 $constreng $dOuC\n10 $constreng $dOu2C\n\n");
213 }
214
215 sub insystemskeleton{
216
217   $inskeleton->Append("# REAXFF Simulation\n");
218   $inskeleton->Append("units          real\n");
219   $inskeleton->Append("atom_style      full\n");
220   $inskeleton->Append("atom_modify      map array\n");
221   $inskeleton->Append("bond_style        harmonic\n");
222   $inskeleton->Append("read_data         data.system\n");
223   $inskeleton->Append("pair_style        reax/c NULL\n");
224   $inskeleton->Append("pair_coeff         * *ffield.reax.chosi H Hc C O Si\n");
225   $inskeleton->Append("neighbor          2.5 bin\n");
226   $inskeleton->Append("neigh_modify      every 2 delay 0 check yes\n");
227   $inskeleton->Append("fix qeq all qeq/reax 1 0.0 10.0 1e-6 reax/c\n");
228   $inskeleton->Append("variable Density equal mass(all)*1.66053892/vol\n");
229   $inskeleton->Append("thermo_style custom step time etotal pe temp press vol v_Density\n");
230   $inskeleton->Append("thermo 1000\n");
231   $inskeleton->Append("dump dump all atom 1000 dump.system\n");
232   $inskeleton->Append("group bondatoms type 1 3 4 5\n");
233   $inskeleton->Append("fix dumpbonds bondatoms reax/c/bonds 1000 bonds.reaxc\n");
234   $inskeleton->Append("special_bonds lj/coul 1.0 1.0 1.0\n");
235 }
```

### 7.7.4 Auswertung der reaktiven Dynamiken

```
1 import numpy as np
2 import scipy.signal as spsig
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 import itertools
5 import os
6 import seaborn as sns
7 import errno
8 from matplotlib.backends.backend_pdf import PdfPages
9
10 def mkdir_p(path):
11     try:
12         os.makedirs(path)
13     except OSError as exc: # Python >2.5
14         if exc.errno == errno.EEXIST and os.path.isdir(path):
15             pass
```

```

16     else:
17         raise
18
19 filename = 'bonds-test.reaxc' # Filename of the bonds file from ReaxFF
20 print 'Started ', filename, 'analysis...'
21
22 # Define smoothing parameters:
23 sginputwindow = int(21) # int(raw_input("Define Savitzky-Golay window in frames: "))
24 sginputorder = int(1) # int(raw_input("Define Savitzky-Golay fit-order: "))
25
26 # Reaction detection parameters:
27 stabilities_product = [10] # number of stable Frames = in ps
28 stabilities_reactant = [10] # number of stable Frames = in ps
29 r_times = [10] # Time for reaction in ps
30 ls_prod = len(stabilities_product)
31 ls_reac = len(stabilities_reactant)
32 for bo_limit in np.linspace(0.5, 0.5, num=1): # define bond orders to analyze
33     print '\nAnalyzing with a BO-Limit of', bo_limit
34     framecounter = 0
35     lookup = {} # Dictionary for atom types
36     lookupo = {} # Dictionary for oxygen atom positions
37     lookupsi = {} # Dictionary for silicon atom positions
38     numatoms = 0
39     oatoms = 0
40     siatoms = 0
41     mkdir_p(str(bo_limit))
42     tempoarray = np.array([])
43     timesteps = []
44     timestepinput = 1.0
45     tdmstat = np.zeros(26, dtype=int).reshape((2, 13))
46     os.chdir(str(bo_limit))
47     mkdir_p('O-kinetics')
48     warn = open('analysis.warnings', 'w')
49     os.chdir('..')
50     readwarnings = 0
51     with open(filename) as data1: # This part reads the data
52         print 'Reading data...'
53         warn.write('Reading data...\nWarnings:\n')
54         for line in data1:
55             strings = map(str, line.split()) # File is read line by line, line is cutted in a list of strings
56             if strings[0] in ['#']: # Handling of caption lines of each frame
57                 p = len(strings) # Number of strings, holds information about the line
58                 if p in [3]: # This is a timestep line, the data arrays are grown, if needed
59                     timestep = strings[2]
60                     timefloat = float(timestep)
61                     timemod = timefloat % 100000
62                     if timemod == 0:
63                         print 'Processing at {} ns.'.format(timefloat * timestepinput * 1e-6)
64                         timesteps.append(timestep)
65                         framecounter += 1
66                         if framecounter == np.size(tempoarray, 0):
67                             addedarray = np.zeros_like(tempoarray)
68                             tempoarray = np.concatenate((tempoarray, addedarray))
69                             addedarray = np.zeros_like(tempsiarray)
70                             tempsiarray = np.concatenate((tempsiarray, addedarray))
71                             addedarray = np.zeros_like(tdmstat)
72                             tdmstat = np.concatenate((tdmstat, addedarray))
73                             addedarray = np.zeros_like(siloxanes)
74                             siloxanes = np.concatenate((siloxanes, addedarray))
75                         ocounter = 0
76                         tdmstat[framecounter, 0] = timestep
77                         if framecounter == 1 and p in [5]: # If this is the first frame, get the number of atoms
78                             numatoms = int(strings[4])
79                             numlines = numatoms + 7 # This is the number of lines for each frame
80                             i = 0
81                             with open(filename) as data2: # Open the file again to populate the lookup dictionaries
82                                 for line in data2:
83                                     i += 1
84                                     strings2 = map(str, line.split())
85                                     if strings2[0] not in ['#']: # Not a caption line
86                                         lookup[strings2[0]] = strings2[1] # Lookup-Dic for atom types
87                                         if strings2[1] in ['4']: # Lookup for oxygen atoms
88                                             lookupo[strings2[0]] = oatoms
89                                             oatoms += 1 # counter for the oxygen atoms
90                                         elif strings2[1] in ['5']: # Lookup for silicon atoms

```

```

91         lookupsi[strings2[0]] = siatoms
92         siatoms += 1
93         if i == numlines: # First frame is read, needed arrays are constructed
94             a = int(oatoms) * 8 * 2
95             tempoarray = np.zeros(a, dtype=int).reshape((2, oatoms, 8))
96             b = int(siatoms) * 10 * 2
97             tempsiarray = np.zeros(b, dtype=int).reshape((2, siatoms, 10))
98             c = int(oatoms) * 2 * 2
99             siloxanes = np.zeros(c, dtype=int).reshape((2, oatoms, 2))
100             break
101
102     else: # Read atom data, because it's not a caption line
103         if strings[1] == '4': # Atom is oxygen
104             opos = lookupo[strings[0]]
105             tempoarray[framecounter, opos, 0] = strings[0]
106             if strings[2] == '1': # this oxygen has only 1 bond
107                 I = strings[3] # Name of the bonded atom
108                 It = lookup[I] # Type of the bonded atom from lookup
109                 I_bo = float(strings[5]) # Bond order to the bonded atom
110                 tempoarray[framecounter, opos, 1] = I # Write bonded atom to the oxygen array
111                 tempoarray[framecounter, opos, 4] = It # And the type
112                 if I_bo > bo_limit: # Bond order larger than the cutoff, this bond is counted
113                     if It == '1': # OH=cat1
114                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 1
115                     elif It == '2': # This should not happen, issues a warning
116                         warn.write('Warning: O to Hc.\n')
117                         readwarnings += 1
118                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
119                     elif It == '3': # Alcoholate=cat2
120                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 2
121                     elif It == '4': # O-O, this should not happen, issues a warning
122                         warn.write('Warning: O to O.\n')
123                         readwarnings += 1
124                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
125                     elif It == '5': # Deprotonated Si-O=cat3
126                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 3
127                     elif It == '6': # O-Ou this should not happen, issues a warning
128                         warn.write('Warning: O to Ou.\n')
129                         readwarnings += 1
130                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
131                 else:
132                     warn.write('Warning: O {} without any atom with BO higher than {} in timestep
133     {}. \n'.format(
134         strings[0], bo_limit, timestep))
135         readwarnings += 1
136         elif strings[2] == '2': # this oxygen holds 2 bonds
137             I = strings[3]
138             It = lookup[I]
139             I_bo = float(strings[6])
140             tempoarray[framecounter, opos, 1] = I
141             tempoarray[framecounter, opos, 4] = It
142             K = strings[4]
143             Kt = lookup[K]
144             K_bo = float(strings[7])
145             tempoarray[framecounter, opos, 2] = K
146             tempoarray[framecounter, opos, 5] = Kt
147             # define types:
148             if I_bo > bo_limit and K_bo > bo_limit: # Both bond orders are larger than the bo cutoff
149                 if It == '1': # This is a hydrogen atom
150                     if Kt == '1': # H-O-H=water=cat4
151                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 4
152                     elif Kt == '2':
153                         warn.write('Warning: O to H and Hc.\n')
154                         readwarnings += 1
155                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
156                     elif Kt == '3': # H-O-C=alcohol=cat5
157                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5
158                     elif Kt == '4': # H-O-O
159                         warn.write('Warning: O to O and H.\n')
160                         readwarnings += 1
161                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
162                     elif Kt == '5': # H-O-Si=silanole=cat6
163                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
164                 elif It == '2': # This is a carbon-bonded hydrogen, issues a warning
165                     warn.write('Warning: O to Hc.\n')

```

```

165         readwarnings += 1
166         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
167     elif It == '3': # This is a carbon atom
168         if Kt == '1': # C-O-H=alcohol
169             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5
170         if Kt == '2':
171             warn.write('Warning: O to C and Hc.\n')
172             readwarnings += 1
173             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
174         if Kt == '3': # C-O-C=ether-cat7
175             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 7
176         if Kt == '4': # C-O-O
177             warn.write('Warning: O to O and C.\n')
178             readwarnings += 1
179             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
180         if Kt == '5': # C-O-Si=alkoxysilane-cat8
181             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
182     elif It == '4': # O-O-X
183         warn.write('Warning: O to O and H.\n')
184         readwarnings += 1
185         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
186     elif It == '5':
187         if Kt == '1': # Si-O-H=silanol
188             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
189         if Kt == '2':
190             warn.write('Warning: O to Si and Hc.\n')
191             readwarnings += 1
192             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
193         if Kt == '3': # Si-O-C=ether-cat8
194             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
195         if Kt == '4': # Si-O-O
196             warn.write('Warning: O to O and Si.\n')
197             readwarnings += 1
198             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
199         if Kt == '5': # Si-O-Si=siloxane-cat9
200             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 9
201             siloxanes[framecounter, opos, 0] = I
202             siloxanes[framecounter, opos, 1] = K
203     elif It == '6' or Kt == '6': # O-Ou
204         warn.write('Warning: O to Ou.\n')
205         readwarnings += 1
206         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
207 elif I_bo > bo_limit and K_bo <= bo_limit: # one bo below the cutoff: oxygen with 1 bond
208     if It == '1': # OH-cat1
209         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 1
210     elif It == '2':
211         warn.write('Warning: O to Hc.\n')
212         readwarnings += 1
213         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
214     elif It == '3': # Alcoholate-cat2
215         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 2
216     elif It == '4': # O-O
217         warn.write('Warning: O to O.\n')
218         readwarnings += 1
219         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
220     elif It == '5': # Deprotonated Si-O-cat3
221         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 3
222     elif It == '6': # O-Ou
223         warn.write('Warning: O to Ou.\n')
224         readwarnings += 1
225         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
226 elif I_bo <= bo_limit and K_bo > bo_limit: # one bo below the cutoff: oxygen with 1 bond
227     if Kt == '1': # OH-cat1
228         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 1
229     elif Kt == '2':
230         warn.write('Warning: O to Hc.\n')
231         readwarnings += 1
232         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
233     elif Kt == '3': # Alcoholate-cat2
234         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 2
235     elif Kt == '4': # O-O
236         warn.write('Warning: O to O.\n')
237         readwarnings += 1
238         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
239     elif Kt == '5': # Deprotonated Si-O-cat3

```

```

240         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 3
241         elif Kt == '6': # O-Ou
242             warn.write('Warning: O to Ou.\n')
243             readwarnings += 1
244             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
245         else: # if both bonds are below the bo-limit, issue a warning.
246             warn.write('Warning: O {} without any atom with BO higher than {} in timestep
{}.\n'.format(
247                 strings[0], bo_limit, timestep))
248             readwarnings += 1
249         elif strings[2] == '3': # oxygen with 3 bonds
250             I = strings[3]
251             It = lookup[I]
252             I_bo = float(strings[7])
253             tempoarray[framecounter, opos, 1] = I
254             tempoarray[framecounter, opos, 4] = It
255             K = strings[4]
256             Kt = lookup[K]
257             K_bo = float(strings[8])
258             tempoarray[framecounter, opos, 2] = K
259             tempoarray[framecounter, opos, 5] = Kt
260             J = strings[5]
261             Jt = lookup[J]
262             J_bo = float(strings[9])
263             tempoarray[framecounter, opos, 3] = J
264             tempoarray[framecounter, opos, 6] = Jt
265             # Types are defined depending on the bond orders
266             if I_bo > bo_limit and K_bo > bo_limit and J_bo > bo_limit:
267                 if It == '1' and Kt == '1' and Jt == '1': # H3O+=cat14
268                     tempoarray[framecounter, opos, 7] = 14
269                 elif (It == '3' and Kt == '5' and Jt == '5') or \
270                     (It == '5' and Kt == '3' and Jt == '5') or \
271                     (It == '5' and Kt == '5' and Jt == '3'): # bridging alkoxy-cat10
272                     tempoarray[framecounter, opos, 7] = 10
273                 elif (It == '1' and Kt == '3' and Jt == '5') or \
274                     (It == '3' and Kt == '1' and Jt == '5') or \
275                     (It == '5' and Kt == '1' and Jt == '3') or \
276                     (It == '5' and Kt == '3' and Jt == '1') or \
277                     (It == '3' and Kt == '5' and Jt == '1') or \
278                     (It == '1' and Kt == '5' and Jt == '3'): # protonated alkoxy-silane-cat11
279                     tempoarray[framecounter, opos, 7] = 11
280                 elif (It == '1' and Kt == '5' and Jt == '5') or \
281                     (It == '5' and Kt == '1' and Jt == '5') or \
282                     (It == '5' and Kt == '5' and Jt == '1'): # protonated siloxane-cat12
283                     tempoarray[framecounter, opos, 7] = 12
284                 elif (It == '1' and Kt == '1' and Jt == '5') or \
285                     (It == '1' and Kt == '5' and Jt == '1') or \
286                     (It == '5' and Kt == '1' and Jt == '1'): # protonated silanole-cat13
287                     tempoarray[framecounter, opos, 7] = 13
288                 elif (It == '1' and Kt == '1' and Jt == '3') or \
289                     (It == '1' and Kt == '3' and Jt == '1') or \
290                     (It == '3' and Kt == '1' and Jt == '1'): # protonated alcohol-cat15
291                     tempoarray[framecounter, opos, 7] = 15
292                 elif (It == '5' and Kt == '5' and Jt == '5'): # O with 3 Si-cat16
293                     tempoarray[framecounter, opos, 7] = 16
294             else:
295                 warn.write(
296                     'Warning: O with 3 uncommon neighbors: {} {} {} in timestep {}.\n'.
format(It, Kt,
297
298                 Jt,
299                 timestep))
300                 readwarnings += 1
301                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
302             elif I_bo <= bo_limit and K_bo > bo_limit and J_bo > bo_limit:
303                 if Kt == '1':
304                     if Jt == '1': # H-O-H=water-cat4
305                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 4
306                     elif Jt == '2':
307                         warn.write('Warning: O to H and Hc.\n')
308                         readwarnings += 1
309                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
310                     elif Jt == '3': # H-O-C=alcohol-cat5
311                         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5

```



```

311         elif Jt == '4': # H-O-O
312             warn.write('Warning: O to O and H.\n')
313             readwarnings += 1
314             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
315         elif Jt == '5': # H-O-Si=silanole=cat6
316             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
317     elif Kt == '2':
318         warn.write('Warning: O to Hc.\n')
319         readwarnings += 1
320         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
321     elif Kt == '3': #
322         if Jt == '1': # C-O-H=alcohol
323             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5
324         if Jt == '2':
325             warn.write('Warning: O to C and Hc.\n')
326             readwarnings += 1
327             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
328         if Jt == '3': # C-O-C=ether=cat7
329             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 7
330         if Jt == '4': # C-O-O
331             warn.write('Warning: O to O and C.\n')
332             readwarnings += 1
333             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
334         if Jt == '5': # C-O-Si=alkoxysilane=cat8
335             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
336     elif Kt == '4': # O-O-X
337         warn.write('Warning: O to O and H.\n')
338         readwarnings += 1
339         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
340     elif Kt == '5':
341         if Jt == '1': # Si-O-H=silanole
342             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
343         if Jt == '2':
344             warn.write('Warning: O to Si and Hc.\n')
345             readwarnings += 1
346             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
347         if Jt == '3': # Si-O-C=ether=cat8
348             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
349         if Jt == '4': # Si-O-O
350             warn.write('Warning: O to O and Si.\n')
351             readwarnings += 1
352             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
353         if Jt == '5': # Si-O-Si=siloxane=cat9
354             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 9
355             siloxanes[framecounter, opos, 0] = K
356             siloxanes[framecounter, opos, 1] = J
357     elif Kt == '6' or Jt == '6': # O-Ou
358         warn.write('Warning: O to Ou.\n')
359         readwarnings += 1
360         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
361     elif I_bo > bo_limit and K_bo <= bo_limit and J_bo > bo_limit:
362         if It == '1':
363             if Jt == '1': # H-O-H=water=cat4
364                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 4
365             elif Jt == '2':
366                 warn.write('Warning: O to H and Hc.\n')
367                 readwarnings += 1
368                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
369             elif Jt == '3': # H-O-C=alcohol=cat5
370                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5
371             elif Jt == '4': # H-O-O
372                 warn.write('Warning: O to O and H.\n')
373                 readwarnings += 1
374                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
375             elif Jt == '5': # H-O-Si=silanole=cat6
376                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
377         elif It == '2':
378             warn.write('Warning: O to Hc.\n')
379             readwarnings += 1
380             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
381         elif It == '3': #
382             if Jt == '1': # C-O-H=alcohol
383                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5
384             if Jt == '2':
385                 warn.write('Warning: O to C and Hc.\n')

```

```

386         readwarnings += 1
387         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
388     if Jt == '3': # C-O-C=ether=cat7
389         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 7
390     if Jt == '4': # C-O-O
391         warn.write('Warning: O to O and C.\n')
392         readwarnings += 1
393         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
394     if Jt == '5': # C-O-Si=alkoxysilane=cat8
395         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
396     elif It == '4': # O-O-X
397         warn.write('Warning: O to O and H.\n')
398         readwarnings += 1
399         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
400     elif It == '5':
401         if Jt == '1': # Si-O-H=silanole
402             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
403         if Jt == '2':
404             warn.write('Warning: O to Si and Hc.\n')
405             readwarnings += 1
406             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
407         if Jt == '3': # Si-O-C=ether=cat8
408             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
409         if Jt == '4': # Si-O-O
410             warn.write('Warning: O to O and Si.\n')
411             readwarnings += 1
412             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
413         if Jt == '5': # Si-O-Si=siloxane=cat9
414             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 9
415             siloxanes[framecounter, opos, 0] = I
416             siloxanes[framecounter, opos, 1] = J
417     elif It == '6' or Jt == '6': # O-Ou
418         warn.write('Warning: O to Ou.\n')
419         readwarnings += 1
420         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
421     elif I_bo > bo_limit and K_bo > bo_limit and J_bo <= bo_limit:
422         if It == '1':
423             if Kt == '1': # H-O-H=water=cat4
424                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 4
425             elif Kt == '2':
426                 warn.write('Warning: O to H and Hc.\n')
427                 readwarnings += 1
428                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
429             elif Kt == '3': # H-O-C=alcohol=cat5
430                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5
431             elif Kt == '4': # H-O-O
432                 warn.write('Warning: O to O and H.\n')
433                 readwarnings += 1
434                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
435             elif Kt == '5': # H-O-Si=silanole=cat6
436                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
437         elif It == '2':
438             warn.write('Warning: O to Hc.\n')
439             readwarnings += 1
440             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
441         elif It == '3': #
442             if Kt == '1': # C-O-H=alcohol
443                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 5
444             if Kt == '2':
445                 warn.write('Warning: O to C and Hc.\n')
446                 readwarnings += 1
447                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
448             if Kt == '3': # C-O-C=ether=cat7
449                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 7
450             if Kt == '4': # C-O-O
451                 warn.write('Warning: O to O and C.\n')
452                 readwarnings += 1
453                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
454             if Kt == '5': # C-O-Si=alkoxysilane=cat8
455                 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
456         elif It == '4': # O-O-X
457             warn.write('Warning: O to O and H.\n')
458             readwarnings += 1
459             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
460         elif It == '5':

```

```

461         if Kt == '1': # Si-O-H=silanol
462             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 6
463         if Kt == '2':
464             warn.write('Warning: O to Si and Hc.\n')
465             readwarnings += 1
466             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
467         if Kt == '3': # Si-O-C=ether=cat8
468             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 8
469         if Kt == '4': # Si-O-O
470             warn.write('Warning: O to O and Si.\n')
471             readwarnings += 1
472             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
473         if Kt == '5': # Si-O-Si=siloxane=cat9
474             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 9
475             siloxanes[framecounter, opos, 0] = I
476             siloxanes[framecounter, opos, 1] = K
477     elif It == '6' or Kt == '6': # O-Ou
478         warn.write('Warning: O to Ou.\n')
479         readwarnings += 1
480         tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
481
482     elif I_bo <= bo_limit and K_bo <= bo_limit and J_bo > bo_limit:
483         if Jt == '1': # OH=cat1
484             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 1
485         elif Jt == '2':
486             warn.write('Warning: O to Hc.\n')
487             readwarnings += 1
488             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
489         elif Jt == '3': # Alcoholate=cat2
490             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 2
491         elif Jt == '4': # O-O
492             warn.write('Warning: O to O.\n')
493             readwarnings += 1
494             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
495         elif Jt == '5': # Deprotonated Si-O=cat3
496             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 3
497         elif Jt == '6': # O-Ou
498             warn.write('Warning: O to Ou.\n')
499             readwarnings += 1
500             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
501     elif I_bo <= bo_limit and K_bo > bo_limit and J_bo <= bo_limit:
502         if Kt == '1': # OH=cat1
503             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 1
504         elif Kt == '2':
505             warn.write('Warning: O to Hc.\n')
506             readwarnings += 1
507             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
508         elif Kt == '3': # Alcoholate=cat2
509             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 2
510         elif Kt == '4': # O-O
511             warn.write('Warning: O to O.\n')
512             readwarnings += 1
513             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
514         elif Kt == '5': # Deprotonated Si-O=cat3
515             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 3
516         elif Kt == '6': # O-Ou
517             warn.write('Warning: O to Ou.\n')
518             readwarnings += 1
519             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
520     elif I_bo > bo_limit and K_bo <= bo_limit and J_bo <= bo_limit:
521         if It == '1': # OH=cat1
522             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 1
523         elif It == '2':
524             warn.write('Warning: O to Hc.\n')
525             readwarnings += 1
526             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
527         elif It == '3': # Alcoholate=cat2
528             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 2
529         elif It == '4': # O-O
530             warn.write('Warning: O to O.\n')
531             readwarnings += 1
532             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
533         elif It == '5': # Deprotonated Si-O=cat3
534             tempoarray[framecounter, opos, 7] = 3
535         elif It == '6': # O-Ou

```

```

536 warn.write('Warning: O to Ou.\n')
537 readwarnings += 1
538 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
539
540 else:
541 warn.write('Warning: O {} without any atom with BO higher than {} in timestep
{}.\n'.format(
542 strings[0], bo_limit, timestep))
543 readwarnings += 1
544
545 else: # oxygen with 4 or more bonds is not typed, issues a warning
546 warn.write(
547 'Warning: O with bad coordination ({} in timestep {}'.format(strings[2],
timestep))
548 readwarnings += 1
549 tempoarray[framecounter, opos, 7] = 0
550 if strings[1] == '5': # This atom is silicon
551 sipos = lookupsi[strings[0]]
552 tempsiarray[framecounter, sipos, 0] = strings[0]
553 if strings[2] == '3': # this silicon has 3 bonds, check number of carbon and oxygen
554 o = 0
555 c = 0
556 no_bonds += 0
557 I_bo = float(strings[7])
558 K_bo = float(strings[8])
559 J_bo = float(strings[9])
560 if I_bo > bo_limit:
561 no_bonds += 1
562 if lookup[strings[3]] == '4':
563 o += 1
564 tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[3]
565 elif lookup[strings[3]] == '3':
566 c += 1
567 if K_bo > bo_limit:
568 no_bonds += 1
569 if lookup[strings[4]] == '4':
570 o += 1
571 tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[4]
572 elif lookup[strings[4]] == '3':
573 c += 1
574 if J_bo > bo_limit:
575 no_bonds += 1
576 if lookup[strings[5]] == '4':
577 o += 1
578 tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[4]
579 elif lookup[strings[5]] == '3':
580 c += 1
581 tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
582 tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
583 if c + o != no_bonds: # something is messed up, this silicon has bonds to atoms not C/O
584 warn.write(
585 'Warning: Si with c.n. = {} covalently bound to atom other than C/O in
timestep {}'.format(
586 no_bonds, timestep))
587 readwarnings += 1
588 elif no_bonds == 3: # all bonds are to C or O:
589 if c == 2: # D-Precursor, has 2 Si-C bonds
590 tdmstat[framecounter, 1] += 1
591 elif c == 1: # T-Precursor, has 1 Si-C bond
592 tdmstat[framecounter, 5] += 1
593 elif c == 3: # M-Precursor, has 3 Si-C bonds
594 tdmstat[framecounter, 9] += 1
595 tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
596 tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
597 elif strings[2] == '4': # Si has 4 bonds, check number of C and O
598 o = 0
599 c = 0
600 no_bonds = 0
601 I_bo = float(strings[8])
602 K_bo = float(strings[9])
603 J_bo = float(strings[10])
604 L_bo = float(strings[11])
605 if I_bo > bo_limit:
606 no_bonds += 1
607 if lookup[strings[3]] == '4':

```

```

608         o += 1
609         tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[3]
610         elif lookup[strings[3]] == '3':
611             c += 1
612     if K_bo > bo_limit:
613         no_bonds += 1
614         if lookup[strings[4]] == '4':
615             o += 1
616             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[4]
617         elif lookup[strings[4]] == '3':
618             c += 1
619     if J_bo > bo_limit:
620         no_bonds += 1
621         if lookup[strings[5]] == '4':
622             o += 1
623             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[5]
624         elif lookup[strings[5]] == '3':
625             c += 1
626     if L_bo > bo_limit:
627         no_bonds += 1
628         if lookup[strings[6]] == '4':
629             o += 1
630             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[6]
631         elif lookup[strings[6]] == '3':
632             c += 1
633     tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
634     tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
635     if c + o != no_bonds:
636         warn.write(
637             'Warning: Si with c.n. = {} covalently bound to atom other than C/O in
timestep {}. \n'.format(
638                 no_bonds, timestep))
639         readwarnings += 1
640     elif no_bonds == 4:
641         if c == 2: # D-Precursor
642             tdmstat[framecounter, 2] += 1
643         elif c == 1: # T-Precursor
644             tdmstat[framecounter, 6] += 1
645         elif c == 3: # M-Precursor
646             tdmstat[framecounter, 10] += 1
647         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
648         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
649     elif no_bonds == 3:
650         if c == 2: # D-Precursor, has 2 Si-C bonds
651             tdmstat[framecounter, 1] += 1
652         elif c == 1: # T-Precursor, has 1 Si-C bond
653             tdmstat[framecounter, 5] += 1
654         elif c == 3: # M-Precursor, has 3 Si-C bonds
655             tdmstat[framecounter, 9] += 1
656         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
657         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
658     elif strings[2] == '5': # Si has 5 bonds, check number of C and O
659         o = 0
660         c = 0
661         no_bonds = 0
662         I_bo = float(strings[9])
663         K_bo = float(strings[10])
664         J_bo = float(strings[11])
665         L_bo = float(strings[12])
666         M_bo = float(strings[13])
667         if I_bo > bo_limit:
668             no_bonds += 1
669             if lookup[strings[3]] == '4':
670                 o += 1
671                 tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[3]
672             elif lookup[strings[3]] == '3':
673                 c += 1
674         if K_bo > bo_limit:
675             no_bonds += 1
676             if lookup[strings[4]] == '4':
677                 o += 1
678                 tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[4]
679             elif lookup[strings[4]] == '3':
680                 c += 1
681         if J_bo > bo_limit:

```

```

682         no_bonds += 1
683         if lookup[strings[5]] == '4':
684             o += 1
685             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[5]
686         elif lookup[strings[5]] == '3':
687             c += 1
688     if L_bo > bo_limit:
689         no_bonds += 1
690         if lookup[strings[6]] == '4':
691             o += 1
692             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[6]
693         elif lookup[strings[6]] == '3':
694             c += 1
695     if M_bo > bo_limit:
696         no_bonds += 1
697         if lookup[strings[7]] == '4':
698             o += 1
699             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[7]
700         elif lookup[strings[7]] == '3':
701             c += 1
702     tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
703     tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
704     if c + o != no_bonds:
705         warn.write(
706             'Warning: Si with c.n. = {} covalently bound to atom other than C/O in
timestep {}.\n'.format(
707                 no_bonds, timestep))
708     readwarnings += 1
709     elif no_bonds == 5:
710         if c == 2: # D-Precursor
711             tdmstat[framecounter, 3] += 1
712         elif c == 1: # T-Precursor
713             tdmstat[framecounter, 7] += 1
714         elif c == 3: # M-Precursor
715             tdmstat[framecounter, 11] += 1
716         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
717         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
718     elif no_bonds == 4:
719         if c == 2: # D-Precursor
720             tdmstat[framecounter, 2] += 1
721         elif c == 1: # T-Precursor
722             tdmstat[framecounter, 6] += 1
723         elif c == 3: # M-Precursor
724             tdmstat[framecounter, 10] += 1
725         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
726         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
727     elif no_bonds == 3:
728         if c == 2: # D-Precursor, has 2 Si-C bonds
729             tdmstat[framecounter, 1] += 1
730         elif c == 1: # T-Precursor, has 1 Si-C bond
731             tdmstat[framecounter, 5] += 1
732         elif c == 3: # M-Precursor, has 3 Si-C bonds
733             tdmstat[framecounter, 9] += 1
734         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
735         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
736     elif strings[2] == '6': # Si has 6 bonds, check number of C and O
737         o = 0
738         c = 0
739         no_bonds = 0
740         I_bo = float(strings[10])
741         K_bo = float(strings[11])
742         J_bo = float(strings[12])
743         L_bo = float(strings[13])
744         M_bo = float(strings[14])
745         N_bo = float(strings[15])
746         if I_bo > bo_limit:
747             no_bonds += 1
748             if lookup[strings[3]] == '4':
749                 o += 1
750                 tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[3]
751             elif lookup[strings[3]] == '3':
752                 c += 1
753         if K_bo > bo_limit:
754             no_bonds += 1
755             if lookup[strings[4]] == '4':

```

```

756         o += 1
757         tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[4]
758         elif lookup[strings[4]] == '3':
759             c += 1
760     if J_bo > bo_limit:
761         no_bonds += 1
762         if lookup[strings[5]] == '4':
763             o += 1
764             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[5]
765         elif lookup[strings[5]] == '3':
766             c += 1
767     if L_bo > bo_limit:
768         no_bonds += 1
769         if lookup[strings[6]] == '4':
770             o += 1
771             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[6]
772         elif lookup[strings[6]] == '3':
773             c += 1
774     if M_bo > bo_limit:
775         no_bonds += 1
776         if lookup[strings[7]] == '4':
777             o += 1
778             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[7]
779         elif lookup[strings[7]] == '3':
780             c += 1
781     if N_bo > bo_limit:
782         no_bonds += 1
783         if lookup[strings[8]] == '4':
784             o += 1
785             tempsiarray[framecounter, sipos, o] = strings[8]
786         elif lookup[strings[8]] == '3':
787             c += 1
788     tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
789     tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
790     if c + o != no_bonds:
791         warn.write(
792             'Warning: Si with c.n. = {} covalently bound to atom other than C/O in
793             timestep {}. \n'.format(
794                 no_bonds, timestep))
795         readwarnings += 1
796     elif no_bonds == 6:
797         if c == 2: # D-Precursor
798             tdmstat[framecounter, 4] += 1
799         elif c == 1: # T-Precursor
800             tdmstat[framecounter, 8] += 1
801         elif c == 3:
802             tdmstat[framecounter, 12] += 1
803         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
804         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
805     elif no_bonds == 5:
806         if c == 2: # D-Precursor
807             tdmstat[framecounter, 3] += 1
808         elif c == 1: # T-Precursor
809             tdmstat[framecounter, 7] += 1
810         elif c == 3: # M-Precursor
811             tdmstat[framecounter, 11] += 1
812         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
813         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
814     elif no_bonds == 4:
815         if c == 2: # D-Precursor
816             tdmstat[framecounter, 2] += 1
817         elif c == 1: # T-Precursor
818             tdmstat[framecounter, 6] += 1
819         elif c == 3: # M-Precursor
820             tdmstat[framecounter, 10] += 1
821         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o
822         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
823     elif no_bonds == 3:
824         if c == 2: # D-Precursor, has 2 Si-C bonds
825             tdmstat[framecounter, 1] += 1
826         elif c == 1: # T-Precursor, has 1 Si-C bond
827             tdmstat[framecounter, 5] += 1
828         elif c == 3: # M-Precursor, has 3 Si-C bonds
829             tdmstat[framecounter, 9] += 1
830         tempsiarray[framecounter, sipos, 7] = o

```

```

830         tempsiarray[framecounter, sipos, 8] = c
831     else: # Silicon atoms with less than 3 or more than 6 bonds are not analyzed, issues a warning:
832         warn.write(
833             'WARNING: Si with bad coordination ({} in timestep {}.format(strings[2],
timestep))
834         readwarnings += 1
835 # At this point, the data is completely read and the essential information is stored in memory
836 # Warnings are averaged on the number of frames
837 av = float(readwarnings) / float(framecounter)
838 print 'Finished reading data from {} frames with a total of {} warnings, {:.2f} warnings ' \
839       'per frame on average.'.format(
840         framecounter, readwarnings, av)
841 warn.write(
842     '\nFinished reading data from {} frames with a total of {} warnings, {:.2f} warnings '
843     'per frame on average.\n\n'.format(
844         framecounter, readwarnings, av))
845 # Precursor typing for silicon analysis: These lists are fixed for all frames
846 msi, dsi, tsi, qsi = [], [], [], []
847 print '\nGenerating precursor lists...\n'
848 numavs = np.sum(tempsiarray, axis=0) / float(framecounter)
849
850 for a in range(0, siatoms):
851     numc0 = str(tempsiarray[1, a, 8]) # this is the number of carbons attached in the first frame
852     numcav = round(numavs[a, 8], 2) # this is the number of carbons attached on average
853     numcint = int(round(numavs[a, 8], 0)) # this is the rounded integer number of carbons attached on average
854     numo0 = str(tempsiarray[1, a, 7]) # this is the number of oxygens attached in the first frame
855     numo = round(numavs[a, 7], 2) # this is the number of oxygens attached on average
856     userprompt = None
857     if numcint == 1: # Assume T center because only one carbon is bonded
858         if numo0 == "3": # 1 carbon, 3 oxygens, typed as a T-silicon
859             tsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
860         else: # This silicon is typed manually, some information are provided:
861             print 'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is typed T center with {}/{ Si-C bonds and {}/{
Si-0 bonds in the first frame/on average.'.format(
862                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
863             while userprompt not in {'Q', 'T', 'D', 'M', 'ignore'}:
864                 userprompt = raw_input('Please confirm type for silicon atom ' + str(
865                     tempsiarray[1, a, 0]) + ' manually (type Q, T, D, M or ignore): ')
866             if userprompt == 'Q':
867                 qsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
868                 warn.write(
869                     'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed Q center with {}/{ Si-C bonds
and {}/{ Si-0 bonds in the first frame/on average.\n'.format(
870                         tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
871                 userprompt = None
872             elif userprompt == 'T':
873                 tsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
874                 warn.write(
875                     'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed T center with {}/{ Si-C bonds
and {}/{ Si-0 bonds in the first frame/on average.\n'.format(
876                         tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
877                 userprompt = None
878             elif userprompt == 'D':
879                 dsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
880                 warn.write(
881                     'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed D center with {}/{ Si-C bonds
and {}/{ Si-0 bonds in the first frame/on average.\n'.format(
882                         tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
883                 userprompt = None
884             elif userprompt == 'M':
885                 msi.append(tempsiarray[1, a, 0])
886                 warn.write(
887                     'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed M center with {}/{ Si-C bonds
and {}/{ Si-0 bonds in the first frame/on average.\n'.format(
888                         tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
889                 userprompt = None
890             elif userprompt == 'ignore':
891                 warn.write(
892                     'WARNING: Ignoring Si atom {} with {}/{ Si-C bonds and {}/{ Si-0 bonds in the
first frame/on average.\n'.format(
893                         tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
894                 userprompt = None
895             elif numcint == 2: # Assume D center because two carbons are bonded
896                 if numo0 == "2": # 2 carbon, 2 oxygen, typed as a D-silicon
897                     dsi.append(tempsiarray[1, a, 0])

```



```

898     else: # This silicon is typed manually, some information are provided:
899     print 'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is typed D center with {}/{} Si-C bonds and {}/{}
Si-O bonds in the first frame/on average.'.format(
900         tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
901     while userprompt not in {'Q', 'T', 'D', 'M', 'ignore'}:
902         userprompt = raw_input('Please confirm type for silicon atom ' + str(
903             tempsiarray[1, a, 0]) + ' manually (type Q, T, D, M or ignore): ')
904     if userprompt == 'Q':
905         qsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
906         warn.write(
907             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed Q center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
908                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
909         userprompt = None
910     elif userprompt == 'T':
911         tsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
912         warn.write(
913             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed T center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
914                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
915         userprompt = None
916     elif userprompt == 'D':
917         dsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
918         warn.write(
919             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed D center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
920                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
921         userprompt = None
922     elif userprompt == 'M':
923         msi.append(tempsiarray[1, a, 0])
924         warn.write(
925             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed M center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
926                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
927         userprompt = None
928     elif userprompt == 'ignore':
929         warn.write(
930             'WARNING: Ignoring Si atom {} with {}/{} Si-C bonds and {}/{} Si-O bonds in the
first frame/on average.\n'.format(
931                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
932         userprompt = None
933     elif numcint == 3: # Assume M center because three carbons are bonded
934     if numo0 == "1": # 3 carbons, 1 oxygen attached, this is a M-silicon
935         msi.append(tempsiarray[1, a, 0])
936     else: # This silicon is typed manually, some information are provided:
937     print 'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is typed M center with {}/{} Si-C bonds and {}/{}
Si-O bonds in the first frame/on average.'.format(
938         tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
939     while userprompt not in {'Q', 'T', 'D', 'M', 'ignore'}:
940         userprompt = raw_input('Please confirm type for silicon atom ' + str(
941             tempsiarray[1, a, 0]) + ' manually (type Q, T, D, M or ignore): ')
942     if userprompt == 'Q':
943         qsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
944         warn.write(
945             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed Q center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
946                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
947         userprompt = None
948     elif userprompt == 'T':
949         tsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
950         warn.write(
951             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed T center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
952                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
953         userprompt = None
954     elif userprompt == 'D':
955         dsi.append(tempsiarray[1, a, 0])
956         warn.write(
957             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed D center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
958                 tempsiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo))
959         userprompt = None
960     elif userprompt == 'M':
961         msi.append(tempsiarray[1, a, 0])
962         warn.write(

```

```

963         'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed M center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
964             tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
965         userprompt = None
966         elif userprompt == 'ignore':
967             warn.write(
968                 'WARNING: Ignoring Si atom {} with {}/{} Si-C bonds and {}/{} Si-O bonds in the
first frame/on average.\n'.format(
969                     tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
970                 userprompt = None
971         elif numcint == 0: # Assume Q center because no carbon is bonded
972             if numo0 == "4":
973                 qsi.append(tempiarray[1, a, 0])
974             else:
975                 print 'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is typed Q center with {}/{} Si-C bonds and {}/{}
Si-O bonds in the first frame/on average.'.format(
976                     tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
977                 while userprompt not in {'Q', 'T', 'D', 'M', 'ignore'}:
978                     userprompt = raw_input('Please confirm type for silicon atom ' + str(
979                         tempiarray[1, a, 0]) + ' manually (type Q, T, D, M or ignore): ')
980                 if userprompt == 'Q':
981                     qsi.append(tempiarray[1, a, 0])
982                     warn.write(
983                         'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed Q center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
984                             tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
985                         userprompt = None
986                     elif userprompt == 'T':
987                         tsi.append(tempiarray[1, a, 0])
988                         warn.write(
989                             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed T center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
990                                 tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
991                             userprompt = None
992                     elif userprompt == 'D':
993                         dsi.append(tempiarray[1, a, 0])
994                         warn.write(
995                             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed D center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
996                                 tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
997                             userprompt = None
998                     elif userprompt == 'M':
999                         msi.append(tempiarray[1, a, 0])
1000                         warn.write(
1001                             'WARNING: Inconsistency: Si atom {} is manually typed M center with {}/{} Si-C bonds
and {}/{} Si-O bonds in the first frame/on average.\n'.format(
1002                                 tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
1003                             userprompt = None
1004                     elif userprompt == 'ignore':
1005                         warn.write(
1006                             'WARNING: Ignoring Si atom {} with {}/{} Si-C bonds and {}/{} Si-O bonds in the
first frame/on average.\n'.format(
1007                                 tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
1008                             userprompt = None
1009                 else:
1010                     print 'WARNING: Could not type Si atom {} with {}/{} Si-C bonds and {}/{} Si-O bonds in the
first frame/on average.'.format(
1011                         tempiarray[1, a, 0], numc0, numcav, numo0, numo)
1012 allsi = set(msi + dsi + tsi + qsi)
1013 print 'Found {} Q-centers, {} T-centers, {} D-centers, and {} M-centers, {} Si atoms in total.'.format(
1014     len(qsi),
1015     len(tsi),
1016     len(dsi),
1017     len(msi),
1018     len(allsi))
1019 print 'Done!'
1020 # Oxygen reaction kinetics are analyzed in this post-processing step:
1021 print '\nAnalyzing reaction kinetics...'
1022 kin_head = np.array(
1023     ['Time', 'Silanol->Siloxan', 'Alkoxy-silan->Alkohol', 'Siloxan->Silanol', 'H2O->H3O+', 'Silanol

```

```

Protonierung',
1024     'SiOH2+-->Silanol', 'SiOH2+-->H2O', 'Protoniertes Alkoxysilan->Alkohol', 'H2O->Silanol',
1025     'H2O->protoniertes Silanol', 'Si-OH->protoniertes Siloxan', 'protoniertes Siloxan->Si-O-Si',
1026     'protoniertes Siloxan->Si-OH', 'Silanol->H2O', 'Siloxan->protoniertes Siloxan',
1027     'Alkohol->protoniertes Alkoxysilan', 'H3O+-->H2O', 'Alkohol->Alkoxysilan', 'Alkoxysilan->Alkoxysilan
-H', 'Alkoxysilan-H->Alkoxysilan'])

1028
1029 color_pairs = sns.color_palette('Paired', n_colors=10)
1030 kin_colors = sns.cubehelix_palette(4, start=3, rot=1.5, dark=0.2, light=0.8)
1031 sns.set_style('ticks')
1032 for r_time in r_times:
1033     # Prepare plots, these give a quick overview of the reaction:
1034     kinplot, ax = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1035     kinplot_smooth, ax2 = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1036     kinplot_every_sum, ax3 = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1037     kinplot_two, ax_two = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1038     kinplot_two_smooth, ax2_two = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1039     kinplot_two_every_sum, ax3_two = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1040     kinplot_three, ax_three = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1041     kinplot_three_smooth, ax2_three = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27)
)
1042     kinplot_three_every_sum, ax3_three = plt.subplots(ls_reac, ls_prod, sharex='all', figsize=(11.02,
8.27))
1043     axes=[ax,ax2,ax3,ax_two,ax2_two,ax3_two,ax_three,ax2_three,ax3_three]
1044     plots=[kinplot, kinplot_smooth, kinplot_every_sum, kinplot_two, kinplot_two_smooth,
kinplot_two_every_sum,
1045            kinplot_three, kinplot_three_smooth, kinplot_three_every_sum]
1046     if ls_prod <= 1 or ls_reac <= 1:
1047         if ls_prod == 1 and ls_reac == 1:
1048             kin_plotting = True
1049         else:
1050             print ('Plotting omitted for reaction kinetics - check stabilities.')
1051             kin_plotting = False # No plotting here
1052     elif ls_prod > 1 and ls_reac > 1:
1053         kin_plotting = True
1054     for kin_loop in itertools.product((stabilities_reactant),(stabilities_product)): # all stabilities are
combined
1055         print ('Stability settings:\n reactant: {} frame(s)\n product: {} frame(s)\n'
1056               ' reaction time: {} frame(s)'.format(kin_loop[0],kin_loop[1],r_time))
1057         stability_product = kin_loop[1]
1058         stability_reactant = kin_loop[0]
1059         index_ps = stabilities_product.index(stability_product)
1060         index_es = stabilities_reactant.index(stability_reactant)
1061         kinetics = np.zeros(framecounter * 21, dtype=int).reshape(framecounter, 21)
1062         analysis_o_array = np.concatenate((tempoarray, np.zeros(
1063             tempoarray.shape[1] * tempoarray.shape[2] * (stability_product + r_time)).reshape(
stability_product + r_time,
1064                                                                                                     tempoarray.
shape[1],
1065                                                                                                     tempoarray.
shape[2])))
1066         extended_length = analysis_o_array.shape[0] + r_time # Extend the array by the reaction time
1067         bans = np.zeros(extended_length * oatoms * kinetics.shape[1], dtype=int).reshape(
extended_length, oatoms, kinetics.shape[1])
1068         # Analysis of reactions:
1069         for i in itertools.product((range(stability_reactant, framecounter - 1)), (range(0, oatoms))):
1070             if i[1] == 0:
1071                 kinetics[i[0], 0] = timesteps[i[0]]
1072             # Condensation, if Silanol --> Siloxane:
1073             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 6 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 9:
1074                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 9 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 6:
1075                     if bans[i[0], i[1], 1] == 0:
1076                         kinetics[i[0], 1] += 1
1077                         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1078                             bans[a, i[1], 1] = 1
1079             # Alkoxysilane Hydrolysis, if Alkoxysilane --> Alcohol:
1080             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 8 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 5:
1081                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 5 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 8:
1082                     if bans[i[0], i[1], 2] == 0:
1083                         kinetics[i[0], 2] += 1
1084                         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1085                             bans[a, i[1], 2] = 1
1086             # Alkoxysilane Hydrolysis reverse, if Alcohol --> Alkoxysilane:

```

```

1087     if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 5 and analysis_o_array[
1088         i[0] + r_time, i[1], 7] == 8:
1089         if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 8 and \
1090             analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 5:
1091             if bans[i[0], i[1], 18] == 0:
1092                 kinetics[i[0], 18] += 1
1093                 for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1094                     bans[a, i[1], 18] = 1
1095             # Siloxane Hydrolysis, if Siloxane --> Silanol:
1096             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 9 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 6:
1097                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 6 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 9:
1098                     if bans[i[0], i[1], 3] == 0:
1099                         kinetics[i[0], 3] += 1
1100                         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1101                             bans[a, i[1], 3] = 1
1102                 # Water Protonation, if H2O --> H3O+:
1103                 if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 4 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 14:
1104                     if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 14 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 4:
1105                         if bans[i[0], i[1], 4] == 0:
1106                             kinetics[i[0], 4] += 1
1107                             for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1108                                 bans[a, i[1], 4] = 1
1109                     # Silanol Protonation, if Silanol --> protonated Silanol:
1110                     if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 6 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 13:
1111                         if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 13 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 6:
1112                             if bans[i[0], i[1], 5] == 0:
1113                                 kinetics[i[0], 5] += 1
1114                                 for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1115                                     bans[a, i[1], 5] = 1
1116                         # Silanol Deprotonation, if protonated Silanol --> Silanol:
1117                         if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 13 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 6:
1118                             if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 6 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 13:
1119                                 if bans[i[0], i[1], 6] == 0:
1120                                     kinetics[i[0], 6] += 1
1121                                     for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1122                                         bans[a, i[1], 6] = 1
1123                             # protonated Hydrolysis, if protonated Silanol --> H2O:
1124                             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 13 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 4:
1125                                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 4 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 13:
1126                                     if bans[i[0], i[1], 7] == 0:
1127                                         kinetics[i[0], 7] += 1
1128                                         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1129                                             bans[a, i[1], 7] = 1
1130                             # protonated Hydrolysis, if protonated Alkoxysilane --> Alcohol:
1131                             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 11 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 5:
1132                                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 5 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 11:
1133                                     if bans[i[0], i[1], 8] == 0:
1134                                         kinetics[i[0], 8] += 1
1135                                         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1136                                             bans[a, i[1], 8] = 1
1137                             # Def2 Hydrolysis, if H2O --> Silanol:
1138                             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 4 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 6:
1139                                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 6 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 4:
1140                                     if bans[i[0], i[1], 9] == 0:
1141                                         kinetics[i[0], 9] += 1
1142                                         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1143                                             bans[a, i[1], 9] = 1
1144                             # Def3 Hydrolysis, if H2O --> protonated Silanol:
1145                             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 4 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 13:
1146                                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 13 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 4:
1147                                     if bans[i[0], i[1], 10] == 0:
1148                                         kinetics[i[0], 10] += 1
1149                                         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1150                                             bans[a, i[1], 10] = 1
1151                             # Condensation: Silanol --> protonated Siloxane:
1152                             if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 6 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 12:
1153                                 if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 12 and

```

```

analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 6:
1154     if bans[i[0], i[1], 11] == 0:
1155         kinetics[i[0], 11] += 1
1156         for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1157             bans[a, i[1], 11] = 1
1158         # Deprotonation of Siloxane: protonated Siloxane --> Siloxane:
1159         if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 12 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 9:
1160             if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 9 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 12:
1161                 if bans[i[0], i[1], 12] == 0:
1162                     kinetics[i[0], 12] += 1
1163                     for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1164                         bans[a, i[1], 12] = 1
1165                 # Reverse: protonated Siloxane --> Silanol:
1166                 if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 12 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 6:
1167                     if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 6 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 12:
1168                         if bans[i[0], i[1], 13] == 0:
1169                             kinetics[i[0], 13] += 1
1170                             for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1171                                 bans[a, i[1], 13] = 1
1172                         # Hydrolysis2: Silanol --> H2O:
1173                         if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 6 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 4:
1174                             if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 4 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 6:
1175                                 if bans[i[0], i[1], 14] == 0:
1176                                     kinetics[i[0], 14] += 1
1177                                     for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1178                                         bans[a, i[1], 14] = 1
1179                                 # Protonation of Siloxane: Siloxane --> protonated Siloxane:
1180                                 if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 9 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 12:
1181                                     if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 12 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 9:
1182                                         if bans[i[0], i[1], 15] == 0:
1183                                             kinetics[i[0], 15] += 1
1184                                             for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1185                                                 bans[a, i[1], 15] = 1
1186                                         # Coordination of Alcohol to Silicon: COH --> SiOHC:
1187                                         if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 5 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 11:
1188                                             if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 11 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 5:
1189                                                 if bans[i[0], i[1], 16] == 0:
1190                                                     kinetics[i[0], 16] += 1
1191                                                     for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1192                                                         bans[a, i[1], 16] = 1
1193                                                 # Deprotonation of H3O+: H3O+-->H2O:
1194                                                 if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 14 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 4:
1195                                                     if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 4 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 14:
1196                                                         if bans[i[0], i[1], 17] == 0:
1197                                                             kinetics[i[0], 17] += 1
1198                                                             for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1199                                                                 bans[a, i[1], 17] = 1
1200                                                         # Protonation of Alkoxysilan: SiOC-->SiOC-H:
1201                                                         if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 8 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 11:
1202                                                             if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 11 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 8:
1203                                                                 if bans[i[0], i[1], 19] == 0:
1204                                                                     kinetics[i[0], 19] += 1
1205                                                                     for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1206                                                                         bans[a, i[1], 19] = 1
1207                                                                 # Deprotonation of SiOC-H: SiOC-H-->SiOC:
1208                                                                 if analysis_o_array[i[0], i[1], 7] == 11 and analysis_o_array[i[0] + r_time, i[1], 7] == 8:
1209                                                                     if analysis_o_array[i[0] + stability_product + r_time, i[1], 7] == 8 and
analysis_o_array[i[0] - stability_reactant, i[1], 7] == 11:
1210                                                                         if bans[i[0], i[1], 20] == 0:
1211                                                                             kinetics[i[0], 20] += 1
1212                                                                             for a in range(i[0], i[0] + r_time, 1):
1213                                                                                 bans[a, i[1], 20] = 1
1214                                                                         # Make a sum of 100 ps Blocks, shift the data points by 50 ps:
1215                                                                         hundredpics = int(framecounter / 100)
1216                                                                         kinetics_sums = np.zeros(kinetics.shape[1] * hundredpics, dtype=float).reshape(hundredpics,
kinetics.shape[1])
1217                                                                         for i in range(0, hundredpics):
1218                                                                             actualsums = np.sum(kinetics[i * 100:(i + 1) * 100, :], axis=0)

```

```

1219         for j in range(0, actualsums.shape[0]):
1220             kinetics_sums[i, j] = actualsums[j]
1221             kinetics_sums[i, 0] = float(timesteps[i * 100] + 50000
1222 kin_time = np.zeros(len(kinetics), dtype=float).reshape(len(kinetics), 1)
1223         for i in range(0, len(kinetics)):
1224             kin_time[i] = kinetics[i, 0] * timestepinput * 1e-6
1225         finalkinetics = np.hstack((kin_time, kinetics[:, 1:]))
1226         kin_sumtime = np.zeros(len(kinetics_sums), dtype=float).reshape(len(kinetics_sums), 1)
1227         for i in range(0, len(kinetics_sums)):
1228             kin_sumtime[i] = kinetics_sums[i, 0] * timestepinput * 1e-6
1229         final_kinsums = np.hstack((kin_sumtime, kinetics_sums[:, 1:]))
1230         final_kinetics_print = np.vstack((kin_head, finalkinetics))
1231         final_kinsums_print = np.vstack((kin_head, final_kinsums))
1232         # Make a cumulative plot
1233         kin_sum_every_y = np.cumsum(kinetics[:, 1:], axis=0)
1234         kin_sum_every_y_smooth = spsig.savgol_filter(kin_sum_every_y, sginputwindow, sginputorder, axis
=0)
1235         kin_sum_every = np.concatenate((kin_time, kin_sum_every_y), axis=1)
1236         final_kinsums_every_print = np.vstack((kin_head, kin_sum_every))
1237         # Plot data of the 100 ps blocks, the smoothed 100ps blocks and the smoothed cumulative data:
1238         kin_x = final_kinsums[:, 0]
1239         kin_y = final_kinsums[:, 1:]
1240         kin_labels = kin_head[1:]
1241         kin_ysmooth = spsig.savgol_filter(kin_y, 3, sginputorder, axis=0)
1242         kin_smoothed = np.hstack((np.reshape(kin_x, (-1, 1)), kin_ysmooth))
1243         # Define which data is plotted, line 1022 gives the information
1244         data1 = [0, 2, 1, 17]
1245         data2 = [4, 5, 6, 9, 10, 12, 18, 19]
1246         data3 = [8, 13, 3, 16, 7, 15, 11, 14]
1247         if kin_plotting: # This combination of ES and PS is plotted:
1248             if len(stabilities_product) == 1 and len(stabilities_reactant) == 1:
1249                 # Plotseries 1:
1250                 for i, x in enumerate(data1):
1251                     ax.plot(kin_x, kin_y[:, x], label=kin_labels[x], c=color_pairs[i])
1252                     ax2.plot(kin_x, kin_ysmooth[:, x], label=kin_labels[x], c=color_pairs[i])
1253                     ax3.plot(kin_sum_every[:-1, 0], kin_sum_every_y_smooth[:-1, x],
1254                             label=kin_labels[x],
1255                             c=color_pairs[i])
1256                 # Plotseries 2:
1257                 for i, x in enumerate(data2):
1258                     ax_two.plot(kin_x, kin_y[:, x], label=kin_labels[x], c=color_pairs[i])
1259                     ax2_two.plot(kin_x, kin_ysmooth[:, x], label=kin_labels[x],
1260                                 c=color_pairs[i])
1261                     ax3_two.plot(kin_sum_every[:-1, 0], kin_sum_every_y_smooth[:-1, x],
1262                                 label=kin_labels[x],
1263                                 c=color_pairs[i])
1264                 # Plotseries 3:
1265                 for i, x in enumerate(data3):
1266                     ax_three.plot(kin_x, kin_y[:, x], label=kin_labels[x], c=color_pairs[i])
1267                     ax2_three.plot(kin_x, kin_ysmooth[:, x], label=kin_labels[x],
1268                                   c=color_pairs[i])
1269                     ax3_three.plot(kin_sum_every[:-1, 0], kin_sum_every_y_smooth[:-1, x],
1270                                   label=kin_labels[x],
1271                                   c=color_pairs[i])
1272             else:
1273                 # Plotseries 1:
1274                 for i, x in enumerate(data1):
1275                     ax[index_es, index_ps].plot(kin_x, kin_y[:, x], label=kin_labels[x], c=color_pairs[i]
1276 )
1277                     ax2[index_es, index_ps].plot(kin_x, kin_ysmooth[:, x], label=kin_labels[x], c=
color_pairs[i])
1278                     ax3[index_es, index_ps].plot(kin_sum_every[:-1, 0], kin_sum_every_y_smooth[:-1, x],
1279                                                   label=kin_labels[x],
1280                                                   c=color_pairs[i])
1281                 # Plotseries 2:
1282                 for i, x in enumerate(data2):
1283                     ax_two[index_es, index_ps].plot(kin_x, kin_y[:, x], label=kin_labels[x], c=color_pairs[i]
1284 )
1285                     ax2_two[index_es, index_ps].plot(kin_x, kin_ysmooth[:, x], label=kin_labels[x], c=
color_pairs[i])
1286                     ax3_two[index_es, index_ps].plot(kin_sum_every[:-1, 0], kin_sum_every_y_smooth[:-1, x],
1287                                                   label=kin_labels[x],
1288                                                   c=color_pairs[i])
1289                 # Plotseries 3:
1290                 for i, x in enumerate(data3):

```

```

1287         ax_three[index_es, index_ps].plot(kin_x, kin_y[:, x], label=kin_labels[x], c=color_pairs[
1288 i])
1288         ax2_three[index_es, index_ps].plot(kin_x, kin_ysmooth[:, x], label=kin_labels[x], c=
1289 color_pairs[i])
1289         ax3_three[index_es, index_ps].plot(kin_sum_every[:-1, 0], kin_sum_every_y_smooth[:-1, x
1290 ], label=kin_labels[x],
1291                                         c=color_pairs[i])
1292
1293         # Save the data of this step
1294         os.chdir(str(bo_limit))
1295         os.chdir('O-kinetics')
1296         np.savetxt('O-kinetics-p{}-r{}-time{}-raw.stats'.format(stability_product, stability_reactant,
1297 r_time),
1298                 final_kinetics_print, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1299         np.savetxt('O-kinetics-p{}-r{}-time{}-sums100ps.stats'.format(stability_product,
1300 stability_reactant, r_time),
1301                 final_kinsums_print, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1302         np.savetxt(
1303             'O-kinetics-p{}-r{}-time{}-sums-every.stats'.format(stability_product, stability_reactant,
1304 r_time),
1305             final_kinsums_every_print, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1306         os.chdir('.')
1307         os.chdir('.')
1308         # Edit plots: Legend, despine and labelling
1309         # At this point, all data for one reaction time is calculated
1310         if kin_plotting:
1311             if len(stabilities_reactant) == 1 and len(stabilities_product) == 1:
1312                 for x in axes:
1313                     x.legend(loc='best', fontsize=8)
1314                     sns.despine(ax=x)
1315                     x.set_ylim(bottom=0)
1316             else:
1317                 for x in axes:
1318                     x[0, 0].legend(loc='best', fontsize=8)
1319                     for p in itertools.product(range(0, len(stabilities_reactant), 1),
1320 range(0, len(stabilities_product), 1)):
1321                         sns.despine(ax=x[p[0], p[1]])
1322                         x[p[0], p[1]].set_ylim(bottom=0)
1323                     for i in range(0, len(stabilities_product)):
1324                         x[len(stabilities_reactant) - 1, i].set_xlabel('time / ns', fontsize=10)
1325                         x[0, i].set_title('Product stability = {} frame(s)'.format(stabilities_product[i]),
1326                                         fontsize=12)
1327                     for i in range(0, len(stabilities_reactant)):
1328                         x[i, 0].set_ylabel('Reactant stability = {} frame(s)'.format(stabilities_reactant[i
1329 ]),
1330                                         fontsize=12)
1331
1332         kinplot.suptitle('Unsmoothed data in 100 ps blocks for reaction time of {} ps'.format(r_time))
1333         kinplot_smooth.suptitle('Smoothed data in 100 ps blocks for reaction time of {} ps'.format(
1334 r_time))
1335         kinplot_every_sum.suptitle('Smoothed cumulative data for reaction time of {} ps'.format(r_time)
1336 )
1337         kinplot_two.suptitle('Unsmoothed data in 100 ps blocks for reaction time of {} ps'.format(
1338 r_time))
1339         kinplot_two_smooth.suptitle('Smoothed data in 100 ps blocks for reaction time of {} ps'.format(
1340 r_time))
1341         kinplot_two_every_sum.suptitle('Smoothed cumulative data for reaction time of {} ps'.format(
1342 r_time))
1343         kinplot_three.suptitle('Unsmoothed data in 100 ps blocks for reaction time of {} ps'.format(
1344 r_time))
1345         kinplot_three_smooth.suptitle('Smoothed data in 100 ps blocks for reaction time of {} ps'.
1346 format(r_time))
1347         kinplot_three_every_sum.suptitle('Smoothed cumulative data for reaction time of {} ps'.format(
1348 r_time))
1349         os.chdir(str(bo_limit))
1350         # Make one pdf for all reaction data of one reaction time setting:
1351         if kin_plotting:
1352             pdfcreate=PdfPages('summarized-plots-kinetics-r{}.pdf'.format(r_time))
1353             for p in plots:
1354                 p.savefig(pdfcreate, format='pdf')
1355             pdfcreate.close()
1356         # Close plots for memory efficiency:
1357         plt.close('all')
1358         os.chdir('.')

```

```

1347 print 'Done!'
1348
1349 # Post-process: Cluster analysis and siloxane typing
1350 print '\nClustering Si atoms bonded by siloxanes...'
1351 clusterlist = []
1352 clusteroutput = np.zeros(framecounter * 29, dtype=int).reshape(framecounter, 29)
1353 siloxanetypeoutput = np.zeros(framecounter * 4, dtype=int).reshape(framecounter,4)
1354 for i in range(0, len(timesteps)):
1355     clusterlist.append([int(timesteps[i])])
1356     c = 0
1357     for a in range(0, oatoms): # loop over all oxygen atoms in that frame
1358         if tempoarray[i + 1, a, 7] == 9: # if oxygen is siloxane
1359             c += 1
1360             clusterlist[i].append(set()) # Add a set for this cluster
1361             clusterlist[i][c].add(siloxanes[i, a, 0]) # Add silicon atom 1
1362             clusterlist[i][c].add(siloxanes[i, a, 1]) # Add silicon atom 2
1363 print 'Analyzing siloxane bond types...' # Only for D+T-Type Simulations!
1364 dsiset = set(dsi)
1365 tsiset = set(tsi)
1366 if len(dsiset) == 0 or len(tsiset) == 0:
1367     print 'Warning: Only typing siloxane bond types for D+T-Type-Simulations. Skipping.'
1368 else:
1369     for step,i in enumerate(clusterlist):
1370         for n,x in enumerate(i):
1371             if n == 0:
1372                 siloxanetypeoutput[step,0] = x
1373             else:
1374                 nd = len(x.intersection(dsiset))
1375                 nt = len(x.intersection(tsiset))
1376                 if nd == 2 and nt == 0:
1377                     siloxanetypeoutput[step, 1] += 1
1378                 elif nd == 1 and nt == 1:
1379                     siloxanetypeoutput[step, 2] += 1
1380                 elif nd == 0 and nt == 2:
1381                     siloxanetypeoutput[step, 3] += 1
1382
1383 print 'Joining found clusters...'
1384 for i in range(0, framecounter): # Clusters are joined if sets have intersection
1385     len0 = len(clusterlist[i])
1386     n = 0
1387     while n < len0:
1388         orglen = len(clusterlist[i])
1389         for p in itertools.product(range(1, orglen - 1), range(1, orglen)):
1390             if p[1] > p[0]:
1391                 if clusterlist[i][p[0]].isdisjoint(clusterlist[i][p[1]]) == False:
1392                     clusterlist[i].append(set(clusterlist[i][p[0]] | clusterlist[i][p[1]]))
1393                     clusterlist[i].pop(p[1])
1394                     clusterlist[i].pop(p[0])
1395                     break
1396             if p[1] == orglen - 1 and p[0] == orglen - 2:
1397                 n = len0 # Break while loop after all clusters have been checked
1398             n += 1
1399     allsi = set(msi + dsi + tsi + qsi)
1400 # Output the number of clustered silicons
1401 for i in range(0, framecounter):
1402     clustered_si_list = clusterlist[i][1:]
1403     if len(clustered_si_list) > 0:
1404         clustered_si = set.union(*clustered_si_list)
1405         clusteroutput[i, 2] = len(clustered_si)
1406     else:
1407         clustered_si = set()
1408     clusteroutput[i, 3] = len(allsi - clustered_si)
1409
1410 for i in range(0, framecounter): # Loop all frames to write the clusteroutput
1411     clusteroutput[i, 0] = timesteps[i]
1412     clusteroutput[i, 1] = len(clusterlist[i]) - 1
1413     si = 0
1414     for x in range(1, len(clusterlist[i])):
1415         si += len(clusterlist[i][x])
1416         if len(clusterlist[i][x]) == 2:
1417             clusteroutput[i, 4] += 1
1418             clusteroutput[i, 17] += 2
1419         elif len(clusterlist[i][x]) == 3:
1420             clusteroutput[i, 5] += 1
1421             clusteroutput[i, 18] += 3

```



```

1422     elif len(clusterlist[i][x]) == 4:
1423         clusteroutput[i, 6] += 1
1424         clusteroutput[i, 19] += 4
1425     elif len(clusterlist[i][x]) == 5:
1426         clusteroutput[i, 7] += 1
1427         clusteroutput[i, 20] += 5
1428     elif len(clusterlist[i][x]) == 6:
1429         clusteroutput[i, 8] += 1
1430         clusteroutput[i, 21] += 6
1431     elif len(clusterlist[i][x]) == 7:
1432         clusteroutput[i, 9] += 1
1433         clusteroutput[i, 22] += 7
1434     elif len(clusterlist[i][x]) == 8:
1435         clusteroutput[i, 10] += 1
1436         clusteroutput[i, 23] += 8
1437     elif len(clusterlist[i][x]) == 9:
1438         clusteroutput[i, 11] += 1
1439         clusteroutput[i, 24] += 9
1440     elif len(clusterlist[i][x]) == 10:
1441         clusteroutput[i, 12] += 1
1442         clusteroutput[i, 25] += 10
1443     elif len(clusterlist[i][x]) == 11:
1444         clusteroutput[i, 13] += 1
1445         clusteroutput[i, 26] += 11
1446     elif len(clusterlist[i][x]) == 12:
1447         clusteroutput[i, 14] += 1
1448         clusteroutput[i, 27] += 12
1449     elif len(clusterlist[i][x]) > 12:
1450         clusteroutput[i, 15] += 1
1451         clusteroutput[i, 28] += len(clusterlist[i][x])
1452     else:
1453         warn.write('Warning: Clustersize unknown in timestep {}. \n'.format(timesteps[i]))
1454     clusteroutput[i, 2] = si
1455     clusteroutput[i, 16] = siatoms - si
1456     print 'Done!'
1457     print '\nTyping Clusters...'
1458     ### Analyse Clusters for T-Content
1459     detailed_clusterview = np.zeros(framecounter * 19, dtype=int).reshape(framecounter, 19)
1460     if len(dsiset) == 0 or len(tsiset) == 0:
1461         print 'Warning: Only typing clusters for D+T-Type-Simulations. Skipping.'
1462     else:
1463         offsetlist = [1,4,8,13,19,26,34,43,53,64,76]
1464         for i in range(0, framecounter): # loop all frames
1465             for n,x in enumerate(clusterlist[i]):
1466                 if n == 0:
1467                     detailed_clusterview[i,0] = timesteps[i]
1468                 else:
1469                     nd = len(x.intersection(dsiset))
1470                     nt = len(x.intersection(tsiset))
1471                     if len(x) == nd+nt <= 5:
1472                         detailed_clusterview[i,offsetlist[len(x)-2]+nt] += 1
1473
1474     print 'Done!'
1475     # Post-process: analyze silicon centers in each frame and locate siloxane bonds for silicon typing
1476     # and analyze position of silanol groups
1477     print '\nTyping Si atoms and Silanols...'
1478     sicenters = np.zeros(framecounter * 13, dtype=int).reshape((framecounter, 13))
1479     silanoltypes = np.zeros(framecounter * 10, dtype=int).reshape((framecounter, 10))
1480     dsiconnectivity = np.zeros(framecounter * 11, dtype=int).reshape((framecounter, 11))
1481     tsiconnectivity = np.zeros(framecounter * 11, dtype=int).reshape((framecounter, 11))
1482     for a in range(1, framecounter + 1):
1483         sicenters[a - 1, 0] = timesteps[a - 1]
1484         for b in msi: # Analyze M centers
1485             sipos = lookupsi[str(b)]
1486             if tempsiarray[a, sipos, 7] == 1:
1487                 oone = str(tempsiarray[a, sipos, 1])
1488                 oonepos = lookupo[oone]
1489                 oonet = tempoarray[a, oonepos, 7]
1490                 if oonet == 9: # Attached O is siloxane == M1
1491                     sicenters[a - 1, 11] += 1
1492             else: # MO
1493                 sicenters[a - 1, 10] += 1
1494                 if oonet == 6: # Oxygen is Silanol
1495                     silanoltypes[a-1, 0] += 1
1496     elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 2:

```

```

1497         sicensers[a - 1, 12] += 1
1498         oone = str(temparray[a, sipos, 1])
1499         oonepos = lookupo[oone]
1500         oonet = temparray[a, oonepos, 7]
1501         otwo = str(temparray[a, sipos, 2])
1502         otwopos = lookupo[otwo]
1503         otwot = temparray[a, otwopos, 7]
1504         if oonet == 6 or otwot == 6:
1505             if oonet == 6 and otwot == 6:
1506                 silanoltypes[a-1, 2] += 2
1507             else:
1508                 silanoltypes[a-1, 2] += 1
1509         elif temparray[a, sipos, 7] == 3:
1510             sicensers[a - 1, 12] += 1
1511         elif temparray[a, sipos, 7] == 4:
1512             sicensers[a - 1, 12] += 1
1513         elif temparray[a, sipos, 7] == 5:
1514             sicensers[a - 1, 12] += 1
1515         else:
1516             warn.write(
1517                 'Warning: ignoring M-Si-center in timestep {}, {} 0 atoms connected.\n'.format(
1518                     timesteps[a - 1],
1519                     temparray[
1520                         sipos, 7]))
1521         for b in dsi: # Analyze D centers
1522             sipos = lookupsi[str(b)]
1523             if temparray[a, sipos, 7] == 1: # Sum O-bonds = 1
1524                 sicensers[a - 1, 4] += 1
1525             elif temparray[a, sipos, 7] == 2: # Sum O-bonds = 2, get types of O atoms
1526                 oone = str(temparray[a, sipos, 1])
1527                 oonepos = lookupo[oone]
1528                 oonet = temparray[a, oonepos, 7]
1529                 otwo = str(temparray[a, sipos, 2])
1530                 otwopos = lookupo[otwo]
1531                 otwot = temparray[a, otwopos, 7]
1532                 if oonet == 9 or otwot == 9: # ONLY unprotonated Si-O-Si bonds are counted
1533                     bonded_atoms = set([siloxanes[a, oonepos, 1], siloxanes[a, oonepos, 0],
1534                                           siloxanes[a, otwopos, 1], siloxanes[a, otwopos, 0]])
1535                     bonded_atoms.remove(b)
1536                     nd = len(bonded_atoms.intersection(dsiset))
1537                     nt = len(bonded_atoms.intersection(tsiset))
1538                     if otwot == 9 and oonet == 9: # Both bonds are siloxane, D2 center
1539                         sicensers[a - 1, 3] += 1
1540
1541                     if nd == 2 and nt == 0: # D-D-D
1542                         dsiconnectivity[a-1, 8] += 1
1543                     elif nd == 1 and nt == 1: # D-D-T
1544                         dsiconnectivity[a-1, 9] += 1
1545                     elif nd == 0 and nt == 2: # T-D-T
1546                         dsiconnectivity[a-1, 10] += 1
1547                 else: # only one left, D1 center
1548                     sicensers[a - 1, 2] += 1
1549                     if oonet == 6 or otwot == 6: # one of Oxygens is Silanol
1550                         silanoltypes[a - 1, 4] += 1
1551                         if nd == 1:
1552                             dsiconnectivity[a-1, 4] += 1
1553                         elif nt == 1:
1554                             dsiconnectivity[a-1, 6] += 1
1555                     elif oonet == 8 or otwot == 8: # one of oxygens is Alkoxysilan
1556                         if nd == 1:
1557                             dsiconnectivity[a-1, 5] += 1
1558                         elif nt == 1:
1559                             dsiconnectivity[a-1, 7] += 1
1560                 else: # D without siloxane, D0 center
1561                     sicensers[a - 1, 1] += 1
1562                     if oonet == 6 or otwot == 6:
1563                         if oonet == 6 and otwot == 6:
1564                             silanoltypes[a-1,3] += 2
1565                             dsiconnectivity[a-1,1] += 1
1566                         else:
1567                             silanoltypes[a-1, 3] += 1
1568                             if oonet == 8 or otwot == 8:
1569                                 dsiconnectivity[a-1, 2] += 1

```

```

1569         if oonet == 8 and otwot == 8:
1570             dsiconnectivity[a-1, 3] += 1
1571         elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 3: # Sum O-bonds = 3
1572             scenters[a - 1, 4] += 1
1573             oone = str(tempsiarray[a, sipos, 1])
1574             oonepos = lookupo[oone]
1575             oonet = tempoarray[a, oonepos, 7]
1576             otwo = str(tempsiarray[a, sipos, 2])
1577             otwopos = lookupo[otwo]
1578             otwot = tempoarray[a, otwopos, 7]
1579             othree = str(tempsiarray[a, sipos, 3])
1580             othreepos = lookupo[othree]
1581             othreet = tempoarray[a, othreepos, 7]
1582         if oonet == 6: # Check for Silanols
1583             silanoltypes[a - 1, 5] += 1
1584         if otwot == 6:
1585             silanoltypes[a - 1, 5] += 1
1586         if othreet == 6:
1587             silanoltypes[a - 1, 5] += 1
1588         elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 4: # Sum O-bonds = 4
1589             scenters[a - 1, 4] += 1
1590         elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 5: # Sum O-bonds = 5
1591             scenters[a - 1, 4] += 1
1592         else:
1593             warn.write(
1594                 'Warning: ignoring D-Si-center in timestep {}, {} O atoms connected.\n'.format(
1595                     timesteps[a - 1],
1596                     tempsiarray[
1597                         sipos, 7]))
1598             for b in tsi: # Analyze T centers
1599                 sipos = lookupsi[str(b)]
1600                 if tempsiarray[a, sipos, 7] == 1: # Sum O-bonds = 1
1601                     scenters[a - 1, 9] += 1
1602                 elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 2: # Sum O-bonds = 2
1603                     scenters[a - 1, 9] += 1
1604                 elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 3: # Sum O-bonds = 3, get types of the O atoms
1605                     oone = str(tempsiarray[a, sipos, 1])
1606                     oonepos = lookupo[oone]
1607                     oonet = tempoarray[a, oonepos, 7]
1608                     otwo = str(tempsiarray[a, sipos, 2])
1609                     otwopos = lookupo[otwo]
1610                     otwot = tempoarray[a, otwopos, 7]
1611                     othree = str(tempsiarray[a, sipos, 3])
1612                     othreepos = lookupo[othree]
1613                     othreet = tempoarray[a, othreepos, 7]
1614                     if oonet == 9 or otwot == 9 or othreet == 9:
1615                         bonded_atoms = set([siloxanes[a, oonepos, 1], siloxanes[a, oonepos, 0],
1616                                             siloxanes[a, otwopos, 1], siloxanes[a, otwopos, 0],
1617                                             siloxanes[a, othreepos, 1], siloxanes[a, othreepos, 0]])
1618                     bonded_atoms.remove(b)
1619                     nd = len(bonded_atoms.intersection(dsiset))
1620                     nt = len(bonded_atoms.intersection(tsiset))
1621                     if otwot == 9 and oonet == 9 and othreet == 9: # all Siloxane: T3
1622                         scenters[a - 1, 8] += 1
1623                         if nd == 3 and nt == 0:
1624                             tsiconnectivity[a-1, 7] += 1
1625                         elif nd == 2 and nt == 1:
1626                             tsiconnectivity[a-1, 8] += 1
1627                         elif nd == 1 and nt == 2:
1628                             tsiconnectivity[a-1, 9] += 1
1629                         elif nd == 0 and nt == 3:
1630                             tsiconnectivity[a-1, 10] += 1
1631                     elif (oonet == 9 and otwot == 9 and othreet != 9) or (
1632                         oonet == 9 and otwot != 9 and othreet == 9) or (
1633                         oonet != 9 and otwot == 9 and othreet == 9): #two Siloxane: T2
1634                         scenters[a - 1, 7] += 1
1635                         if oonet == 6 or otwot == 6 or othreet == 6: # other one is Silanol:
1636                             silanoltypes[a - 1, 8] += 1
1637
1638                     if nd == 2 and nt == 0:
1639                         tsiconnectivity[a-1,4] += 1
1640                     elif nd == 1 and nt == 1:
1641                         tsiconnectivity[a-1, 5] += 1

```

## 7 Anhang

```

1641         elif nd == 0 and nt == 2:
1642             tsconnectivity[a-1, 6] += 1
1643         else: #only one Siloxane, T1
1644             sicensers[a - 1, 6] += 1
1645             if oonet == 6:
1646                 silanoltypes[a - 1, 7] += 1
1647             if otwot == 6:
1648                 silanoltypes[a - 1, 7] += 1
1649             if othreet == 6:
1650                 silanoltypes[a - 1, 7] += 1
1651             if nd == 1 and nt == 0:
1652                 tsconnectivity[a-1, 2] += 1
1653             elif nd == 0 and nt == 1:
1654                 tsconnectivity[a-1, 3] += 1
1655         else: # no Siloxane, T0
1656             sicensers[a - 1, 5] += 1
1657             tsconnectivity[a-1, 1] += 1
1658             if oonet == 6: # check for Silanols
1659                 silanoltypes[a - 1, 6] += 1
1660             if otwot == 6:
1661                 silanoltypes[a - 1, 6] += 1
1662             if othreet == 6:
1663                 silanoltypes[a - 1, 6] += 1
1664             elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 4: # Sum O-bonds = 4
1665                 sicensers[a - 1, 9] += 1
1666             elif tempsiarray[a, sipos, 7] == 5: # Sum O-bonds = 5
1667                 sicensers[a - 1, 9] += 1
1668             else:
1669                 warn.write(
1670                     'Warning: ignoring T-Si-center in timestep {}, {} 0 atoms connected.\n'.format(
1671                         timesteps[a - 1],
1672                         tempsiarray[
1673                             sipos, 7]))
1674             if len(qsi) != 0:
1675                 print 'Q centers are not typed in this version of the script!.'
1676                 # Bring oxygen type information to other array and build the sum for oxygen typing
1677                 speciesarray = np.zeros(framecounter * 17, dtype=int).reshape((framecounter, 17))
1678                 for a in range(1, framecounter + 1): # For all frames...
1679                     speciesarray[a - 1, 0] = timesteps[a - 1] # write timestep in speciesarraay
1680                     for b in range(0, oatoms): # write speciesarray/ add +1 for every species in category
1681                         speciesarray[a - 1, tempoarray[a, b, 7]] += 1
1682                     # Analyze and find not assigned silanol groups:
1683                     silanoltypes[a - 1, 9] = speciesarray[a-1, 6] - sum(silanoltypes[a-1, 0:9])
1684                 print 'Done!'
1685                 # Slice T/D-Si array for output
1686                 tdmstatcut = tdmstat[1:framecounter + 1:1]
1687                 # Add simulation time to output arrays
1688                 sitime = np.zeros(len(sicensers), dtype=float).reshape(len(sicensers), 1)
1689                 for i in range(0, len(sicensers)):
1690                     sitime[i] = sicensers[i, 0] * timestepinput * 1e-6
1691                 finalsidata = np.hstack((sitime, sicensers))
1692                 finalsilanoldata = np.hstack((sitime, silanoltypes))
1693                 finaldsconnectivitydata = np.hstack((sitime, dsconnectivity))
1694                 finaltsconnectivitydata = np.hstack((sitime, tsconnectivity))
1695                 otime = np.zeros(len(speciesarray), dtype=float).reshape(len(speciesarray), 1)
1696                 for i in range(0, len(speciesarray)):
1697                     otime[i] = speciesarray[i, 0] * timestepinput * 1e-6
1698                 finalodata = np.hstack((otime, speciesarray))
1699                 clustertime = np.zeros(len(clusteroutput), dtype=float).reshape(len(clusteroutput), 1)
1700                 for i in range(0, len(clusteroutput)):
1701                     clustertime[i] = clusteroutput[i, 0] * timestepinput * 1e-6
1702                 finalcdata = np.hstack((clustertime, clusteroutput))
1703                 final_clustertypedata = np.hstack((clustertime, detailed_clusterview))
1704                 final_siloxanedata = np.hstack((clustertime, siloxanetypeoutput))
1705                 tdttime = np.zeros(len(tdmstatcut), dtype=float).reshape(len(tdmstatcut), 1)
1706                 for i in range(0, len(tdmstatcut)):
1707                     tdttime[i] = tdmstatcut[i, 0] * timestepinput * 1e-6
1708                 finaltdmstatcut = np.hstack((tdttime, tdmstatcut))
1709                 # Prepare arrays for output and merge with headings
1710                 sihead = np.array(
1711                     ['Time', 'Timestep', 'D0', 'D1', 'D2', 'D-trans', 'T0', 'T1', 'T2', 'T3', 'T-trans', 'M0', 'M1', 'M-

```

```

1712 clusterhead = np.array(
1713     ['Time', 'Timestep', 'Number of Clusters', 'Number of Si atoms in Clusters', 'Uncondensed precursors
1714     ', 'Dimers',
1715     'Trimers', 'Tetramers', '5mer', '6mer', '7mer', '8mer', '9mer', '10mer', '11mer', '12mer', 'greater
1716     12',
1717     'Si-1', 'Si-2', 'Si-3', 'Si-4', 'Si-5', 'Si-6', 'Si-7', 'Si-8', 'Si-9', 'Si-10', 'Si-11', 'Si-12',
1718     'Si-13+'])
1719 finalclusters = np.vstack((clusterhead, finalcdata))
1720 speciesheadarray = np.array(
1721     ['Time', 'Timestep', 'OH', 'Alcoholate', 'Si-O-', 'HOH', 'Alcohol', 'Si-OH', 'Ether', 'Si-O-C', 'Si-
1722     O-Si',
1723     'Aloxy-Bridge', 'Si-O-C protonated', 'Si-O-Si protonated', 'Si-O-H protonated', 'H3O+', 'C-O-H
1724     protonated',
1725     'O+3Si'])
1726 finalospecies = np.vstack((speciesheadarray, finalodata))
1727 tdmstathead = np.array(['Time', 'Timestep', 'D3', 'D4', 'D5', 'D6', 'T3', 'T4',
1728     'T5', 'T6', 'M3', 'M4', 'M5', 'M6'])
1729 finaltdmstat = np.vstack((tdmstathead, finaltdmstatcut))
1730 silanoltypes_head = np.array(['Time', 'at M0', 'at M1', 'at Mtrans', 'at D0', 'at D1',
1731     'at Dtrans', 'at T0', 'at T1', 'at T2', 'not assigned'])
1732 final_silanoltypes = np.vstack((silanoltypes_head, final_silanoldata))
1733 dsiconnectivity_head = np.array(['Time', 'n.a', 'D0-2 OH', 'D0-1 OH', 'D0-0 OH', 'D-D1-OH',
1734     'D-D1-Alk', 'T-D1-OH', 'T-D1-Alk', 'D-D2-D', 'D-D2-T', 'T-D2-T'])
1735 final_dsi_connect= np.vstack((dsiconnectivity_head, finaldsiconnectivitydata))
1736 tsiconnectivity_head = np.array(['Time', 'n.a', 'T0', 'D-T1', 'T-T1', 'D-T2-D',
1737     'D-T2-T', 'T-T2-T', 'DDD-T3', 'DDT-T3', 'DIT-T3', 'TTT-T3'])
1738 final_tsi_connect=np.vstack((tsiconnectivity_head, finaltsiconnectivitydata))
1739 clustertypes_head = np.array(
1740     ['Time', 'Timestep', 'DD', 'DT', 'TT', '3D0T', '2D1T', '1D2T', '0D3T', '4D0T', '3D1T', '2D2T', '1D3T
1741     ', '0D4T',
1742     '5D0T', '4D1T', '3D2T', '2D3T', '1D4T', '0D5T',
1743     ])
1744 final_clustertypes = np.vstack((clustertypes_head, final_clustertypedata))
1745 siloxanetypes_head = np.array(['Time', 'Timestep', 'D-D', 'D-T', 'T-T',])
1746 final_siloxanes = np.vstack((siloxanetypes_head, final_siloxanedata))
1747 print '\nSaving raw data...'
1748 os.chdir(str(bo_limit))
1749 np.savetxt('O-species.stats', finalospecies, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1750 np.savetxt('Si-centers.stats', finalsi, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1751 np.savetxt('clusters.stats', finalclusters, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1752 np.savetxt('Si-coord.stats', finaltdmstat, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1753 np.savetxt('Silanol-data.stats', final_silanoltypes, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1754 np.savetxt('Cluster-species.stats', final_clustertypes, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1755 np.savetxt('Siloxane-types.stats', final_siloxanes, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1756 np.savetxt('D-Si-connectivity.stats', final_dsi_connect, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1757 np.savetxt('T-Si-connectivity.stats', final_tsi_connect, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1758 print 'Done!'
1759 print '\nSmoothing data...'
1760 # Set colors:
1761 clustercolors = sns.cubehelix_palette(12, start=3, rot=-0.25, dark=0.25, light=0.75)
1762 black = sns.color_palette(palette='Greys_r', n_colors=6)
1763 while len(black) > 1:
1764     del black[1]
1765     blues_si = sns.color_palette(palette='Blues_r', n_colors=4)
1766     reds_si = sns.color_palette(palette='Reds_r', n_colors=5)
1767     greens_si = sns.color_palette(palette='Greens_r', n_colors=3)
1768     si_colors = blues_si + reds_si + greens_si
1769     blues_co = sns.color_palette(palette='Blues_r', n_colors=4)
1770     reds_co = sns.color_palette(palette='Reds_r', n_colors=4)
1771     greens_co = sns.color_palette(palette='Greens_r', n_colors=4)
1772     co_colors = blues_co + reds_co + greens_co
1773     clustercolors_plus = black + clustercolors
1774     o1_colors = sns.color_palette(palette='Oranges', n_colors=3)
1775     o2_colors = sns.color_palette(palette='Dark2', n_colors=6)
1776     o3_colors = sns.color_palette(palette='Purples', n_colors=6)
1777     o_colors = o1_colors + o2_colors + o3_colors
1778 print 'Using Savitzky-Golay filtering with window width {} and {}-order polynomials.'.format(
1779     sginputwindow,
1780     sginputorder)
1781 warn.write('Using Savitzky-Golay filtering with window width {} and {}-order polynomials.'.format(
1782     sginputwindow,

```

## 7 Anhang

```

1778     sginputorder))
1779     # Initiate plotting
1780     sns.set_style('ticks')
1781     totalplot, ax = plt.subplots(4, 3, sharex='all', figsize=(11.02, 8.27))
1782     # Smooth Si data, generate output
1783     si_x = finalsidata[:, 0]
1784     si_y = finalsidata[:, 2:14]
1785     si_smooth = spsig.savgol_filter(si_y, sginputwindow, sginputorder, axis=0)
1786     si_smoothed = np.hstack((np.reshape(si_x, (-1, 1)), si_smooth))
1787     final_si_smoothed = np.vstack(
1788         ([ 'Time', 'D0', 'D1', 'D2', 'D-trans', 'T0', 'T1', 'T2', 'T3', 'T-trans', 'M0', 'M1', 'M-trans'],
          si_smoothed))
1789     np.savetxt('Si-centers-smooth.stats', final_si_smoothed, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1790     for x in range(0, len(si_y.T)):
1791         ax[0, 0].plot(si_x, si_y[:, x], c=si_colors[x])
1792         ax[0, 0].set_xlim(0, si_x[len(si_x) - 1])
1793         ax[0, 0].set_title('raw data')
1794         ax[0, 0].set_ylabel('# silicon atoms')
1795         for x in range(0, len(si_ysmooth.T)):
1796             ax[0, 1].plot(si_x, si_ysmooth[:, x], c=si_colors[x])
1797             ax[0, 1].set_xlim(0, si_x[len(si_x) - 1])
1798             ax[0, 1].set_title('smoothed data')
1799             ax[0, 1].set_ylim(bottom=0)
1800             ax[0, 2].stackplot(si_x, si_ysmooth.T, edgecolor="none", colors=si_colors)
1801             ax[0, 2].set_xlim(0, si_x[len(si_x) - 1])
1802             ax[0, 2].set_title('silicon types')
1803             ax[0, 2].set_ylim(0, siatoms)
1804         # Smooth cluster data, generate output
1805         cluster_x = finalcdata[:, 0]
1806         cluster_y = finalcdata[:, 2:30]
1807         cluster_ysmooth = spsig.savgol_filter(cluster_y, sginputwindow, sginputorder, axis=0)
1808         cluster_smoothed = np.hstack((np.reshape(cluster_x, (-1, 1)), cluster_ysmooth))
1809         final_cluster_smoothed = np.vstack((['Time', 'Number of Clusters', 'Number of Si atoms in Clusters',
1810             'Uncondensed precursors', 'Dimers', 'Trimers', 'Tetramers', '5mer',
1811             '6mer',
1812             '7mer', '8mer', '9mer', '10mer', '11mer', '12mer', 'greater 12', '
1813             Si-1',
1814             'Si-2', 'Si-3', 'Si-4', 'Si-5', 'Si-6', 'Si-7', 'Si-8', 'Si-9', 'Si
1815             -10',
1816             'Si-11', 'Si-12', 'Si-13+'], cluster_smoothed))
1817     np.savetxt('clusters-smooth.stats', final_cluster_smoothed, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1818     for x in range(2, 15):
1819         ax[2, 0].plot(cluster_x, cluster_y[:, x], c=clustercolors_plus[x - 2])
1820         ax[2, 0].set_ylabel('# of clusters')
1821         ax[2, 0].set_ylim(0, siatoms + 5)
1822         for x in range(2, 15):
1823             ax[2, 1].plot(cluster_x, cluster_ysmooth[:, x], c=clustercolors_plus[x - 2])
1824             ax[2, 1].set_ylim(0, siatoms + 5)
1825             ax[2, 2].set_ylim(0, siatoms + 5)
1826             ax[2, 2].stackplot(cluster_x, cluster_ysmooth.T[16:30, :], edgecolor="none", colors=clustercolors)
1827             ax[2, 2].set_title('clustered si atoms')
1828         # Smooth si coordination data, generate output
1829         coord_x = finaltdmstatcut[:, 0]
1830         coord_y = finaltdmstatcut[:, 2:14]
1831         coord_ysmooth = spsig.savgol_filter(coord_y, sginputwindow, sginputorder, axis=0)
1832         coord_smoothed = np.hstack((np.reshape(coord_x, (-1, 1)), coord_ysmooth))
1833         final_coord_smoothed = np.vstack(
1834             ([ 'Time', 'D3', 'D4', 'D5', 'D6', 'T3', 'T4', 'T5', 'T6', 'M3', 'M4', 'M5', 'M6'], coord_smoothed))
1835     np.savetxt('Si-coord-smooth.stats', final_coord_smoothed, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1836     for x in range(0, 12):
1837         ax[1, 0].plot(coord_x, coord_y[:, x], color=co_colors[x])
1838         ax[1, 0].set_ylabel('# of silicon atoms')
1839         ax[1, 2].set_ylim(0, siatoms)
1840         for x in range(0, 12):
1841             ax[1, 1].plot(coord_x, coord_ysmooth[:, x], color=co_colors[x])
1842             ax[1, 1].set_ylim(bottom=0)
1843             ax[1, 2].stackplot(coord_x, coord_ysmooth.T[:, :], edgecolor="none", colors=co_colors)
1844             ax[1, 2].set_title('coordination of si atoms')
1845         # Smooth O type data, generate output
1846         o_x = finalodata[:, 0]
1847         o_y = finalodata[:, 2:18]
1848         o_ysmooth = spsig.savgol_filter(o_y, sginputwindow, sginputorder, axis=0)
1849         o_smoothed = np.hstack((np.reshape(o_x, (-1, 1)), o_ysmooth))
1850         final_o_smoothed = np.vstack((['Time', 'OH', 'Alcoholate', 'Si-O-', 'HOH', 'Alcohol', 'Si-OH', 'Ether',

```

```

1848     'Si-O-C',
1849                                     'Si-O-Si', 'Aloxy-Bridge', 'Si-O-C protonated', 'Si-O-Si protonated',
1850 labels = ['OH', 'Alcoholate', 'Si-O-', 'H-O-H', 'Alcohol', 'Si-OH', 'Ether', 'Si-O-C', 'Si-O-Si', 'Aloxy
-   -Bridge',
1851         'Si-O-C +H', 'Si-O-Si +H', 'Si-O-H +H', 'H3O+', 'C-O-H +H', 'O+3Si']
1852 np.savetxt('O-species-smooth.stats', final_o_smoothed, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1853 for x in range(0, 15):
1854     ax[3, 0].plot(o_x, o_y[:, x], label=labels[x], c=o_colors[x])
1855 ax[3, 0].set_ylabel('# of oxygen atoms')
1856 for x in range(9, 15):
1857     ax[3, 1].plot(o_x, o_ysmooth[:, x], label=labels[x], c=o_colors[x])
1858 ax[3, 1].legend(loc='best', fontsize=6)
1859 for x in range(3, 9):
1860     if x == 6:
1861         continue
1862     ax[3, 2].plot(o_x, o_ysmooth[:, x], label=labels[x], c=o_colors[x])
1863 ax[3, 2].set_title('oxygen types')
1864 ax[3, 2].set_ylim(bottom=0)
1865 ax[3, 2].legend(loc='best', fontsize=6)
1866 for p in itertools.product(range(0, 4, 1), range(0, 3, 1)):
1867     sns.despine(ax=ax[p[0], p[1]])
1868     ax[p[0], p[1]].set_ylim(bottom=0)
1869 for i in range(0, 3):
1870     ax[3, i].set_xlabel('time / ns')
1871 plt.tight_layout()
1872 plt.savefig('summarized-plots.pdf', dpi=300, orientation='landscape', papertype='a4')
1873 silanol_x = final_silanoldata[:, 0]
1874 silanol_y = final_silanoldata[:, 1:]
1875 dsi_connect_y = finaldsiconnectivitydata[:, 1:]
1876 tsi_connect_y = finaltsiconnectivitydata[:, 1:]
1877 silanol_y_smooth = spsig.savgol_filter(silanol_y, sginputwindow, sginputorder, axis=0)
1878 dsi_connect_y_smooth = spsig.savgol_filter(dsi_connect_y, sginputwindow, sginputorder, axis = 0)
1879 tsi_connect_y_smooth = spsig.savgol_filter(tsi_connect_y, sginputwindow, sginputorder, axis = 0)
1880 silanol_smooth = np.hstack((np.reshape(silanol_x, (-1,1)), silanol_y_smooth))
1881 dsi_connect_smooth = np.hstack((np.reshape(silanol_x, (-1,1)), dsi_connect_y_smooth))
1882 tsi_connect_smooth = np.hstack((np.reshape(silanol_x, (-1, 1)), tsi_connect_y_smooth))
1883 final_silanoltypes_smooth = np.vstack((silanoltypes_head, silanol_smooth))
1884 final_dsi_connect_smooth = np.vstack((dsiconnectivity_head, dsi_connect_smooth))
1885 final_tsi_connect_smooth = np.vstack((tsiconnectivity_head, tsi_connect_smooth))
1886 np.savetxt('Silanol-data-smooth.stats', final_silanoltypes_smooth, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1887 np.savetxt('D-Si-connectivity-smooth.stats', final_dsi_connect_smooth, fmt='%s', delimiter=',') # write
data
1888 np.savetxt('T-Si-connectivity-smooth.stats', final_tsi_connect_smooth, fmt='%s', delimiter=',') # write
data
1889 clustertypes_x = final_clustertypes[1:,0:2]
1890 clustertypes_y = final_clustertypes[1:,2:]
1891 clustertypes_y_smooth = spsig.savgol_filter(clustertypes_y, sginputwindow, sginputorder, axis=0)
1892 clustertypes_smooth=np.hstack((np.reshape(clustertypes_x, (-1,2)), clustertypes_y_smooth))
1893 final_clustertypes_smooth =np.vstack((clustertypes_head, clustertypes_smooth))
1894 np.savetxt('Cluster-species-smooth.stats', final_clustertypes_smooth, fmt='%s', delimiter=',') # write data
1895 siloxanetypes_x = final_siloxanes[1:,0:2]
1896 siloxanetypes_y = final_siloxanes[1:,2:]
1897 siloxanetypes_y_smooth = spsig.savgol_filter(siloxanetypes_y, sginputwindow, sginputorder, axis=0)
1898 siloxanetypes_smooth = np.hstack((np.reshape(siloxanetypes_x, (-1,2)), siloxanetypes_y_smooth))
1899 final_siloxanetypes_smooth = np.vstack((siloxanetypes_head, siloxanetypes_smooth))
1900 np.savetxt('Siloxane-types-smooth.stats', final_siloxanetypes_smooth, fmt='%s', delimiter=',') #write data
1901 os.chdir('.')
1902 warn.close()
1903 print '\nO and Si type analysis successfully completed.'

```

## 7.8 Veröffentlichungen

### Artikel

*Two-photon polymerization of inorganic-organic polymers for biomedical and microoptical applications*

F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, T.S. Asche, J. Nickel, S. Nolte, N. Tucher, P. Josten, K. Obel, H. Wolter, S. Fessel, A.M. Schneider, K.-H. Gärtner, C. Beck, P. Behrens, A. Tünnermann und H. Walles in *Optically Induced Nanostructures*, K. König, A. Ostendorf, Eds.; Walter de Gruyter Inc.: Berlin/Boston, **2015**, 239–266.

*Atomistic Simulation of Sol-Gel Derived Hybrid Materials*

T.S. Asche, M. Duderstaedt, P. Behrens, A.M. Schneider in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Lisa Klein, Mario Aparicio, Andrei Jitianu , Eds.; Springer International Publishing, **2016**, 1–34.

*Validation of the COMPASS force field for complex inorganic-organic hybrid polymers*

T.S. Asche, P. Behrens, A.M. Schneider, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **81**, **2017**, 195–204.

### Vorträge als Referent

*Atomistic modelling of ORMOCER®s – methods and strategies*

A.M. Schneider, T.S. Asche und P. Behrens  
Hybrid Materials Conference in Sitges, Spanien, **2015**

*Atomistic modelling of hybrid polymers\**

T.S. Asche, M. Duderstaedt, A.M. Schneider und P. Behrens  
Molecular Modelling Workshop in Erlangen, Deutschland, **2016**

\*Dieser Beitrag wurde von der wissenschaftlichen Leitung der Veranstaltung mit einem Vortragspreis ausgezeichnet.

### Posterbeiträge als Hauptautor

*Inorganic-Organic Hybrid Polymers: A Force Field Modeling Approach*

T.S. Asche, P. Behrens und A.M. Schneider  
Molecular Modelling Workshop in Erlangen, Deutschland, **2014**



*Understanding inorganic cross-linking in Inorganic-Organic Hybrid Polymers: A Force Field Modeling Study*

T.S. Asche, P. Behrens und A.M. Schneider

10. LNQE Nano Day in Hannover, Deutschland, **2014**

*Understanding ORMOCER®-I: <sup>29</sup>Si-NMR-assisted force field modelling studies*

T.S. Asche, P. Behrens und A.M. Schneider

Hybrid Materials Conference in Sitges, Spanien, **2015**

*Performance of the COMPASS force field for inorganic-organic hybrid polymers*

T.S. Asche, M. Duderstaedt, A.M. Schneider und P. Behrens

Molecular Modelling Workshop in Erlangen, Deutschland, **2016**

## 7.9 Lebenslauf

	<b>Thomas Sebastian Asche</b>
Geburtsdatum	04.01.1988
Geburtsort	Lüneburg
09/2013 – 09/2017	<b>Promotion</b> zum Dr. rer. nat. in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Behrens im Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover und in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Roland Faller im Department of Chemical Engineering der University of California, Davis
10/2011 – 08/2013	<b>Masterstudium</b> im Fach Material- und Nanochemie Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Titel der Masterarbeit: <i>Experimentelle und Modellierungsuntersuchungen zu speziellen organisch-anorganischen Hybridsystemen</i>
10/2008 – 09/2011	<b>Bachelorstudium</b> im Fach Chemie Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Titel der Bachelorarbeit: <i>Modellierung von ORMOCER®-27</i>
06/2007	<b>Abitur</b> an der Wilhelm-Raabe-Schule in Lüneburg