
Neue Strategien für die Kraftfeld-Modellierung von Hybridmaterialien und Nanokompositen für den Zahnersatz

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Mirja Duderstaedt, M. Ed.

geboren am 28. Mai 1989 in Hannover

2018

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Franz Renz

Tag der Promotion: 31.08.2018

Danksagung

Besonders bedanken möchte ich mich zunächst bei Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die Betreuung meiner Arbeit, die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Möglichkeit, mir ein bis dahin fremdes Gebiet der Chemie, die computergestützten Simulationsmethoden, aneignen zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Franz Renz danke ich für die Übernahme des Korreferats. Bei Herrn Prof. Dr. Sascha Schanze bedanke ich mich für seine Teilnahme an meiner Disputation als Prüfungsvorsitzender.

Bei Herrn Dr. Andreas Schneider möchte ich mich für die intensive und dauerhafte Begleitung meiner Arbeit bedanken. Er hat mich für das Thema begeistert, mich anschließend bei der Bearbeitung unterstützt und mir neue Wege und Möglichkeiten gezeigt, sodass es zur Anfertigung dieser Arbeit kommen konnte.

Dem Land Niedersachsen danke ich für die Finanzierung meiner Arbeit und der Möglichkeit, meine Forschung auf nationalen und internationalen Tagungen präsentieren zu können. Außerdem danke ich allen Mitgliedern des Mario Programms für gute Kooperationen. Besonders danke ich dabei Frau Alena Rosenberger, Frau Dorit Schulte und Herrn Prof. Dr. Udo Nackenhorst.

Der kleinen Modelling Gruppe, bestehend aus Dr. Thomas Asche, Lauritz Bußfeld, Malte Schäfer und Dr. Andreas Schneider, danke ich für den konstruktiven, wissenschaftlichen Austausch und ihre Unterstützung. In diesem Zusammenhang möchte ich Thomas Asche vor allem dafür danken, dass er mich bei meinen ersten Schritten zu einer Moleküldynamiksimulation unterstützt hat und auch sonst auf jede Frage rund um den Computer eine Antwort wusste.

Bei den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des AK Behrens bedanke ich mich für ein sehr angenehmes Arbeitsklima und die fachlichen Diskussionen. Auch wenn ich leider nicht immer bei Aktivitäten abseits des Arbeitsalltages anwesend sein konnte, habe ich die Unternehmungen sehr genossen.

Andreas Schneider, Lauritz Bußfeld, Torben Meyer, Kristhin Kay und Dietlind Padberg danke ich für ihre Zeit und Mühe beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Danken möchte ich den Menschen, die zwar nicht unmittelbar an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren, mich jedoch auf unterschiedliche Weise unterstützt haben und mir somit die Möglichkeit gegeben haben, dass diese Arbeit letztlich entstehen konnte. Das sind zunächst die Babysitter von Lasse, die sich viel Zeit genommen haben und bei denen ich Lasse stets in besten Händen wusste. Dafür danke ich vor allem Dietlind Padberg, Laura Kober, Dominic Böhm und Maike Uredat sowie meiner Oma Inge.

Zudem danke ich meiner Familie, besonders meiner Mutter Ute und meiner Schwester Katie, für ihre "alltäglichen" Unterstützungen während meines Studiums und in der Zeit der Promotion, die mich häufig wieder aufgebaut haben.

Der gleiche Dank gilt auch Torben Meyer, der vor allem auch die schwierigen Tage in den letzten Monaten mit mir überstanden und mich stets unterstützt hat, und meinem Sohn Lasse, der mir immer wieder gezeigt hat, was die wirklich wichtigen Dinge im Leben sind.

Kurzzusammenfassung

Bei der Entwicklung neuer therapeutischer Materialien, z.B. für Implantate, haben rechnerische Methoden eine besonders große Bedeutung, denn Versuche am Tier und am Menschen unterliegen strengen Einschränkungen. In der vorliegenden Arbeit sollen mit Hilfe von Modellierungsmethoden die Eigenschaften von möglichen restaurativen Dentalkompositen berechnet werden. Im Vordergrund steht dabei die Entwicklung von Algorithmen, die die Reaktionen abbilden, die bei der Bildung von Hybridmaterialien auf der Basis von ORMOCER[®]en ablaufen. Dabei erfolgt zunächst eine Kondensationsreaktion zwischen Organosilylmonomeren; die Reaktionsprodukte werden in einem zweiten Schritt über die organischen Reste mittels einer UV-Licht-induzierten Reaktion polymerisiert.

Dafür wird zunächst das Hybridmaterial ORMOCCLAD[®] untersucht. Der Mechanismus der Kondensationsreaktion wird über einen pseudoreaktiven Algorithmus mit Reaktivitätsparametern simuliert. Reaktivitätsparameter und Algorithmus wurden beide im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und können so eingestellt werden, dass unterschiedliche Oligomerstrukturen entstehen. Die nach der Kondensation erfolgende Polymerisation der organischen Bestandteile kann ebenfalls mittels eines pseudoreaktiven Algorithmus simuliert werden, der aus einer Abfolge kurzer Moleküldynamiksimulationen besteht, zwischen denen bei Erfüllung vorgegebener Bedingungen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen erzeugt werden. Die Ergebnisse der ORMOCER[®]-Simulationen zeigen, dass bei entsprechend großen Zellen die Kondensation in angemessener Form simuliert werden kann und dass strukturelle Unterschiede zwischen den bei verschiedenen experimentellen Bedingungen hergestellten Produkten klar erkennbar sind.

Bei der Simulation der Polymerisation ergeben sich allerdings Probleme durch zu große Abstände der beteiligten Atome. Diese Problematik wird im zweiten Teil der Arbeit durch die Generierung einer zusätzlichen attraktiven Wechselwirkung behoben. Dabei wird ein eigens parametrisiertes Kraftfeld genutzt, um ein *coarse grained*-Modell eines auf Bis-GMA und TEGDMA basierenden Zahnersatzmaterials zu simulieren. Es zeigt sich, dass durch die attraktiven Wechselwirkungen die Rechenzeit und die Abstände während der Bindungsbildung deutlich reduziert werden können.

Abschließend wurden Simulationszellen mit fünf unterschiedlich geformten Füllstoffpartikeln erstellt; es wurde untersucht, welchen Einfluss die Form und die Funktionalisierung der Nanopartikel auf die Schrumpfung und die mechanischen Eigenschaften des Nanokompositmaterials haben. Dabei zeigt sich bei einer Funktionalisierung der Partikel eine veränderte Rissbildung und zusätzlich eine Reduzierung der Polymerisationsschrumpfung. Die entwickelten Algorithmen bieten letztendlich eine gute Möglichkeit, die Reaktionswege abzubilden und können mit geringem Aufwand auf andere ähnliche Systeme übertragen werden.

Stichworte: Dentale Kompositmaterialien, pseudoreaktive Reaktionsalgorithmen, *coarse grained*-Modell, ORMOCER[®], Nanofüllstoffe

Abstract

In the development of novel therapeutic materials, for example for implants, computational approaches are especially important, as experiments on animals and humans underlie strict regulations. In this thesis, the properties of possible restorative dental composites are modeled. More important is the development of algorithms which represent the reactions which proceed during the formation of hybrid materials like, e.g., ORMOCER[®]s. There, first a condensation reaction between organosilyl monomers occurs; the reaction products are then polymerized in a UV light-induced reaction.

Firstly, the hybrid material ORMOCCLAD[®] is examined. The mechanism of the condensation reaction is simulated by a pseudo-reactive algorithm which employs reactivity parameters developed within this work. These can be adjusted so that different oligomer structures are produced. The polymerization reaction succeeding the condensation can also be simulated via a pseudoreactive algorithm. This consists of a sequence of short molecular dynamics simulations where between each sequence, bonds are generated when predetermined conditions are fulfilled. The results of the ORMOCER[®] simulations show that the condensation can be simulated appropriately and that structural differences between products obtained at reaction conditions are clearly recognizable, when sufficiently large cells are used in the simulations.

However, during simulation of the polymerization, problems arise due to large distances between the reacting atoms. This problem is solved in the second part of the thesis by generating an additional attractive interaction. A specially parameterized force field is used to simulate a *coarse grained* model of a tooth material based on Bis-GMA and TEGDMA. It is shown that the attractive interactions can significantly reduce the computation time and the distances during bond formation.

Finally, cells with five differently shaped filler particles were generated. It was investigated which influence shape and functionalization of the nanoparticles have on the shrinkage and the mechanical properties. The influence of a functionalization of the particles is shown by the changed crack formation. In addition, a reduction in polymerization shrinkage can be observed. The developed algorithms provide a reliable way to represent the reaction pathways; they can be transferred to other similar systems with little effort.

Keywords: dental composite materials, pseudoreactive reaction algorithms, *coarse grained* model, ORMOCER[®], nanofillers

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	III
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung	10
2 Aufgabenstellung	15
3 Allgemeine Grundlagen	16
3.1 Zahnaufbau und Zahnkaries	16
3.2 ORMOCERE	18
3.2.1 Synthese von ORMOCEREN.....	18
3.2.2 Anwendungsbereiche von ORMOCEREN	21
3.3 Dentale Komposite auf der Basis von Dimethacrylaten	23
3.3.1 Polymermatrix.....	26
3.3.2 Füllstoffe	29
3.4 Mechanische Eigenschaften dentaler Komposite	32
3.4.1 Doppelbindungsumsatz.....	33
3.4.2 Polymerisationsschrumpfung.....	34
3.4.3 Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Elastizitätsmodul	35
3.5 Computergestützte Simulationsmethoden.....	37
3.6 Die Moleküldynamik.....	39
3.7 Die klassischen Kraftfeldmethoden.....	44
3.7.1 Kraftfeldmodellierungen von <i>coarse grained</i> -Modellen.....	51
3.7.2 Methoden zur Entwicklung von <i>coarse grained</i> -Modellen.....	52
3.7.3 Methoden zur Entwicklung eines Kraftfeldes für <i>coarse grained</i> -Modelle.....	55
3.8 Temperatur und Thermostate	59
3.9 Druck und Barostate	63
4 Material und Methoden	67
4.1 Simulationssoftware und Simulationsstrategie	67
4.2 Das ORMOCER-System ORMOCCLAD	68
4.3 Dentale Komposite	68
4.4 Strukturgenerierung.....	69
4.4.1 Die atomistischen Modelle	70

4.4.2	Die <i>coarse grained</i> -Modelle	71
4.5	Modellentwicklung der Pseudoreaktionen.....	72
4.5.1	Atomistische Kondensationsreaktion für das ORMOCER-System	72
4.5.2	Radikale Polymerisationsreaktion für atomistische Modelle	76
4.5.3	Radikale Polymerisationsreaktion für <i>coarse grained</i> -Modelle	78
4.6	Simulation der Materialeigenschaften.....	81
4.6.1	Dichte und Polymerisationsschrumpfung.....	81
4.6.2	Spannungs-Dehnungs-Kurve	83
4.6.3	Elastizitätsmodul.....	84
4.6.4	Radiale Verteilungsfunktion.....	85
5	Ergebnisse und Diskussion.....	87
5.1	Simulation der ORMOCERE	87
5.1.1	Precursoren	87
5.1.2	Kondensation	90
5.1.3	Polymerisation.....	95
5.2	Modell- und Kraftfeldentwicklung.....	102
5.2.1	Entwicklung eines <i>coarse grained</i> -Modells für die organische Matrix	102
5.2.2	Entwicklung eines Kraftfeldes zur Beschreibung der organischen Matrix	104
5.2.3	Generierung eines Kraftfeldes auf Basis des COMPASS II- Kraftfeldes – ein erster Ansatz	105
5.2.4	Validierung des auf COMPASS II basierenden ersten Kraftfeldes (Basis-Kraftfeld).....	110
5.2.5	Optimiertes Kraftfeld	113
5.3	Die Polymerisation der organischen Matrix.....	125
5.3.1	Die dynamische und die progressive Polymerisationsmethode	126
5.3.2	Besonderheit der Polymernetzwerkmodellierung.....	130
5.3.3	Validierung der Polymerisationsmethoden	134
5.4	Simulationen der Eigenschaften der organischen Matrix.....	136
5.5	Entwicklung eines <i>coarse grained</i> -Modells für die anorganischen Nanopartikel .	143
5.5.1	Entwicklung eines Kraftfeldes für die Nanopartikel	146
5.6	Simulation der Nanopartikel in organischer Matrix.....	150
5.6.1	Reduzierungen der Thermostat-induzierten Schwingungen.....	151
5.6.2	Simulationen der funktionalisierten und nicht funktionalisierten Partikel.....	157
5.6.3	Mechanische Eigenschaften	164
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	168

7	Literatur	173
8	Anhang	182
8.1	²⁹ Si-NMR	182
8.2	Faktoren zur Beeinflussung der Strukturen in der Kondensationsreaktion	183
8.3	Radiale Verteilungsfunktionen der Ersatzmoleküle	183
8.4	Anpassung der intermolekularen Wechselwirkungen über die <i>force matching</i> Methode	185
8.5	Lebenslauf.....	186
8.6	Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	187

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
a, b, c	Gitterparameter (Achsen)
ABNR	Adjusted Basis set NEWTON-RAPHSON; deutsch: angepasster Basissatz NEWTON-RAPHSON
Bis-GMA	2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]-propan
cg	coarse grained; deutsch: grobkörnig
cm ³	Kubikzentimeter
CN	Coordination Number; deutsch: Koordinationszahl
COMPASS	Condensed-Phase Optimized Potentials for Atomistic Simulation Studies
CQ	Campherchinon
CPU	Central Processing Unit; deutsch: zentrale Prozessor Einheit
DEMPOD	3-[3-[diethoxy(methyl)silyl]propyl]oxolan-2,5-dion
DPD	Diphenylsilandiol
EDMAB	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat
E-Modul	Elastizitätsmodul
fs	Femtosekunde
g	Gramm
GDMA	Glycerindimethacrylat
GPa	Gigapascal
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
IL-MS 1	Ionic Liquid-Mapping Scheme 1
IL-MS 2	Ionic Liquid-Mapping Scheme 2
IPTES	3-Isocyanatopropyltriethoxysilan
K	Kelvin
kcal	Kilokalorien
MD	Moleküldynamiksimulation
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MG	Motion Group
MPa	Megapascal
nm	Nanometer
NpT	Isotherm-isobares Ensemble
ns	Nanosekunde
NVT	Kanonisches Ensemble
NVE	Mikrokanonisches Ensemble
ORMOCER	organically modified ceramics; deutsch: organisch modifizierte Keramiken
p	Druck
ps	Pikosekunde
ρ	Dichte
r	Radius
RDF	Radial Distribution Function; deutsch: radiale Verteilungsfunktion

Tab.	Tabelle
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
TFPTMS	(3,3,3-trifluoropropyl)trimethoxysilan
UDMA	Urethandimethacrylat
UV	Ultraviolett
wt%	weight percent; deutsch: Gewichtsprozent
WW	Wechselwirkungen
zw	zwischen

1 Einleitung

Senioren im Alter von 65-74 Jahren besaßen im Jahr 2014 im Schnitt 15,1 prothetisch ersetzte Zähne, während es 2005 noch 18,2 Zähne waren. Trotz der positiven Entwicklung bedeutet dies, dass immer noch fast die Hälfte der natürlichen Zähne im Laufe des Lebens erkranken und erneuert werden müssen.¹ Das ist nicht verwunderlich, da sich die natürliche Zahnhartsubstanz im Laufe eines Lebens abbaut und ersetzt werden muss. Bereits im Kindesalter kann Karies mit weitreichenden Folgen bis ins hohe Erwachsenenalter auftreten. In den USA beispielsweise ist Karies die am häufigsten auftretende chronische Krankheit im Kindesalter.² Unabhängig vom Alter führt Karies in jedem Fall dazu, dass Teile des Zahns oder sogar gesamte Zähne ersetzt werden müssen.

Ein Bereich in der Zahnheilkunde sind die sogenannten Materialien der direkten ästhetischen Restauration. Solche Systeme sind optisch ästhetisch und können an die Farbe der umgebenden Zähne angepasst werden. Hierfür werden entweder Nanokomposite oder Hybridmaterialien genutzt. Allgemein sind Komposite Systeme bestehend aus zwei Materialien mit unterscheidbaren Phasengrenzen. Besteht zumindest einer der Komponenten aus Strukturen im nanoskaligen Bereich spricht man von Nanokompositen. Die Hybridmaterialien sind Systeme in denen die Komponenten Wechselwirkungen auf molekularer Ebene haben. Sie werden je nach Art der Wechselwirkungen in zwei Klassen eingeteilt. Bei Klasse I Hybriden liegen zwischen den Komponenten schwache Wechselwirkungen häufig mit interpenetrierten Netzwerken vor, während bei den Klasse II Hybriden kovalente Bindungen oder starke Wechselwirkungen gebildet werden.³ Ein Beispiel hierfür sind die ORMOCER[®]e¹ (*organically modified ceramics*), bei denen es sich um ein solches organisch-anorganisches Hybridsystem handelt.

Diese Materialien werden als sogenanntes Harz, welches durch eine Kondensationsreaktion der anorganischen Komponenten entsteht, in die Kavität gefüllt und durch die Bestrahlung mit UV-Licht zu einem festen Polymer ausgehärtet. Die Polymerisation erfolgt an den Doppelbindungen der organischen Komponenten, weshalb die Eigenschaften der ORMOCERE durch die Beteiligung der anorganischen und der organischen Strukturelemente sehr vielfältig sein können. Allgemein können die typischen Eigenschaften der organischen Polymere, wie Flexibilität oder Verarbeitbarkeit, mit den Eigenschaften der anorganischen Bestandteile, wie Härte oder thermische und chemische Stabilität, kombiniert werden. Der Einfluss der einzelnen Eigenschaften auf das Gesamtsystem variiert, weswegen auch die Anwendungsbereiche sehr unterschiedlich sein können. Bestimmend ist dabei die Zusammensetzung der verwendeten Komponenten.^{4,5} Im biomedizinischen Bereich wird aufgrund der hohen Biokompatibilität als anorganische Komponente häufig Silicium verwendet.^{6,7} In anderen

¹ Die ORMOCER[®]e sind ein Produkt der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. München. In dieser Arbeit wird auf eine weitere Verwendung des ®-Symbols verzichtet.

Bereichen ist jedoch auch der Einsatz anderer anorganischer Komponenten wie Aluminium oder Zirconium gebräuchlich. So können beispielsweise Beschichtungen mit unterschiedlichen Eigenschaften oder Materialien für die Wellenleitertechnik erzeugt werden.⁸⁻¹⁵

Ein weiteres mögliches Restaurationsmaterial zur Füllung einer Kavität oder zum Ersatz eines Zahns stellen die Kompositmaterialien dar. Diese bestehen aus einer organischen Matrix und Füllstoffpartikeln in verschiedenen Größen, weshalb eine große Anzahl an unterschiedlichen Kompositmaterialien existieren. Diese werden ebenfalls als Harz in die Kavität gegeben, wobei das Harz hier lediglich eine Mischung der beteiligten Komponenten bezeichnet. Das gewünschte Polymer entsteht dabei in nur einem Reaktionsschritt, einer photoinduzierten radikalischen Polymerisation, die als Aushärtungsschritt bezeichnet wird. Nach der Reaktion liegt ein Polymer vor, welches durch die Füllstoffe eine erhöhte Festigkeit besitzt und als Füllung im Zahn verbleibt. Dieser Schritt beinhaltet einen der Hauptnachteile des Verfahrens: Durch die Polymerisation kommt es zu einer Volumenschrumpfung des Materials.¹⁶ Somit kann ein Randspalt zwischen der Füllung und dem eigentlichen Zahn entstehen, woraus Sekundärkaries resultieren kann. Durch schichtweises Auftragen und Polymerisieren des Kompositmaterials wird dieser Randspalt minimiert, jedoch kann er bisher nicht vollständig vermieden werden.

Aufgrund ihrer geringeren Härte im Vergleich zu metallischen Füllungen werden Komposite vermehrt im Frontzahnbereich und bei kleinen Defekten im Seitenzahnbereich eingesetzt. Der Einsatz im Frontzahnbereich liegt vor allem durch die hervorragenden ästhetischen Eigenschaften des Materials begründet. Dentale Komposite können durch die Zugabe von Pigmenten, wie beispielsweise Eisenoxid, an die Farbe des umgebenden Zahnbereiches angepasst werden.¹⁷ Besonders im Vergleich zu den langjährig genutzten Amalgamfüllungen liegt in den guten ästhetischen Eigenschaften ein Vorteil der dentalen Komposite. In Abb. 1 sind vergleichend eine Silberamalgamfüllung mit ihrer typisch metallischen Erscheinung sowie eine Kompositfüllung dargestellt. Ein weiterer Vorteil der dentalen Kompositmaterialien im Vergleich zu den Amalgamfüllungen sind geringere toxikologische Bedenken.¹⁸ Patienten fürchten belastende Auswirkungen auf den Organismus durch das im Amalgam enthaltene Quecksilber, weshalb sie häufig den Einsatz amalgamfreier Materialien bevorzugen. Zusätzlich zeichnen sich die Kompositmaterialien durch eine substanzsparende Kavitätenpräparation im Vergleich zu den Amalgamen aus. Das Komposit kann über ein Adhäsivsystem an der Zahnhartsubstanz befestigt werden, während Amalgam keine Haftung an Dentin oder Zahnschmelz zeigt. Aus diesem Grund müssen zur Fixierung des Amalgams Kavitätenunterschnitte vorgenommen werden, wobei ein Teil der intakten Zahnhartsubstanz entfernt werden muss.^{17,19}



Abb. 1: Vergleich einer Silberamalgamfüllung (oben) und einer Kompositfüllung (unten).²⁰ Während die Silberamalgamfüllung in der typischen metallischen Farbe sichtbar ist, kann die Kompositfüllung farblich an die umgebende Zahnfarbe angepasst werden.

Der gravierendste Nachteil der Kompositmaterialien liegt in ihrer begrenzten Lebensdauer. Während Amalgamfüllungen bis zu 15 Jahre im Zahn verbleiben können, ist die durchschnittliche Lebensdauer der Kompositmaterialien auf fünf Jahre begrenzt.¹⁸ Grund hierfür sind die thermischen und mechanischen Belastungen, die auf die Zähne und entsprechend auf die Kompositmaterialien ausgeübt werden sowie die Bildung von Sekundärkaries im Randspalt zwischen Zahn und Füllung. Insgesamt sind die Materialien nach einiger Zeit so stark beansprucht, dass sie den Anforderungen nicht mehr standhalten können und aufgearbeitet oder ersetzt werden müssen.^{17,21,22} Eine Verbesserung der Eigenschaften würde folglich eine längere Lebensdauer und somit einen geringeren Reparaturbedarf sowie eine bessere Lebensqualität des Patienten bedeuten.

Kompositmaterialien, die in der dentalen Restauration benutzt werden, bestehen aus unterschiedlichen Füllstoffpartikeln, die von einer Polymermatrix umgeben sind. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Monomere zur Bildung der Polymermatrix getestet, jedoch konnte bisher nicht das beste Monomer oder das ideale Verhältnis mehrerer Monomere identifiziert werden. Aufgrund der geringen Volumenschrumpfung wird als Monomer häufig das Dimethacrylat Bis-GMA verwendet, das sich zudem durch eine hohe Viskosität auszeichnet. Für eine bessere Verarbeitbarkeit wird deshalb das Verdünnungsmittel TEGDMA eingesetzt, das zur Reduzierung der hohen Viskosität beiträgt. Mit verschiedenen Zusammensetzungen der beiden Komponenten werden somit unterschiedliche Viskositäten, aber auch variierende Polymerisationsschrumpfungen erreicht.

Zur Initiierung der photoinduzierten radikalischen Polymerisationsreaktion der organischen Matrix wird ein Initiatorsystem eingesetzt, welches häufig aus Campherchinon und Etyhl-4-dimethylaminobenzoat besteht.^{19,23-26} Durch den Einsatz von Füllstoffpartikeln können unter anderem Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften sowie eine Reduzierung der Polymerisationsschrumpfung der dentalen Komposite erreicht werden. Je nach Größe lassen sich die Füllstoffe in Mikro- und

Nanopartikel einteilen. Mikropartikel haben eine Größe im Bereich von 0,2 bis 5 μm und sind damit deutlich größer als die Nanopartikel mit einer Größe von 5 bis 100 nm.²⁷ Je nach eingesetzten Füllstoffen können die Kompositmaterialien unterschieden werden in Nanokomposite, denen neben der Polymermatrix lediglich 35 bis 50 wt% Nanopartikel zugefügt werden, und gemischte Komposite, die mit 85 wt% einen erheblich höheren Füllstoffanteil haben. Hier werden neben den Nanopartikeln auch Mikropartikel eingesetzt, in der Praxis meist in einem Verhältnis von 15 bis 30 wt% Nanofüllstoff und einem entsprechenden Anteil an Mikropartikeln.^{19,21,26,27} Während die Mikrofüllstoffe durch Zerkleinern oder Mörsern von Quarz, Keramiken, Borosilikat- oder Barium-Gläsern, Zirkoniumdioxid oder Ytterbiumfluorid entstehen und vor allem die Ästhetik der Materialien beeinflussen, haben die Nanofüllstoffe vorwiegend Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite.²⁷ Sie werden meist als sphärische, amorphe Silicapartikel eingesetzt, die durch Flammenpyrolyse hergestellt werden können.^{17,26,28,29} In einigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften verbessert werden können, wenn faserartige Füllstoffpartikel zum Einsatz kommen. Diese Verbesserung kann dadurch erklärt werden, dass es durch die mechanischen Belastungen der Zähne zu Mikrorissen im Kompositmaterial kommen kann, deren weitere Ausbreitung durch die Verwendung von faserartigen Füllstoffen gestoppt werden kann. Diese Verbesserung wurde jedoch bisher meist durch den Einsatz nicht biokompatibler Substanzen gezeigt, weshalb eine Nutzung im dentalen Kompositmaterial nicht möglich ist. Aus diesem Grund könnte eine Verbesserung der Materialien durch den Einsatz von faserartigen Silicapartikeln anstelle sphärischer Nanofüllstoffe erreicht werden.^{23,26}

Die genauen Einflüsse der Form und der Größe der Partikel lassen sich jedoch durch Experimente nur bedingt ermitteln, da es durch die Größenverteilung der Partikel und die zufällige Anordnung innerhalb der Matrix zu einer Mittelung der Eigenschaften kommt. Computergestützte Modellierungsmethoden, die in der Chemie und den Materialwissenschaften Anwendung finden, können hier Abhilfe schaffen. Sie liefern detaillierte Vorhersagen zur Struktur oder zu den Eigenschaften der modellierten Materialien. Je nach Komplexität und notwendiger Genauigkeit des zu beschreibenden System können verschiedene Modellierungstechniken angewandt werden, beispielsweise Kraftfeldmodellierungen. Diese werden hauptsächlich zur Simulation von einfachen Molekülen bis hin zu großen Systemen wie Makromolekülen, Kristallen, Proteinen oder Flüssigkeiten genutzt. Es können Effekte wie Phasenübergänge oder Bindungsenergien analysiert werden, allerdings sind keine expliziten Beschreibungen von elektronischen Eigenschaften möglich. Folglich können mittels Kraftfeldmodellierungen auch keine Bindungsbrüche oder Protonen-Transfer-Reaktionen beschrieben werden. Grund hierfür ist die Modellannahme, dass Atome als starre Kugeln betrachtet werden, die über Federn miteinander verbunden sind. Die Bewegungen der Kugeln sowie der Federn basieren auf

der klassischen Mechanik und können über die Newtonsche Bewegungsgleichung beschrieben werden. Hierfür werden sogenannte Kraftfelder benötigt, die aus verschiedenen Parametersätzen für bestimmte Atome bestehen und die Wechselwirkungen und Bewegungen der Atome gut beschreiben.^{30,31}

Da es sich bei der Modellierung der dentalen Komposite um Systeme handelt, bei denen die Simulationszellen eine Kantenlänge von mehreren Nanometern aufweisen, werden für die Simulation sogenannte *coarse grained*-Modelle genutzt. Bei der *coarse grained*-Simulation handelt es sich um eine Abbildung des atomistischen Systems auf ein vergrößertes System mit einer geringeren Anzahl an Freiheitsgraden. Abgeleitet von dem *bead-spring*-Modell werden Atome dafür in Atomgruppen zusammengefasst und durch einen entsprechenden *bead* repräsentiert. Die Bindungen zwischen den *beads* werden als *springs* bezeichnet. Durch diese Vereinfachung kann für ausreichend große Modellsysteme die Rechendauer auf eine akzeptable Zeit beschränkt werden. Da die Vergrößerung jedoch modellspezifisch verläuft, liegen hierfür keine vorparametrisierten Datensätze als Kraftfelder vor, weshalb es in jedem Fall zunächst einer Parametrisierung der beteiligten Potentiale für die gewählten *beads* bedarf. Je nach Schwerpunkt der Modellentwicklung können anschließend makroskopische Eigenschaften untersucht werden.

2 Aufgabenstellung

Das Verständnis dafür, wie die einzelnen Bestandteile eines dentalen Werkstoffs dessen Eigenschaften beeinflussen, ist von fundamentaler Bedeutung für die gezielte Verbesserung solcher Materialien. Dafür müssen nicht nur Strukturen analysiert, sondern auch ihre Bildung nachvollzogen werden. Das Ziel dieser Arbeit ist es Strategien zu entwickeln, die die Bildung solcher Dentalkomposite möglichst detailliert beschreiben und Strukturen generieren, an denen anschließend die Materialeigenschaften untersucht werden können. Dafür werden unter anderem Algorithmen definiert, die die Synthese der dentalen Materialien nachbilden können.

Dafür müssen zunächst Systeme ausgewählt werden, die in der dentalen Restauration Anwendung finden können und bereits experimentell umfassend untersucht wurden. Mögliche Präparate, die genutzt werden können, bestehen entweder aus einer Polymermatrix mit anorganischen Füllstoffen oder aus Hybridpolymeren, den ORMOCERen. Die ORMOCERE werden in einer zweischrittigen Synthese, bestehend aus Kondensation und Polymerisation, erstellt. Diese beiden Syntheseschritte sollen unter Beachtung der experimentellen Reaktionsbedingungen durch pseudoreaktive Algorithmen dargestellt werden.

Für das Kompositmaterial soll zunächst ein *coarse grained*-Modell erstellt werden, das beliebige Verhältnisse der Monomere der organischen Matrix beschreiben kann. Dafür muss ein Kraftfeld parametrisiert werden, welches anhand von experimentellen Ergebnissen der organischen Matrix evaluiert werden soll. Die Bildung des Polymers soll mit einer angepassten Version des bereits entwickelten Polymerisationsalgorithmus erstellt werden. Anschließend sollen unterschiedliche Partikel generiert werden, die sich sowohl in anisotrope und isotrope als auch in funktionalisierte und nicht funktionalisierte Partikel einteilen lassen.

Unter Berücksichtigung des vorher optimierten pseudoreaktiven Algorithmus sollen die Kompositmaterialien mit den verschiedenen Füllstoffen erstellt werden und mögliche unterschiedliche mechanischen Eigenschaften aufgezeigt werden.

3 Allgemeine Grundlagen

Das folgende Kapitel bietet einen Überblick über die Grundlagen sowie bereits bestehende Ergebnisse zu den in dieser Arbeit untersuchten Materialklassen und genutzten Modellierungsmethoden. Weiterhin werden Methoden und deren Ergebnisse präsentiert, die zum Teil als Basis für diese Arbeit dienen. Die zugehörige Literatur wird präsentiert und entsprechend angemerkt.

3.1 Zahnaufbau und Zahnkaries

Anatomisch lässt sich ein Zahn in zwei Bereiche einteilen: der sichtbare Teil oberhalb des Zahnfleischs wird als Zahnkrone und der untere Abschnitt als Zahnwurzel bezeichnet. Insgesamt bestehen Zähne aus Zahnhartsubstanzen und aus Weichgewebe, wobei die Zahnhartsubstanz das innenliegende Weichgewebe schützt. Der äußere Zahnschmelz besteht größtenteils aus Hydroxylapatit und ist die härteste Substanz des menschlichen Körpers. Er überdeckt im Bereich der Zahnkrone das Dentin mit einer festen Schicht. Den größten Teil des Zahns bildet das Dentin, auch Zahnbein genannt, welches einen geringeren anorganischen Anteil aufweist, jedoch zusätzlich ein Gerüst aus Collagenfasern besitzt. Im Bereich der Wurzel wird das Dentin mit Wurzelzement geschützt. Zahnschmelz, Wurzelzement und Dentin bilden die Zahnhartsubstanz und schützen die im Inneren liegende Pulpa, das sogenannte Zahnmark. Die Pulpa beinhaltet die Blut- und Lymphgefäße sowie Nervenfasern des Zahns und ist somit entscheidend für die Sensibilität des Zahns. Der Zahnhalteapparat wird als peridontales Ligament oder Wurzelhaut bezeichnet. Er verbindet die Zahnwurzel mit dem Kieferknochen und besteht aus vielen Bindegewebsfaserbündeln.^{32,33} Der beschriebene Aufbau eines Zahns ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

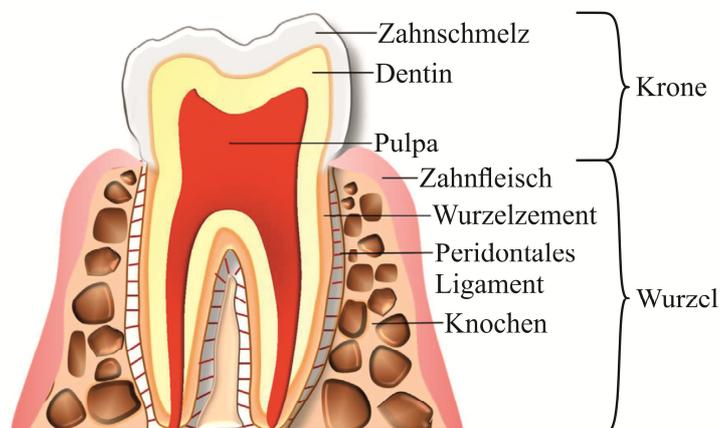


Abb. 2: Der Aufbau des Zahns (angepasst nach ³³). Die Krone bildet den sichtbaren, die Wurzel den nicht sichtbaren Teil des Zahns. Die Zahnhartsubstanz, bestehend aus Zahnschmelz, Dentin und Wurzelzement, schützt die innenliegende Pulpa.

Der Zahnschmelz ist die härteste und abrasionsfesteste, aber zugleich auch die sprödeste der drei Zahnhartsubstanzen. Diese Eigenschaften sind bedingt durch den hohen Anteil des anorganischen Apatits, der neben dem Hydroxylapatit unter anderem Fluorapatit enthält. Je weniger Fluorapatit im Zahnschmelz enthalten ist, desto leichter kann eine Entkalkung der Kristallstruktur durch Säuren erfolgen, wodurch die Bildung von Zahnkaries gefördert wird.³² Allgemein wird Zahnkaries durch Bakterien verursacht, die in einem Biofilm, der sogenannten dentale Plaque, organisiert sind und der durch die Bildung eines Pellikels auf der Kaufläche von Zähnen oder Implantaten entsteht. Das Pellikel ist eine dünne, fest haftende Schicht aus adsorbierten Speichelproteinen, die sich innerhalb von Sekunden selbstständig auf gereinigten Zahnoberflächen bildet. Diese Schicht fungiert als Substrat für die initiale Anlagerung von Bakterien. Nach Anhaftung werden weitere Bakterien zur Anlagerung angeregt und es bilden sich Mikrokolonien, die innerhalb des Biofilms durch eine interbakterielle Matrix verbunden sind. Die Matrix bietet Schutz vor antibakteriellen Substanzen, sodass die Mikroorganismen ungehindert Nährstoffe austauschen und proliferieren können. Zusätzlich können die Bakterien niedermolekulare Kohlenhydrate metabolisieren und organische Säuren freisetzen. Dadurch kommt es zu einer hohen lokalen Konzentration, die den pH-Wert der Plaque senkt. Wirkt der niedrigere pH-Wert lang genug auf die Zahnhartsubstanz ein, kann tieferliegender Zahnschmelz demineralisiert werden und durch einen wiederholten Säureangriff kann es schließlich zum Verlust der Struktur der Zahnhartsubstanz kommen.^{34,35} Weltweit ist Zahnkaries die am häufigsten auftretende orale Krankheit und betrifft bereits 60 – 90 % aller Kinder. Nahezu jeder Erwachsene hat während seines Lebens mindestens einmal Karies.³⁶ Ein kariöser Zahn kann je nach Stelle der entstehenden Kavität in weltweit geltende Kavitätenklassen eingestuft werden, die die Art und Behandlung des Hohlraumes im Zahn definiert. Die folgende Einteilung wurde von dem Zahnarzt Black vorgeschlagen und ist auch nach hundert Jahren noch aktuell.^{37,38}

- I. Der Hohlraum umfasst Grübchen und Fissuren in der Kaufläche (Seitenzähne okklusal)
- II. Der Hohlraum umfasst die approximalen Berührungsflächen der Backenzähne
- III. Der Hohlraum umfasst die approximalen Berührungsflächen von Schneide- und Eckzähnen ohne Beteiligung der Schneidekante
- IV. Der Hohlraum umfasst die approximalen Berührungsflächen der Schneide- und Eckzähne mit Beteiligung der Schneidekante
- V. Der Hohlraum umfasst die Zahnhalsfläche (zahnfleischnahe Kavität an den Glattflächen)

3.2 ORMOCERE

ORMOCERE zählen zu den organisch-anorganischen Hybridsystemen und genießen durch ihre vielfältigen Eigenschaften große Beliebtheit in Forschung und Anwendung. Hybridmaterialien sind eine Kombination von anorganischen und organischen Bestandteilen auf molekularer Ebene und ergeben typischerweise organisch funktionalisierte Polysiloxane. Ein Beispiel hierfür sind die ORMOCERE (englische Kurzform für *organically modified ceramics* und übersetzt *organisch modifizierte Keramiken*), die zum ersten Mal am Fraunhofer Institut für Silikatforschung (ISC) synthetisiert wurden.^{39,40} Trotz des hohen organischen Anteils, der abhängig vom Anwendungsgebiet ist, zählen die ORMOCERE zu den Sol-Gel-Materialien.^{39,40} Zusätzlich zu dem anorganischen Netzwerk aus dem Sol-Gel-Prozess können ORMOCERE in einer radikalischen Polymerisation ein organisches Polymernetzwerk ausbilden.^{39,41} Die Materialien kombinieren typische Eigenschaften wie die Flexibilität oder die Verarbeitbarkeit von organischen Polymeren mit der Härte sowie der thermischen und der chemischen Stabilität anorganischer Keramiken, wobei die Auswirkung der Eigenschaften abhängig von der Zusammensetzung und den verwendeten Komponenten ist.^{4,5} Die Anwendung im biomedizinischen Bereich ist in vielen Fällen möglich, da als anorganische Komponente überwiegend Silicium genutzt wird, wodurch die Materialien eine hohe Biokompatibilität aufweisen.^{6,7}

3.2.1 Synthese von ORMOCEREN

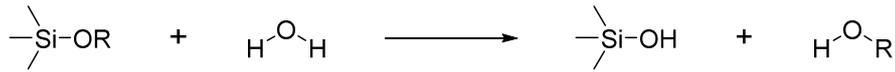
ORMOCERE werden allgemein in einem zweistufigen Prozess synthetisiert, welcher in Abb. 3 schematisch dargestellt ist. Im ersten Schritt werden die sogenannten anorganischen Precursoren, typischerweise Silanole oder Alkoxysilane, kondensiert oder hydrolysiert (Abb. 4).

Die Precursoren lassen sich in vier Typen einteilen, die zu unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften führen:³⁹ Silicium mit ausschließlich hydrolysierbaren Gruppen gehört zum Typ I, Precursoren, bei denen Silicium durch ein anderes Metall, beispielsweise Aluminium, ersetzt ist, zählen zum Typ II. Typ III umfasst die Precursoren, die ein modifiziertes Netzwerk aus nicht reaktiven organischen Funktionalitäten erzeugen und Typ IV die, die ein organisches Polymernetzwerk durch cross-linking-Reaktionen formen (Abb. 5).



Abb. 3: Zweistufiges Syntheschema von ORMOCEREN. Zunächst bildet sich in der Kondensationsreaktion das Harz aus, welches als Edukt in der Polymerisation zum gewünschten Polymer reagiert.

Hydrolyse:



Kondensation:

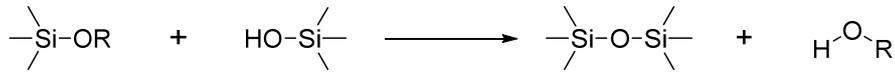


Abb. 4: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen im ersten Syntheseschritt der ORMOCERE.

Neben den eingesetzten Precursoren ist die Reaktionsgeschwindigkeit, der Reaktionsablauf sowie die Struktur der entstehenden Polysiloxane abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. So können pH-Wert und Temperatur während der Reaktion ebenso Einfluss auf die Kondensation bzw. Hydrolyse haben wie die Art des Lösungsmittels.⁴² Die Hydrolysegeschwindigkeit wird von sterischen Faktoren der Precursoren beeinflusst: Mit zunehmender Länge oder Verzweigung der Silicium-Sauerstoff-Kette sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Auswirkung kann über die induktiven Effekte der Substituenten des Siliciums begründet werden. Durch stabilisierende bzw. destabilisierende Wirkung der Substituenten kann die Elektronendichte an dem Silicium-Atom variieren, wodurch ein Übergangszustand begünstigt oder erschwert werden kann. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit einer wachsenden Silicium-Sauerstoff Kette steigt mit der Elektronendichte am Silicium-Atom in folgender Reihenfolge an:

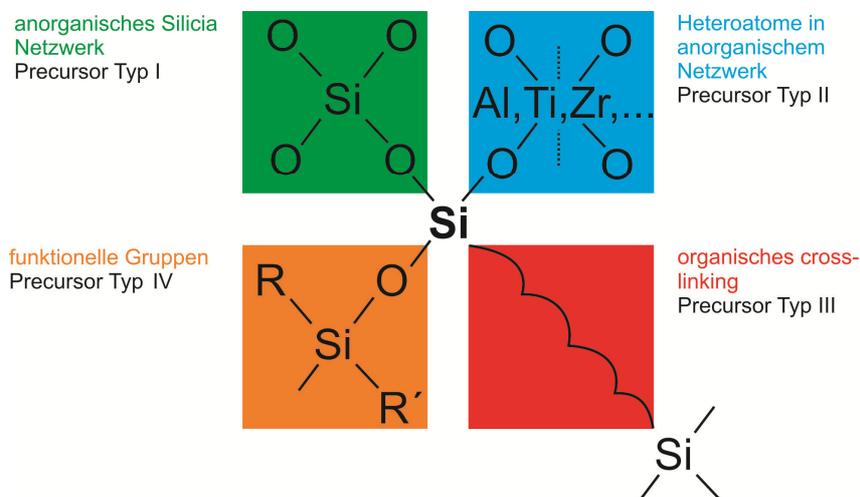


Abb. 5: Strukturelle Eigenschaften von ORMOCEREN basierend auf den vier verschiedenen Precursoren Typen (angepasst nach³⁹).

Die Reaktionsmechanismen der säure- oder basenkatalysierten Hydrolyse unterscheiden sich durch unterschiedliche Geschwindigkeiten der Teilreaktionen. Bei einem pH-Wert kleiner als fünf läuft die Hydrolyse bevorzugt ab und es entstehen überwiegend Oligomere mit reaktiven SiOH-Gruppen, während bei einem pH-Wert über fünf die Kondensation die begünstigte Reaktion ist und dementsprechend die Hydrolyse als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gilt.⁴² Die Strukturen der Oligomere variieren von kettenähnlichen Netzwerken bei sauren Reaktionsbedingungen, da die Reaktion an endständigen Silicium-Atomen bevorzugt abläuft, bis zu stark verzweigten Netzwerken bei basischen Reaktionsbedingungen. Hierbei findet die Kondensation bevorzugt an zentralen Silicium-Atomen mit zwei oder drei Silicium-Sauerstoff-Bindungen statt (Abb. 6).

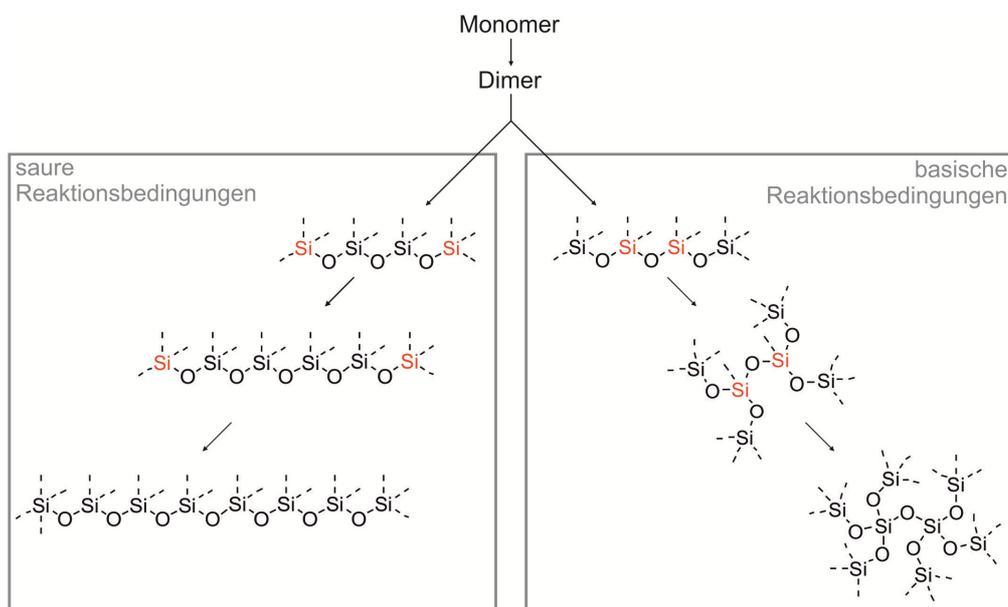


Abb. 6: Struktur der Oligomere, die bevorzugt bei sauren oder basischen Reaktionsbedingungen während der Kondensation gebildet werden.

Das Lösungsmittel ist besonders zu Beginn der Reaktion für die Homogenität der Reaktionsmischung verantwortlich. Unter anderem können durch die Polarität und die Viskosität des Lösungsmittels die Reaktionsgeschwindigkeit und die Struktur des Harzes beeinflusst werden. Bei der Verwendung polarer oder teilweise polarer Lösungsmittel werden bevorzugt polare Silicium-Spezies gebildet, die Hydroxidgruppen aufweisen, während bei unpolaren Lösungsmitteln vor allem Strukturen mit Alkoxygruppen oder unvollständig hydrolysierten Systemen begünstigt entstehen.⁴² Die Synthese der ORMOCERE erfolgt vermutlich bei basischen Bedingungen, weshalb die Bildung größerer Oligomerstrukturen erwartet wird.⁴³ Typischerweise haben die Kondensationsprodukte Größen zwischen einem und zehn Nanometer.^{12,44}

Der zweite Schritt der Synthese, die Polymerisation (Abb. 7), ist auch als Vernetzungsreaktion oder dem "organischen cross-linking" der Kondensationsprodukte bekannt. Sie wird durch thermische Einwirkung, nach Zugabe eines Photoinitiators, durch Bestrahlung mit UV-Licht oder als Zweiphotonenpolymerisation initiiert.^{39,41}

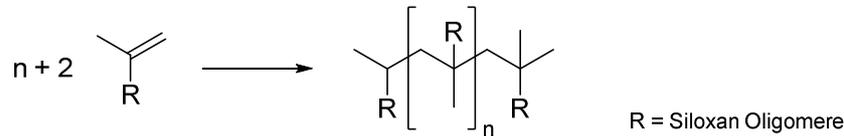


Abb. 7: Schema der Polymerisation.

Die Methode der Zweiphotonenpolymerisation liefert eine große Vielfalt an möglichen Strukturen, die in der Forschung von großem Interesse sind.^{8,9,45} Zur Initiierung der Polymerisation wird das Material mit einem Laser bestrahlt. Genügt die Energie eines Photons mit der Wellenlänge des Lasers jedoch nicht um den Photoinitiator zu spalten, wird die Polymerisation nur im Fokus des Lasers ausgelöst. Auf diese Weise kann das Material direkt strukturiert werden.^{6,7,11,46} Diese Methode wird auch als Schreibvorgang bezeichnet, da die Materialien direkt strukturiert werden und dadurch sehr kleine dreidimensionale Strukturen entstehen können. Die Polymerisation durch Bestrahlung mit UV-Licht wird beispielsweise bei Materialien für die dentale Restauration genutzt. Nachdem das Harz in die Kavität im Zahn gefüllt wurde, wird die Polymerisation, die in diesem Fall den Aushärtungsschritt des Materials beschreibt, durch die Bestrahlung mit einer UV-Lampe angeregt.⁴¹

3.2.2 Anwendungsbereiche von ORMOCEREN

Bedingt durch die große Anzahl an möglichen Precursoren sind die Eigenschaften der ORMOCERE sehr vielfältig. Mögliche Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Verwendung von ORMOCEREN als Wellenleiter-Material, in der Zahnmedizin oder in Beschichtungen.^{8,47-49} Der häufigste Einsatz der Beschichtungen ist als Kratz- und Rostschutz von Oberflächen oder als Beschichtungen mit antistatischem Verhalten.^{50,51} Sie schützen verschiedene Oberflächen wie Glas, Plastik, Keramik oder Metall vor chemischen und mechanischen Belastungen.^{48,49,51-53} Der Abrasionswiderstand solcher Beschichtung kann erhöht werden, wenn hoch fluorierte Silane während der Synthese hinzugefügt werden.⁵⁴ Zusätzlich können die Beschichtungen antistatische Wirkungen aufweisen, wenn Precursoren genutzt werden, die polare oder ionische Gruppen haben.⁵⁴ Diese reduzieren die elektrostatische Ladung auf der Oberfläche, wodurch Partikel schwächer an der Oberfläche adsorbieren können. Antikorrosionsbeschichtungen basierend auf ORMOCEREN zeigen ausgezeichnete Adhäsionseigenschaften und demnach

eine verbesserte Haltbarkeit.^{5,55} Die Verwendung von Precursoren mit langen Alkylketten führen zu Beschichtungen mit hydrophoben Eigenschaften, während Precursoren mit fluorierten Alkylketten Beschichtungen mit oleophoben Eigenschaften erzeugen.

Eine der vielversprechendsten und erfolgreichsten Anwendungen von ORMOCEREN sind ORMOCER-Materialien für die dentale Restauration.^{39,56} Durch die oligomere Struktur der Harze erzeugt die Polymerisation lösungsmittelfreie Biomaterialien mit einem geringen Monomergehalt sowie einer besseren Biokompatibilität.^{57,58} ORMOCERE, die in der restaurativen Zahnmedizin verwendet werden, können so angepasst werden, dass nur eine geringe Volumenschrumpfung während der Polymerisation auftritt.⁵⁹ Auf diese Weise kann die entstehende Lücke zwischen der eigentlichen Zahnhartsubstanz und dem Füllungsmaterial verhältnismäßig klein gehalten und das Risiko auf Sekundärkaries verringert werden.³⁹ Die Farbe der ORMOCER-Systeme kann ebenfalls an die des natürlichen Zahns angepasst werden und ist somit ein sehr ästhetisches Füllungsmaterial. Solche ORMOCERE finden bereits Anwendung auf dem Markt der dentalen Restaurationsmaterialien in den Produkten Definite² und Admira³ der Firmen Degussa und Voco, weswegen die genaue Monomierzusammensetzung sowie deren Massenverhältnisse nicht öffentlich zugänglich sind. Allgemein kann jedoch davon ausgegangen werden, dass Materialien verwendet werden, die Reaktionen zeigen wie die in Abb. 8 dargestellten. Die Produkte aus der Reaktion von 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES) und Glycerindimethacrylat (GDMA) oder Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und 3-[3-[diethoxy(methyl)silyl]propyl]oxolan-2,5-dion (DEMSPOD) weisen beide Reaktionsprodukte mit mindestens einer Doppelbindung auf, durch die in der Polymerisation ein dreidimensionales Netzwerk ausgebildet werden kann. Allerdings sind beide hoch viskos, weshalb ein Einsatz von Verdünnungsmitteln nötig ist, um eine gute Handhabbarkeit zu gewährleisten.²¹

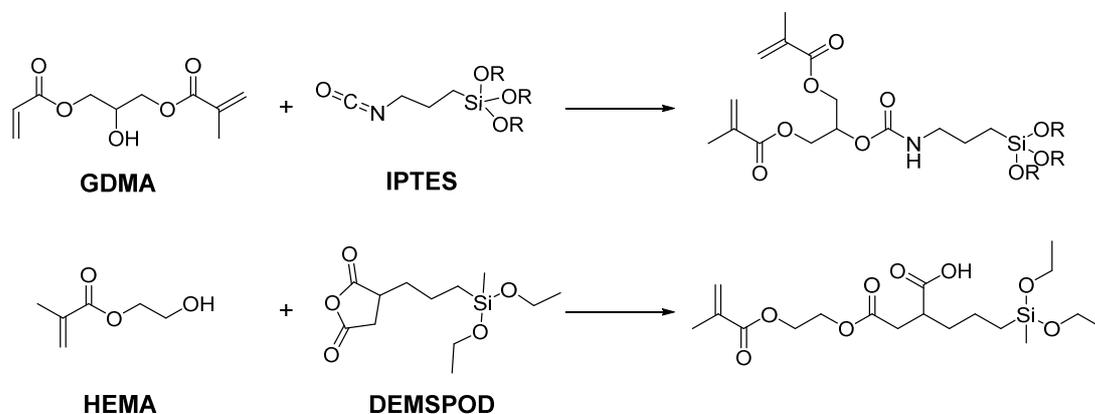


Abb. 8: Mögliche Reaktionen zur Erzeugung von ORMOCER-Materialien für dentale Komposite.

² Definite®. In dieser Arbeit wird auf eine weitere Verwendung des ®-Symbols verzichtet.

³ Admira®. In dieser Arbeit wird auf eine weitere Verwendung des ®-Symbols verzichtet.

Eine weitere moderne Anwendung der ORMOCERe ist die Verwendung der Materialien in optischen Wellenleitern, die in der Telekommunikation genutzt werden.⁸⁻¹⁵ Der besondere Vorteil sind ihre gut definierten und über einen relativ großen Bereich einstellbaren optischen Eigenschaften. Damit können sehr kleine Lichtwellenleiter realisiert und in Leiterplatten integriert werden.⁶⁰ Dieser Fortschritt ist besonders im Hinblick auf die Miniaturisierung der Bauteile bei gleichzeitig steigender Leistungsstärke von großer Bedeutung, beispielsweise in Smartphones. Kommerziell erhältliche ORMOCER-Materialien in diesem Bereich tragen die Namen ORMOCORE⁴, ORMOCAD⁵ und ORMOCOMP⁶. ORMOCORE ist als Material für Wellenleiterkerne entwickelt worden, ORMOCAD als Wellenleiterhülle und ORMOCOMP für den Gebrauch als optische Kopplungselemente.⁶¹ Während ORMOCORE aus den beiden Monomeren Diphenylsilandiol (DPD) und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) besteht, ist in ORMOCAD zusätzlich zu den beiden Monomeren (3,3,3-trifluorpropyl)trimethoxysilan (TFPTMS), enthalten (Abb. 9).

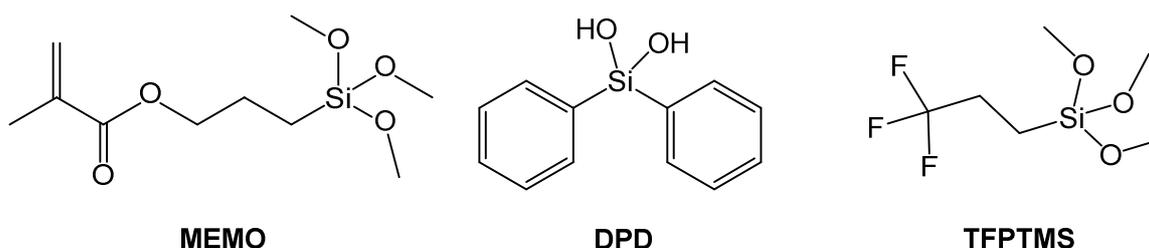


Abb. 9: Eingesetzte Precursoren zur Synthese des sogenannten ORMOCER-Systems ORMOCAD[®].

3.3 Dentale Komposite auf der Basis von Dimethacrylaten

Die Entdeckung der heutigen dentalen Kompositmaterialien, die auf den Dimethacrylaten basieren, reicht zurück bis zum Jahr 1843 als Redtenbacher die Acrylsäure entdeckte. Um 1900 wurde die Methacrylsäure und einige ihrer Ester synthetisiert und polymerisiert. Das unlösliche Polymer konnte bei Raumtemperatur mit nur geringer Volumenschumpfung ausgehärtet werden und zeigte eine gute Haftfähigkeit auf fast allen Oberflächen.^{62,63} Diese Eigenschaften sind gute Voraussetzungen zur Verwendung des Materials in der dentalen Restauration.

Ein Komposit ist ein Material, das nach Definition aus zwei oder mehr Komponenten besteht. Die dentalen Komposite bestehen aus einer organischen Polymermatrix, in die anorganische Füllstoffpartikel eingelagert werden.^{19,27} Die anorganischen

⁴ ORMOCORE[®]. In dieser Arbeit wird auf eine weitere Verwendung des ®-Symbols verzichtet.

⁵ ORMOCAD[®]. In dieser Arbeit wird auf eine weitere Verwendung des ®-Symbols verzichtet.

⁶ ORMOCOMP[®]. In dieser Arbeit wird auf eine weitere Verwendung des ®-Symbols verzichtet.

Füllstoffpartikel setzen sich aus einer Mischung verschiedener Füllstoffe zusammen, die sich hinsichtlich ihrer Größe unterscheiden. Der Vorteil solcher Materialien liegt darin, dass sich die kleineren Partikel, die sogenannten Nanofüllstoffe, in die Zwischenräume der großen Mikropartikel setzen können (Abb. 10). Es entsteht eine dichtere Anordnung der Komponenten des Materials, die positive Auswirkungen auf die mechanische Eigenschaften der Komposite hat.⁶⁴ Neben den Kompositen und ORMOCERen werden derzeit für die direkte, ästhetisch restaurative Zahnheilkunde die Kompomere, die Hybrid-Ionomere sowie die Glasionomere verwendet. Sie haben neben einer hervorragenden Ästhetik unterschiedliche Vor- und Nachteile in den notwendigen Eigenschaften wie die Handhabbarkeit, die Fluoridfreisetzung oder die Abnutzungsresistenz. Während die Fluoridfreisetzung bei den Glasionomeren am höchsten ist, weshalb diese sehr gut für Patienten mit hohem Kariesrisiko geeignet sind, sinkt die Freisetzung bei den Hybrid-Ionomeren, den Kompomeren sowie den Kompositen in der aufgeführten Reihenfolge. Allerdings sind die Komposite die abnutzungsresistentesten Materialien und diese Eigenschaft verhält sich genau entgegengesetzt zu der Fluoridfreisetzung, sodass bereits die Hybrid-Ionomere nicht mehr im Seitenzahnbereich eingesetzt werden.^{19,62} Die Handhabung der Materialien ist vergleichbar und erfolgt als Auftragen einer pastenartigen Konsistenz direkt in eine Kavitätenpräparation.¹⁹ Insgesamt lässt sich erkennen, dass der Einsatz der Materialien abhängig von der Art der benötigten Restauration ist, jedoch allgemein der Bedarf an verbesserten, ästhetisch restaurativen Materialien für einen längerfristigen und vielseitigeren Einsatz hoch ist.

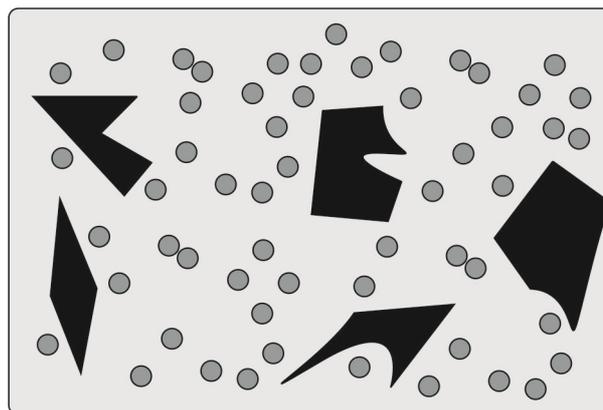


Abb. 10: Schematische Darstellung der Zusammensetzung von dentalen Kompositmaterialien. Hellgrau: organische Matrix; dunkelgrau: Nanofüllstoffe; schwarz: Mikropartikelle.

Die Nutzung dentaler Komposite als Restaurationsmaterial ist zu empfehlen, wenn es nur geringe okklusale Belastungen, also wenig Kaubelastung, gibt und die Ästhetik des Zahns von Bedeutung ist. Darunter fallen Defekte der Klasse I sowie III bis V.¹⁹ Bisher sind Komposite mechanisch nicht so stabil wie die viel genutzten Amalgamfüllungen, weshalb

ein sicherer Einsatz der Komposite im Seitenzahnbereich, also bei Zähnen mit hoher Kaubelastung, an Stelle von Amalgam bislang nicht gewährleistet werden konnte.^{19,65} Der bedeutendste Nachteil einer Füllung aus Amalgam sind die gesundheitlichen Bedenken für den Patienten. Amalgam ist eine Legierung aus den Metallen Kupfer, Quecksilber, Silber, Zink und Zinn⁶⁶ und hat sowohl im elementaren als auch im ionischen Zustand toxische Eigenschaften.¹⁷ Quecksilber kann im Körper akkumuliert werden und nervenschädigend wirken. Dentale Komposite hingegen können toxische Substanzen nur in einem sehr geringen Maße während der Einbringung des Materials in den Zahn freisetzen.⁶⁷ Anschließend verbleiben nicht reagierte Monomere nahezu komplett im inerten Komposit. Insgesamt ist die Konzentration der freigesetzten Monomere so gering, dass sich bei einer richtigen Verarbeitung nahezu keine toxischen Reaktionen ergeben.⁶⁸ Ein weiterer Vorteil der Komposite gegenüber der Amalgamfüllung liegt in der reduzierten Abtragung von gesunder Zahnhartsubstanz zur Fixierung der Füllung (Abb. 11). Das Amalgam haftet nicht am Dentin und Zahnschmelz, sodass häufig gesunde Zahnhartsubstanz entfernt werden muss, da die Fixierung mechanisch in einem Unterschnitt der Kavität erfolgt.^{17,19} Vor dem Einfüllen des Komposits wird zunächst lediglich die Zahnhartsubstanz mit Phosphorsäure angeätzt, anschließend haftet das Komposit über ein Adhäsivsystem durch mikromechanische Retention.

Da es sich bei Amalgam um eine Metall-Legierung handelt, kann es durch die thermische Leitfähigkeit zu Temperaturempfindlichkeit kommen, weshalb eine Unterfütterung der Füllung notwendig ist.^{19,69} Bei den Kompositmaterialien zeigen die Wärmeleitfähigkeit sowie der thermische Ausdehnungskoeffizient ähnliche Werte wie die der Zahnhartsubstanz.^{19,69}

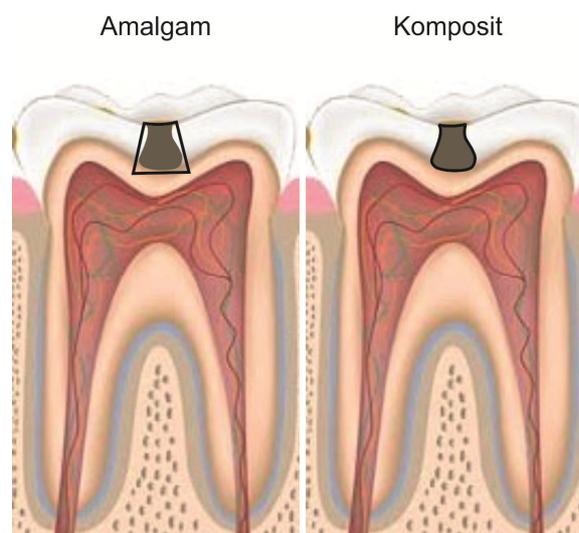


Abb. 11: Vergleich der Kavitäten einer Amalgam- und einer Komposit-Füllung (angepasst nach ⁷⁰).

Der größte Nachteil der dentalen Komposite im Vergleich zum Amalgam besteht in der vergleichsweise kurzen Lebensdauer. Amalgamfüllungen können im Seitenzahnbereich durchschnittlich 15 Jahre in der Kavität verbleiben, während Komposite meist nur eine Lebensdauer von fünf Jahren haben.¹⁸ Die mechanischen Eigenschaften der Komposite müssen dahingehend verändert werden, dass die Materialabrasion minimiert wird, wodurch dem Patienten ein häufiger Füllungsaustausch erspart bleibt und ein gesteigertes Wohlbefinden erreicht wird.

Zusammenfassend können die Anforderungen an dentale Zahnkomposite in drei Kategorien eingeteilt werden:^{19,21,27,71}

- Biokompatibilität (von der Lagerung bis zum fertigen Präparat im Mund)
 - keine giftigen Initiatoren, Monomere ohne giftige Inhibitoren
 - geringe Freisetzung von Stoffen aus der Matrix (z.B. Monomerreste)
 - keine toxischen Substanzen
- einfache Handhabung
 - Lagerstabilität der Monomere
 - rasche Aushärtung, photochemische Initiierung möglich
 - Verarbeitbarkeit, Einstellen der Viskosität
- physikochemische Eigenschaften
 - chemisch inert
 - Langzeitstabilität auch über Jahre
 - exzellente mechanische Stabilität während der gesamten Lebensdauer (Härte, Steifigkeit, Festigkeit, Abrasion)
 - thermische Stabilität, beispielsweise beim Genuss kalter und warmer Speisen
 - geringe thermische Expansion
 - geringe Wasseraufnahme (Quellung)
 - geringe Volumenschrumpfung während der Polymerisation

3.3.1 Polymermatrix

Um 1960 wurde von Bowen das Dimethacrylat 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propan (Bis-GMA) entwickelt, wodurch der erste Schritt einer Polymermatrix für dentale Komposite basierend auf dem Monomer Bis-GMA getan war (Abb. 12).^{19,23,26} Aufgrund des hohen Molekulargewichts sowie der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxyl-Gruppen liegt Bis-GMA als Monomer als hochviskose Flüssigkeit vor. Zur besseren Handhabung muss das Material eine niedrigere Viskosität aufweisen, weshalb niedermolekulare Dimethylmethacrylate als Monomere hinzugefügt werden. Häufig wird als Verdünnungsmittel Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) verwendet, welches zusätzlich zu der geringeren Viskosität gute

Copolymerisationseigenschaften aufweist (Abb. 12). Der Nachteil bei einem Einsatz von TEGDMA ist jedoch die erhöhte Polymerisationsschrumpfung durch die geringere Viskosität im Vergleich zu reinem Bis-GMA. Bis-GMA vermindert insbesondere durch die Größe sowie den starren Kern der Monomere die Volumenschrumpfung während der Polymerisation. Die Entstehung sowie die Folgen der Volumenschrumpfung werden in Kapitel 3.4.2 näher erläutert. Allgemein sind Dimethacrylate aufgrund ihrer zwei Doppelbindungen in der Lage ein dreidimensionales Netzwerk auszubilden, wodurch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden können. Um einen bestmöglichen Kompromiss zwischen den physikochemischen sowie den mechanischen Eigenschaften und der Handhabbarkeit des Kompositmaterials zu erreichen, liegt heutzutage eine typische Zusammensetzung bei ungefähr 70 wt% Bis-GMA und 30 wt% TEGDMA als Polymermatrix.^{19,23-26}

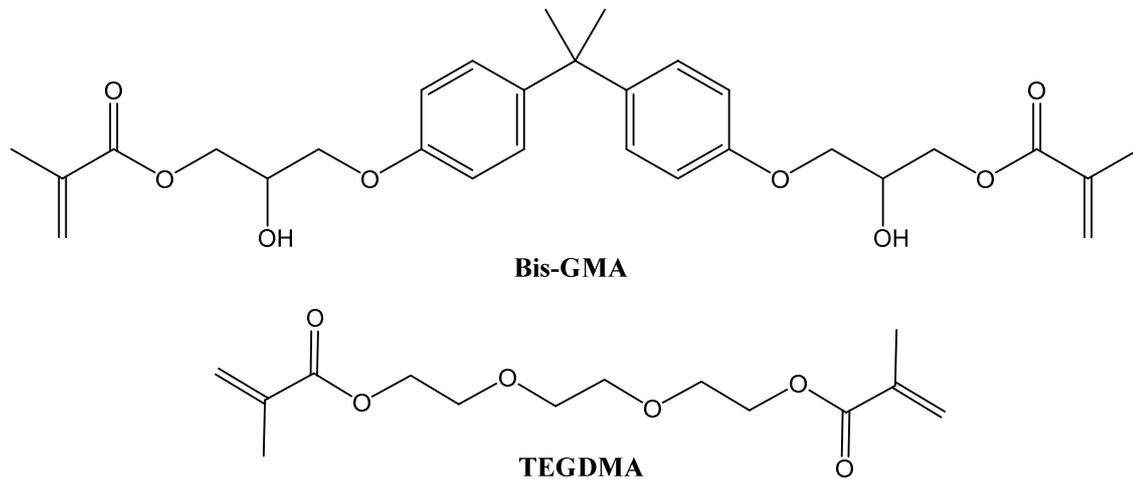


Abb. 12: Monomere der organischen Matrix dimethacrylatbasierter Kompositmaterialien.

Die Aushärtung bzw. Polymerisation der Komposite erfolgt über eine photoinduzierte radikalische Polymerisation der organischen Matrix, in der zwischen den Kohlenstoff-Doppelbindungen der Methacrylat-Gruppen eine radikalische Additionsreaktion stattfindet, dessen Mechanismus in Abb. 13 dargestellt ist.^{72,73}

Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wird der Monomermischung ein Initiator-System bestehend aus Campherchinon (CQ) und einem tertiären Amin, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (EDMAB), hinzugegeben. Durch Bestrahlung mit Licht im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 500 nm wird CQ in einen Triplett-Zustand angeregt, wodurch ein Radikal-Protonen-Transfer zwischen der aktivierten Carbonyl-Funktion sowie dem Protonendonator EDMAB erzeugt wird. Anschließend kann durch das entstandene α -Aminoalkylradikal die radikalische Additionsreaktion initiiert werden.

gibt es Literaturstudien über die physikochemischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Zusammensetzungen an Bis-GMA, UDMA und TEGDMA.⁷⁶⁻⁷⁹ Dabei konnte unter anderem gezeigt werden, dass der höchste Elastizitätsmodul bei einem Gemisch aus gleichen Anteilen Bis-GMA und TEGDMA erreicht wird.⁷⁷ Da bisher kein Universalkomposit entwickelt werden konnte, wird auch weiterhin der Einsatz von UDMA als mögliche Komponente der Polymermatrix geprüft.^{80,81}

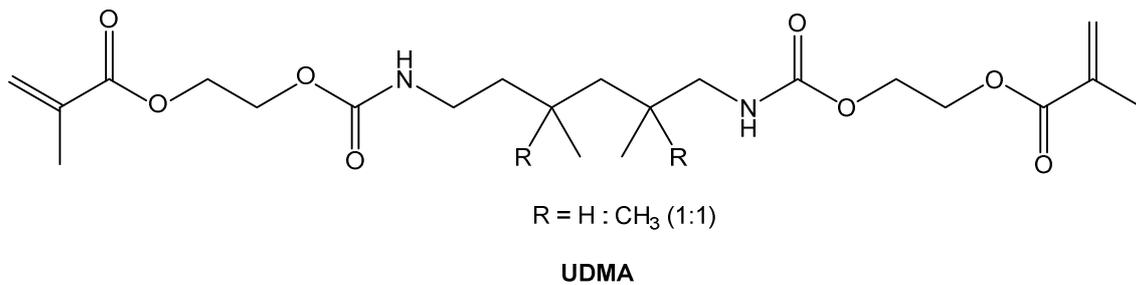


Abb. 15: UDMA als mögliches Monomer der dimethacrylatbasierten Komposite.

3.3.2 Füllstoffe

Zur Verbesserung der mechanischen und optischen Eigenschaften der Kompositmaterialien werden der Polymermatrix anorganische Füllstoffe hinzugefügt. Silicapartikel, die je nach durchschnittlicher Größe in Mikropartikel (0,1-100 µm) und Nanopartikel (kleiner als 100 nm) unterschieden werden sowie Pigmente wie Eisenoxid, die eine ästhetische Anpassung der Komposite an die natürliche Zahnfarbe erzeugen.^{17,26,27}

Die Größe der eingesetzten Mikropartikel in den dentalen Kompositen beträgt bis zu 30 µm, aufgrund ästhetischer Gründe und einer besseren Polierbarkeit der ausgehärteten Komposite werden jedoch Partikel im Bereich von 0,2 und 5,0 µm bevorzugt eingesetzt.²⁷ Allgemein werden Füllstoffe verwendet, die eine gute Biokompatibilität und eine chemische Beständigkeit aufweisen, weshalb sich besonders Gläser oder Keramiken für den Einsatz als Füllstoffe eignen.²⁵ Der Einsatz von Mikropartikeln ist erforderlich, um eine ästhetische Opazität der Zahnkomposite zu erzeugen. Hierfür wird eine Mischung aus Quarz, Keramiken sowie Barium- und Strontium- Gläsern eingesetzt, die durch Vermahlung größerer Partikel entstehen. Zusätzlich ist der Einsatz von Zinkoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Ytterbiumfluorid als Mikropartikel möglich.²⁷ Barium-, Strontium- und Ytterbium-Verbindungen sind röntgenopak, wodurch Kompositdefekte mittels Röntgenaufnahmen erkannt werden können.²⁵ Die Radioopazität steigt dabei proportional zum Volumenanteil des Füllers an.¹⁹

Durch den Einsatz von Nanofüllstoffen können Festigkeit, Härte und Steifigkeit optimiert und eine Reduzierung der Polymerisationsschrumpfung erreicht werden. Nanopartikel

bestehen aus reinem amorphem Siliciumdioxid und werden durch Flammenpyrolyse von SiCl_4 oder in Sol-Gel-Verfahren hergestellt. In konventionellen Produkten weisen sie eine sphärische Form und eine mittlere Größe im Bereich von 5-40 nm auf.^{26,27,29}

Der Anteil der Mikropartikel liegt je nach Anwendung der dentalen Kompositmaterialien zwischen 85 und 90 wt% der Füllkörper und entsprechend variiert der Anteil der Nanopartikel zwischen 15 und 10 wt%. Der Gesamtfüllstoffgehalt des Materials liegt im Bereich von 85 wt%.²⁶

3.3.2.1 Komposite mit isotrop und anisotrop geformten Nanopartikeln

Bisher sind Nanofüllstoffe in dentalen Kompositmaterialien meist sphärisch, also isotrop, geformte Partikel. Der Einsatz von anisotrop geformten Nanofüllstoffen kann jedoch positive Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien haben.^{18,82-85} Hierfür wurden natürlich vorkommende Attapulgit-Fasern verwendet, ein Aluminium-Magnesium-Schichtsilikat mit der Summenformel $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Fasern hatten im Mittel einen Durchmesser von 10-25 nm und eine Länge von 0,1-3,0 μm . Bei niedrigem Füllstoffgehalt konnte gezeigt werden, dass eine Rissbildung bei der Verwendung anisotrop geformter Nanopartikel durch überbrückende Effekte reduziert wird. Die Partikel bleiben zwischen der Rissfläche intakt und können somit ein Fortschreiten der Rissbildung unterbinden (Abb. 16).^{18,82,86} Der Einsatz der Attapulgit-Fasern in dentalen Kompositmaterialien ist jedoch aus medizinischer Sicht problematisch, da diese nicht biokompatibel sind. Sie sind lungengängig und zeigen ein ähnliches kanzerogenes Verhalten wie Asbest-Fasern.⁸⁷⁻⁸⁹ Anisotrop geformte Glasfasern zeigen als Ersatzmaterial gute Ergebnisse bei der Messung mechanischer Eigenschaften, da sie eine ähnliche Struktur haben.^{83,84}

Durch die Größe der verwendeten Partikel mit einer Länge von 25 μm und einem Durchmesser von 5-10 μm liegen diese jedoch im Bereich der Mikropartikel und sind daher nicht relevant für die Untersuchung der Nanopartikel. Allerdings konnte auch in dieser Arbeit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gezeigt werden.^{84,85}

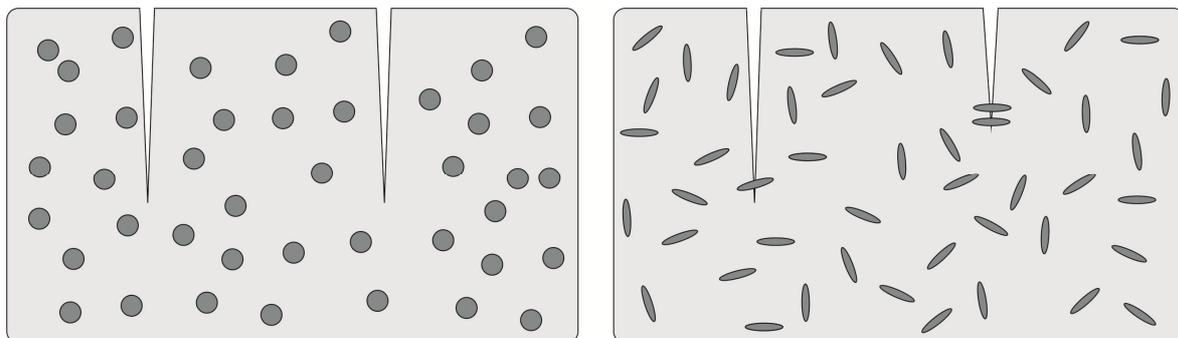


Abb. 16: Schematische Darstellung der Rissbildung bei sphärischen (links) und nicht sphärischen (rechts) Partikeln. Nicht sphärische Partikel reduzieren ein Fortschreiten der Rissbildung durch überbrückende Effekte.

Eine Alternative zu den beschriebenen Attapulgit-Fasern sind synthetisch erzeugte, anisotrop geformte Nanofüllstoffe. Sie können wie die bisher verwendeten sphärischen Nanofüllstoffe im Sol-Gel-Prozess synthetisiert werden. Hierbei sollte jedoch vorerst geprüft werden, welche Morphologie der anisotrop geformten Partikel die optimalen physikochemischen und mechanischen Eigenschaften bietet.

3.3.2.2 Funktionalisierung von Nanofüllstoffen

Unabhängig von der Morphologie weisen die Oberflächen der Partikel eine hohe Dichte hydrophiler Silanol-Gruppen auf, wodurch repulsive Wechselwirkungen mit der hydrophoben Polymermatrix entstehen. Durch mögliche Agglomeratbildungen der Partikel kann es zu einer negativen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der Komposite kommen.⁹⁰ Eine Funktionalisierung der Partikel mit einem hydrophoben Organosilan kann durch die attraktiven Wechselwirkungen mit der Matrix für eine bessere Dispergierbarkeit der Partikel in der Matrix sorgen. Mögliche Organosilane sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) und Octyltrimethoxysilan (OTMS) (Abb. 17).^{64,91-93}

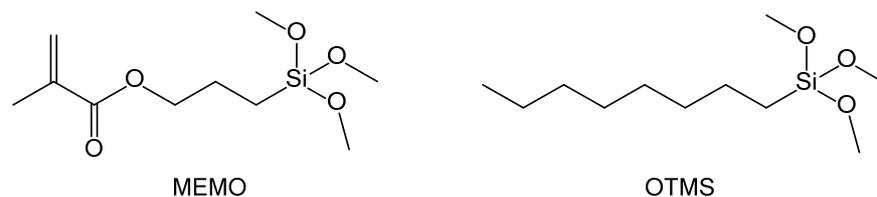


Abb. 17: Mögliche Moleküle zur Funktionalisierung der Nanofüllstoffe.

Durch die Funktionalisierung des hydrophilen Partikels erhält er ähnliche hydrophobe Eigenschaften wie die Dimethacrylate der Harzmatrix. Bei einer Funktionalisierung mit dem Methacrylat MEMO kann die Doppelbindung des Organosilans sogar an der Polymerisationsreaktion teilnehmen und es kann eine kovalente Bindung ausgebildet werden, wodurch eine stärkere Verbindung zwischen der organischen Harzmatrix und dem Nanofüllstoff erzeugt wird.⁹⁴ Die Anbindung der Methacrylatgruppe an den Partikel unter Abgabe von Methanol ist schematisch in Abb. 18 dargestellt.

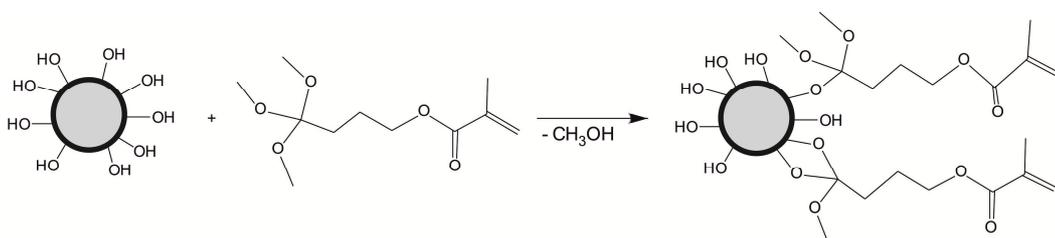


Abb. 18: Schema zur Funktionalisierung eines Partikels.

Insgesamt wird durch eine Funktionalisierung der hydrophilen Nanofüllstoffe eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Belastungsübertragung erreicht.^{90,95} Es muss jedoch beachtet werden, dass sich durch eine Funktionalisierung die Hydrolyse-Beständigkeit, das Quellungsverhalten und das Absorptionsverhalten gegenüber Wasser verschlechtern können.⁹² Durch die Verwendung von Mischungen verschiedener Organosilane zur Funktionalisierung können die jeweiligen nachteiligen Stoffeigenschaften vermindert werden, beispielsweise sorgt bei einer Mischung aus MEMO und OTMS das MEMO für eine gute Anbindung an die organische Harzmatrix und das OTMS für eine verbesserte Hydrolyse-Beständigkeit.⁹² Allgemein steigt die Dichte der Funktionalisierung im Bereich von 0,55 bis 5 Funktionalisierungen pro Quadratnanometer bei Silicapartikel an.^{96,97}

3.4 Mechanische Eigenschaften dentaler Komposite

Neben den optischen Anforderungen bestehen hohe Ansprüche an die mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien, damit sich diese auch bei Benutzung möglichst geringfügig von der umgebenden Zahnhartsubstanz bzw. den umgebenden Zähnen abhebt. Dieser Anspruch ist nötig, da Zähne allgemein einer Vielzahl unterschiedlicher Wirkungen ausgesetzt sind. Neben einem wechselnden pH-Wert und variierender Temperatur können sich Speisen und Getränke in Zusammensetzung und Konsistenz unterscheiden, wodurch verschiedene Einflüsse auf die Zähne entstehen. Außerdem finden starke mechanische Belastungen beim Kauen oder durch Zahnpflege statt. Zusätzlich entstehen bei der Zahnpflege durch unterschiedliche Zahnpastabestandteile chemische Einflüsse auf die Zähne, die ebenso bei der Einnahme von Medikamenten hervorgerufen werden können.⁹⁸ Aus den gesamten Einflüssen resultieren physikochemische und mechanische Anforderungen an die Zähne, die ebenso von den restaurativen Zahnmaterialien erfüllt werden müssen. Der Einfluss der Eigenschaften der Kompositmaterialien sowohl untereinander als auch auf die Beschaffenheit der Komposite soll an Hand der folgenden vier Beispiele, dem Doppelbindungsumsatz, der Viskosität, der Dispersion von Füllstoffen in der organischen Matrix sowie der Polymerisationsschrumpfung, in Abb. 19 dargestellt werden.^{21,99,100} Ein direkter Zusammenhang ist zwischen der Polymerisationsschrumpfung und dem Doppelbindungsumsatz zu beobachten: Die unpolymersierten Monomere in der Harzmatrix sind sehr beweglich, wodurch häufig ein hoher Doppelbindungsumsatz erreicht werden kann. Dies führt jedoch zu einer entsprechend hohen Polymerisationsschrumpfung und einem hohen Polymerisationsstress bis hin zu der beschriebenen Rissbildung im Material.¹⁰¹ Die Polymerisationsschrumpfung kann verringert werden, wenn anorganische Füllstoffe der Matrix zugefügt werden, die während der Polymerisation keine Volumenänderung zeigen.

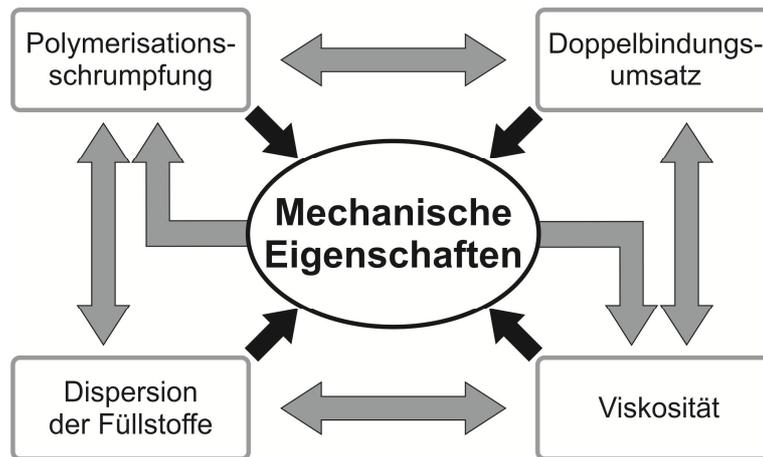


Abb. 19: Abhängigkeitsgeflecht der Eigenschaften dentaler Kompositmaterialien (angepasst nach ¹⁰²).

Allerdings wird mit der Anwesenheit der Füllstoffe die Viskosität verändert und daraus resultierend auch die Dispergierbarkeit der Füllstoffe in der Matrix beeinflusst.^{21,99,100} Eine niedrige Viskosität zeigt positive Auswirkungen auf die Dispersion der Füllstoffpartikel. Wiederum darf die Viskosität des Materials nicht zu gering sein, sodass sich das Material noch gut verarbeiten lässt. Durch einen hohen Füllstoffanteil und einer damit einhergehenden höheren Viskosität wird die Beweglichkeit der Monomere in der Harzmatrix geringer, weshalb es zu einem niedrigeren Doppelbindungsumsatz und zu einer schwächeren Dispersion der Partikel kommt. Zwischen den vielen Einwirkungen auf das Kompositmaterial muss ein Kompromiss gefunden werden, um die unterschiedlichen Anforderungen an die dentalen Komposite möglichst gut zu erfüllen. Im Rahmen dieser Arbeit sind der Doppelbindungsumsatz, die Polymerisationsschrumpfung sowie das Spannungs-Dehnungs-Verhalten und der Elastizitätsmodul von Bedeutung und daher werden diese im Folgenden näher erläutert.

3.4.1 Doppelbindungsumsatz

Während der photoinduzierten Polymerisationsreaktion werden die Kohlenstoff-Doppelbindungen der Monomere aufgebrochen und durch Einfachbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Der Umsatz U der in der Polymerisation verbrauchten Doppelbindungen ist ein Maß für den Vernetzungsgrad der entstandenen Polymermatrix. Er kann bei vollständigem Umsatz maximal 100 % erreichen und würde damit entsprechend den Wert 1 in Gl. (1) annehmen.

$$U = \frac{n_{\text{C=C,Harz}} - n_{\text{C=C,Polymer}}}{n_{\text{C=C,Harz}}} \quad \begin{array}{ll} U & \text{Doppelbindungsumsatz} \\ n_{\text{C=C,Harz}} & \text{Anzahl der Doppelbindungen im Harz} \\ n_{\text{C=C,Polymer}} & \text{Anzahl der Doppelbindungen im Polymer} \end{array} \quad (1)$$

Ein typischer Doppelbindungsumsatz bei methacrylatbasierten dentalen Kompositen liegt abhängig vom Füllstoffgehalt zwischen 50 und 80 %.^{103,104} In vorherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften von Kompositen,^{72,77,105-108} die Freisetzung unverbrauchter Monomere^{109,110} sowie die Polymerisationsschrumpfung⁷⁶ mit dem Doppelbindungsumsatz verknüpft sind.

Eine experimentelle Methode, um den Doppelbindungsumsatz in der Polymermatrix zu bestimmen, ist die Infrarot-Spektroskopie. Hierbei lassen sich die Deformations- und Valenzschwingungen der Doppelbindungen quantitativ auswerten, wodurch ein Rückschluss auf den Doppelbindungsumsatz im Komposit möglich ist.^{11,14} Basierend auf Gl. (2) werden zur Berechnung des experimentellen Umsatzes die Absorptionsmaxima der unpolymerisierten Probe A_{Harz} und der polymerisierten Probe A_{Polymer} in Beziehung gesetzt.

$$U = \frac{A_{\text{Harz}} - A_{\text{Polymer}}}{A_{\text{Harz}}} \quad \begin{array}{ll} U & \text{Doppelbindungsumsatz} \\ A_{\text{Harz}} & \text{Absorptionsmaximum der unpolym. Probe} \\ A_{\text{Polymer}} & \text{Absorptionsmaximum der polymerisierten Probe} \end{array} \quad (2)$$

3.4.2 Polymerisationsschrumpfung

Nach dem Auffüllen der Kavität mit dem dentalen Komposit als Harz wird das Material ausgehärtet. Hierfür wird es mit UV-Licht bestrahlt, wodurch die Polymerisationsreaktion gestartet wird. Die unvernetzten Monomere haben im Harz Abstände, die durch die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen bestimmt werden. Durch die Polymerisation erfolgt eine Verkleinerung des Abstandes auf den Bindungsabstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Dadurch erfährt das Material eine Volumenkontraktion, die als Polymerisationsschrumpfung bezeichnet wird.⁶² Dieser Effekt hat sowohl Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften als auch auf die Dichtigkeit, die Haltbarkeit und das Rissbildungsverhalten des Materials.^{100,101,111-113} Durch die Polymerisationsschrumpfung kann es im ungünstigen Fall zu einem Randspalt zwischen der Zahnhartsubstanz und dem dentalen Komposit kommen. Bakterien aus der Mundhöhle können in die Undichtigkeit eindringen, was zu einer Ausbildung von Sekundärkaries führen kann.²⁶ Außerdem sind Risse im Material mögliche Sollbruchstellen, die ebenfalls die Haltbarkeit des Komposits reduzieren.¹⁰¹ Wie bereits beschrieben kann die Volumenkontraktion durch das Hinzufügen von anorganischen Füllstoffen in die unpolymerisierte organische Matrix vermindert werden. Die Füllstoffe lassen sich nicht komprimieren, weshalb ein hoher Füllstoffanteil zu einer verbesserten Formstabilität des Komposits und zu einer verminderten Polymerisationsschrumpfung führt.¹¹⁴ Bei kommerziellen Produkten liegt die Polymerisationsschrumpfung mit niedrigem Füllstoffanteil bei 4-6% und bei Kompositmaterialien mit einem hohen

Füllstoffanteil bei 2-4 %. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Viskosität bei Materialien mit einem hohem Füllstoffanteil erheblich höher und damit die Handhabung des Materials für den Zahnarzt entsprechend schwerer ist.

Experimentell lässt sich die Polymerisationsschrumpfung über die Bestimmung der Dichte vor und nach der Polymerisation nach Gl. (3) ermitteln, wobei eine mögliche Dichtebestimmung auf dem archimedischen Prinzip beruhen kann.^{76,115}

$$\frac{\Delta V}{V_{\text{Harz}}} (\%) = \frac{\rho_{\text{Polymer}} - \rho_{\text{Harz}}}{\rho_{\text{Polymer}}} \cdot 100 \quad (3)$$

ΔV	Volumenänderung
V_{Harz}	Volumen Harz
ρ_{Polymer}	Dichte Polymer
ρ_{Harz}	Dichte Harz

3.4.3 Spannungs-Dehnungs-Verhalten und Elastizitätsmodul

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten eines Körpers beschreibt die Abhängigkeit der erforderlichen Zugspannung, um ein Material über eine definierte Länge zu dehnen. Die Dehnung entspricht hierbei der relativen Längenänderung des Materials und die Spannung der dafür erforderliche Kraft. Werden beide Größen gegeneinander aufgetragen erhält man ein charakteristisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm, welches in Abb. 20 exemplarisch für ein Polymer dargestellt ist. Anhand des Kurvenverlaufs lassen sich mechanische Eigenschaften der Materialien erkennen. Er beginnt mit einem linearen Teil, der unabhängig vom Material als reversibler, linear-elastischer Bereich bezeichnet wird. Demnach nimmt ein Prüfkörper seine ursprüngliche Form an, sobald die angelegte Spannung wieder entfernt wird.

Die Steigung des linearen Teils wird als Elastizitätsmodul (E-Modul) bezeichnet, welcher den Widerstand gegen die elastische Deformation unter Belastung beschreibt und somit als ein Maß für die Steifigkeit des Materials verstanden werden kann.¹⁹ Je größer der Elastizitätsmodul ist, desto weniger wird ein Material bei angelegter Spannung deformiert bzw. je mehr Spannung ist nötig, um ein Material ein gewisses Maß zu dehnen. Er wird nach dem Hookschen Gesetz bzw. der Steigung des linearen Bereichs nach Gl. (4) berechnet.

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \epsilon} \quad (4)$$

E	Elastizitätsmodul
$\Delta \sigma$	Spannungsänderung
$\Delta \epsilon$	Dehnungsänderung

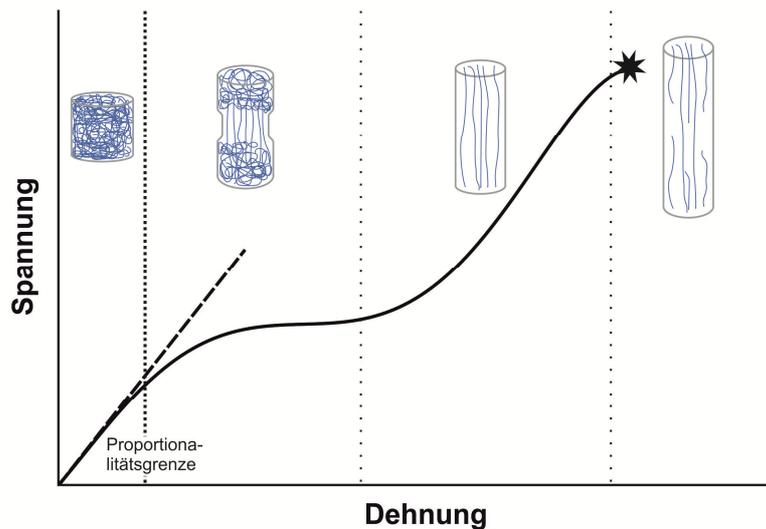


Abb. 20: Schematische Darstellung eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms eines Polymers. Es lässt sich in zwei Deformationsbereiche einteilen, die elastische und die plastische Verformung (links und rechts der Proportionalitätsgrenze). Im ersten Bereich nimmt der Prüfkörper seine ursprüngliche Form an, sobald die Spannung entfernt wird. Im zweiten Bereich werden die Ketten zunächst ausgerichtet und anschließend so weit gedehnt, bis es schließlich zum Bruch kommt.

Steigen Spannung und Dehnung nicht mehr proportional zueinander an, so kann der Kurvenverlauf abflachen und es kommt zu einer plastischen Dehnung mit einer irreversiblen Deformation des Materials. Dieser Übergang wird als Proportionalitätsgrenze bezeichnet. Wird das Material anschließend weiter gedehnt bzw. weiterhin Spannung ausgeübt, kommt es letztlich zum Bruch des Materials. Dieser Punkt wird hier im Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit einem Stern gekennzeichnet. Je nach Art der ausgeübten Spannung wird der Punkt als Bruchfestigkeit bezeichnet, sofern eine Zugbelastung auf das Material ausgeübt wird, oder als Druckfestigkeit, wenn das Material über eine Druckbelastung gedehnt wird. Bruchfestigkeit und Druckfestigkeit können sich generell deutlich unterscheiden. So ist bei spröden Materialien wie beispielsweise dem menschlichen Zahnschmelz die erforderliche Druckbelastung bis zum Bruch (400 MPa) deutlich höher als die relevante Zugbelastung (10 MPa).¹⁹

Experimentell ermittelt werden kann der Elastizitätsmodul und die Druckfestigkeit mittels eines Drei-Punkt-Biegeversuchs (Abb. 21). Hierbei wird der Prüfkörper auf zwei zueinander parallelen Widerlagern aufgelegt und mittig belastet. Die Durchbiegung bis zum Bruch in Abhängigkeit von der benötigten Kraft lässt Rückschlüsse auf den Elastizitätsmodul und die Druckfestigkeit der Probe zu.

Die Zugfestigkeit einer Probe lässt sich experimentell bestimmen, indem der Prüfkörper zwischen zwei Zylinder eingespannt wird, von denen sich der eine Zylinder hydraulisch bewegt. Anschließend wird das Material entlang einer Achse gestreckt und die Zugspannung ermittelt. Dieser Vorgang kann bis zum Riss des Materials wiederholt werden, was der maximalen Zugspannung entspricht. Auf diese Weise lässt sich

ebenfalls der E-Modul bestimmen. Beide Aufbauten sind schematisch in Abb. 21 dargestellt. Für typische dentale Kompositmaterialien liegt der E-Modul bei 16600 MPa, die Druckfestigkeit zwischen 200 und 345 MPa und die Zugfestigkeit zwischen 34 und 62 MPa.¹⁹

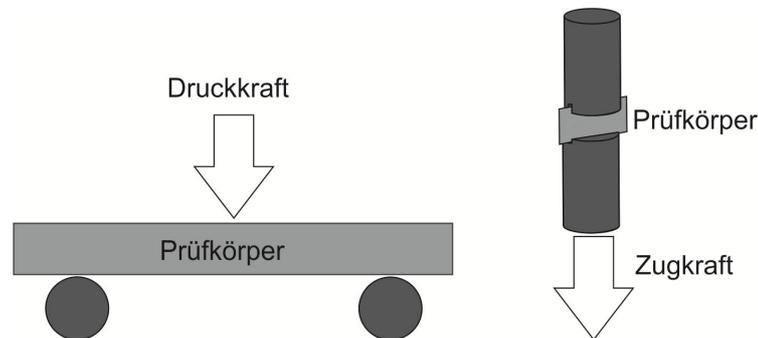


Abb. 21: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Druckfestigkeit (links) und Zugfestigkeit (rechts).

3.5 Computergestützte Simulationsmethoden

Kraftfeldbasierte Modellierungsrechnungen tragen in der Chemie seit einigen Jahrzehnten neben quantenchemischen Berechnungen und Experimenten zum Fortschritt in der Forschung bei, indem sie Detailinformationen von Materialien auf atomarer oder molekularer Ebene liefern. Durch die Modellierungen von Festkörper- oder Molekülstrukturen kann z. B. ein tieferes Verständnis der makroskopischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen erlangt werden.

Die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Simulation ist in jedem Fall die Erstellung eines passenden theoretischen Modells zu Beginn der Arbeit, welches die signifikanten chemischen Details des Experiments wiedergibt. Die Qualität des Modells ist dabei entscheidend für die Signifikanz aller Aussagen, die auf Basis der Simulation getroffen werden. Ein wichtiger Schwerpunkt liegt somit auf der Erstellung eines passenden Modells, welches durch den Einbezug experimenteller Daten oder anderer Größen, wie Naturkonstanten, validiert werden sollte. Ist ein geeignetes Modell gefunden, so können mit Hilfe von Simulationen komplizierte Vorgänge oder Strukturen aus einem Experiment leicht zugänglich gemacht werden. Hierbei muss beachtet werden, dass die Vereinfachungen und Näherungen, die bei einem Modell getroffen wurden, Einfluss auf den Simulationszeitraum sowie die Rechendauer haben. Einhergehend mit einer größeren Vereinfachung der Modelle kann der simulierte Zeitraum in Moleküldynamik-Simulationen bei ähnlicher Berechnungsdauer verlängert werden. Während beispielsweise die Analyse der Vibrationszustände von Bindungen im Bereich von

Pikosekunden anzuordnen ist, ist für die Untersuchung von Relaxationen einer Polymerkette ein erheblich längerer Simulationszeitraum notwendig.¹¹⁶ Eine Übersicht über die Anwendung der verschiedenen Modellierungsmethoden in Bezug zur Längenskala der Modelle sowie der relativen Simulationszeit ist in Abb. 22 dargestellt.

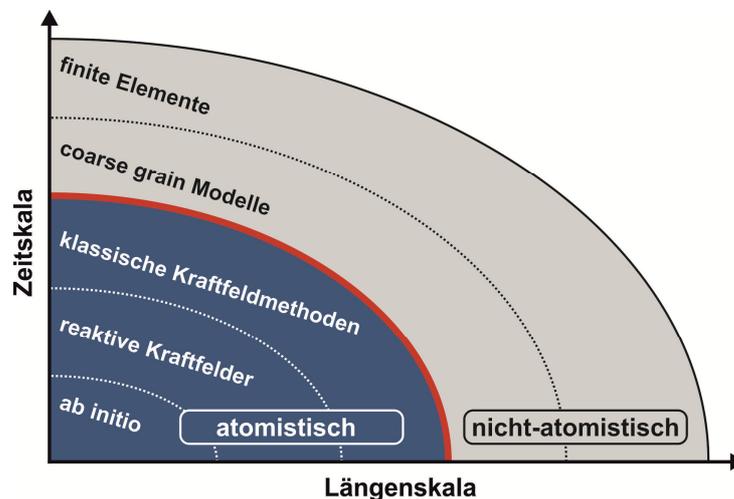


Abb. 22: Modellierungstechniken für verschiedene Modellgrößen und Simulationszeiten (angepasst nach ¹¹⁷).

Die quantenchemischen Methoden finden Anwendung für Modelle mit einer sehr kleinen Längenskala und einer entsprechend kurzen Simulationszeit, liefern jedoch Ergebnisse mit größter Genauigkeit und detailliertester Beschreibung des Systems. Die *ab initio*-Methoden als ein Teilbereich der quantenchemischen Methoden berechnen auf Basis physikalischer Naturkonstanten Lösungen der Schrödingergleichung. Allgemein können durch die *ab initio*-Methoden wichtige Aussagen über die Struktur der Modelle getroffen werden, da sie sowohl Auskunft über die Elektronen als auch über die Kernbewegungen geben können und liefern auf diese Weise wichtige Informationen zur Erstellung atomistischer Modelle wie Bindungslängen, Bindungswinkel oder Partiaalladungen.^{118,119}

Mit ansteigender Modellgröße wird die Bedeutung einzelner Elektronen auf das Gesamtergebnis der Berechnungen immer geringer. Deshalb fokussieren sich die Berechnungen verstärkt auf die atomare Bewegung und beziehen die Elektronen nur als Korrekturfaktoren mit ein. Die Bewegung der Atome wird dabei nicht mehr auf Basis der Schrödingergleichung berechnet, sondern durch spezielle Kraftfelder. Diese Parametersätze zur Simulation der Bewegungen und Wechselwirkungen von Molekülen basieren auf experimentell ermittelten Daten oder auf den Ergebnissen der *ab initio*-Rechnungen. Je größer solch ein Parametersatz ist, desto genauer können die Ergebnisse in der Simulation ausfallen. Im Gegensatz zu den *ab initio*-Methoden werden bei den Kraftfeldmethoden die Bewegungen der Elektronen ignoriert, weshalb die Länge der

Simulationszeit durch die Zeit dominiert wird, die für Rotationsbewegungen und intramolekulare Schwingungen von Atomen notwendig ist. Da diese Bewegungen deutlich langsamer verlaufen als die Elektronenbewegung, kann ein Zeitschritt in der Moleküldynamiksimulation folglich länger ausfallen, wodurch eine gesamte Simulationszeit im Bereich von einigen Nanosekunden gewählt werden kann.¹¹⁹

Die Simulationen der ORMOCERE und Kompositmaterialien sollen in dieser Arbeit mit Hilfe von Kraftfeldmethoden in verschiedenen Größenskalen erfolgen. Hierbei wurde hauptsächlich die Technik der Moleküldynamik zur Simulation genutzt, weshalb die Grundlagen beider Simulationsmodelle sowie die Methode der Moleküldynamik im Folgenden näher beschrieben werden sollen.

3.6 Die Moleküldynamik

Die Moleküldynamik ist eine Simulationstechnik, bei der die Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen und die daraus resultierenden Bewegungen iterativ berechnet werden. Bereits seit den 1950er Jahren wird die Moleküldynamik neben den Monte-Carlo-Simulationen als Methode in der Modellierung komplexer Systeme genutzt.¹²⁰ Während einer Moleküldynamik werden Bewegungen der Atome erzeugt, die zu energetisch unterschiedlichen Konformationen führen. Dabei werden einige thermodynamische Variablen konstant gehalten, sodass jeder Simulation ein bestimmtes Ensemble zugewiesen werden kann. Im Falle dieser Arbeit wird das sogenannte isotherm-isobare Ensemble genutzt, welches den Laborbedingungen am ähnlichsten ist. Eine Übersicht möglicher Ensembles sind in Tab. 1 zusammengefasst. Zur Erzeugung unterschiedlicher Konformationen der Moleküle sind Kraftfelder nötig, die die Bewegungen und die Wechselwirkungen der Atome bzw. Moleküle während der Dynamik beschreiben. Aufgrund des geringeren Detailgrads bedarf es im Vergleich zu den quantenchemischen Modellierungen für komplexe Systeme eines erheblich geringeren Rechenaufwand.

Tab. 1: Auswahl der wichtigsten thermodynamischen Ensembles.

N : Teilchenzahl; V : Volumen; T : Temperatur; E : Energie; p : Druck; μ : chemisches Potential

Bezeichnung des Ensembles	Thermodynamische Variablen
Kanonisches Ensemble	N, V, T
Mikrokanonisches Ensemble	N, V, E
Isotherm-isobares Ensemble	N, p, T
Großkanonisches Ensemble	μ, V, T

Nachdem eine Simulationszelle erstellt und Atome bzw. Atomgruppen platziert wurden, werden die Kräfte berechnet, die jeweils auf ein Atom in der Simulationszelle wirken. Entsprechend dieser Kraft wird das Atom in sehr kleinen Zeitschritten bewegt. Die Bewegung eines Atoms i wird durch die Newtonsche Bewegungsgleichung aus Gl. (5) auf Grundlage des Kraftfeldes gelöst, wobei die resultierende Beschleunigung abhängig ist von der Masse des jeweiligen Atoms und der Kraft die auf das Atom wirkt.

$$F_i = m_i \cdot a_i$$

F_i	Kraft	(5)
m_i	Masse	
a_i	Beschleunigung	

Die Kraft entspricht der ersten Ableitung der potentiellen Energie des Systems nach den Atompositionen, womit sich die Änderung der potentiellen Energie durch die Atombewegung als Funktion der Zeit beschreiben lässt. Die Beschleunigung ergibt sich aus der zweiten Ableitung des Ortes nach der Zeit, wodurch sich zusammengefasst Gl. (6) ergibt.

$$-\nabla_i V = \frac{dV}{dr_i} = F_i = m_i a_i = m_i \frac{dv_i}{dt} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2}$$

V	potentielle Energie	(6)
r	Atomposition	
a	Beschleunigung	
x	Ort (Atomposition in x Richtung)	
t	Zeit	

Durch Lösen und Umstellen der Differentialgleichung (6) ergibt sich für die Koordinate in x-Richtung eines Atoms Gl. (7), die die Abhängigkeit der Koordinate zur Anfangsgeschwindigkeit v_0 und der Anfangsposition x_0 eines Atoms beschreibt.

$$x = at^2 + v_0 t + x_0$$

x :	Ort (Atomposition in x Richtung)	(7)
a	Beschleunigung	
t	Zeit	
v_0	Anfangsgeschwindigkeit	
x_0	Anfangsposition	

Folglich muss während einer Moleküldynamik zur Berechnung der Bewegung der Atome Gl. (7) gleichzeitig für jedes Atom in alle drei Raumrichtungen gelöst werden. Da Ort und Zeit in zweiter Ableitung in der Gleichung enthalten sind, kann die Lösung nur mittels einer Integration bestimmt werden. Diese analytische Lösung führt bereits für kleine Systeme zu einem großen Rechenaufwand, weshalb für größere, komplexe Modelle verschiedene numerische Algorithmen genutzt werden können, von denen die drei häufigsten der leap-frog-,¹²¹ der VERLET-¹²² sowie der VELOCITY-VERLET-¹²³ Algorithmus sind.

Die leap-frog Methode berechnet asynchron zueinander die Positionen der Atome jeweils an den Intervallgrenzen und die Geschwindigkeit in der Mitte des Zeitintervalls (Abb. 23).

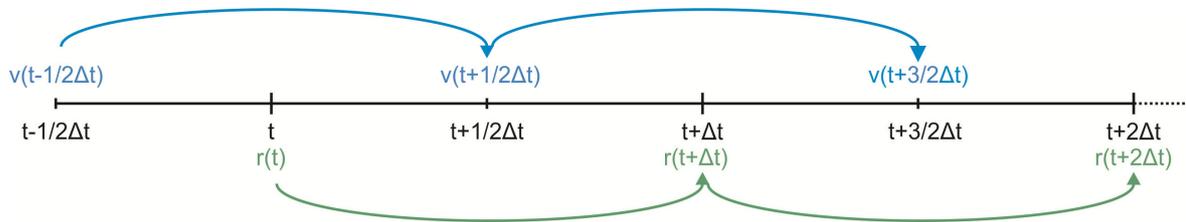


Abb. 23: Schematische Darstellung des leap-frog-Algorithmus.

Die Geschwindigkeiten in der Intervallmitte, dargestellt in Gl. (8), ergeben sich aus der Startgeschwindigkeit bzw. bei einem beliebigen Intervall aus der Geschwindigkeit eines Atoms zu Beginn des Zeitintervalls und der Beschleunigung zum Zeitpunkt t .

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

v	Geschwindigkeit	(8)
t	Zeitpunkt	
Δt	Zeitschritt	
a	Beschleunigung	

Die Startgeschwindigkeiten werden nach der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung entsprechend der definierten Temperatur für die Dynamik zufällig auf die Atome verteilt. Eine genauere Beschreibung der Verteilung ist in Kapitel 3.8 zu finden. Die Kraft, die hierbei auf ein Atom wirkt, entspricht der Ableitung der potentiellen Energie nach der Position des Atoms in Gl. (9).

$$F_i = -\frac{dE_{\text{pot}}}{dr_i}$$

F_i	Kraft	(9)
E_{pot}	potentielle Energie	
r	Atomposition	

Ersetzt man die Kraft aus Gl. (9) in der Newtonschen Bewegungsgleichung, so ergibt sich für ein Atom i die Beschleunigung als Quotient aus der Ableitung der potentiellen Energie nach der Position und der Masse des Atoms (Gl. (10)).

$$a_i(t) = \frac{-\frac{dE_{\text{pot}}}{dr_i}}{m_i}$$

a	Beschleunigung	(10)
E_{pot}	potentielle Energie	
r	Atomposition	
m	Masse	

Mit der berechneten Geschwindigkeit, die in der Intervallmitte vorliegt, kann anschließend die neue Atomposition an der Grenze eines Zeitintervalls nach Gl. (11) berechnet werden.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad \begin{array}{l} r \quad \text{Atomposition} \\ t \quad \text{Zeitpunkt} \\ \Delta t \quad \text{Zeitschritt} \\ v \quad \text{Geschwindigkeit} \end{array} \quad (11)$$

Nach Berechnung der neuen Atomposition für jedes Atom kann wiederum jeweils die neue Beschleunigung und daraus die neue Geschwindigkeit berechnet werden. Dieser Algorithmus wird bis zum Ende des Zeitintervalls wiederholt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Geschwindigkeiten asynchron zu den Positionen und den Beschleunigungen der Atome berechnet werden. Bei Bedarf müssen die Geschwindigkeiten zu den jeweiligen Positionen separat nach Gl. (12) näherungsweise berechnet werden.

$$v(t + \Delta t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t} \quad \begin{array}{l} v \quad \text{Geschwindigkeit} \\ t \quad \text{Zeitpunkt} \\ \Delta t \quad \text{Zeitschritt} \\ r \quad \text{Atomposition} \end{array} \quad (12)$$

Nach derselben Gleichung werden auch die Geschwindigkeiten im VERLET-Algorithmus einzeln berechnet. Er verläuft ähnlich zum leap-frog-Algorithmus und ist der älteste Algorithmus zur Beschreibung einer Moleküldynamik. Hierbei lassen sich ohne die Berechnung der Geschwindigkeiten die Atompositionen nach einem definierten Zeitintervall $r(t+\Delta t)$ aus den Atompositionen zum Zeitpunkt t und der Position im vorherigen Zeitschritt sowie der Beschleunigung der Atome berechnen (Gl. (15)).

Durch Aufsummieren und Umformen der Atompositionen zu Beginn des vorherigen Zeitschrittes (Gl. (14)) sowie der Position nach dem nächsten Zeitschritt (Gl. (13)), die beide abhängig von der Beschleunigung und der Geschwindigkeit eines Atoms sind, wird die Atomposition nach einem Zeitintervall errechnet, die nicht mehr abhängig von der Geschwindigkeit des Atoms ist (Gl. (15)).¹²²

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot v(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2 \cdot a(t) \quad \begin{array}{l} r \quad \text{Atomposition} \\ t \quad \text{Zeitpunkt} \end{array} \quad (13)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t \cdot v(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2 \cdot a(t) \quad \begin{array}{l} \Delta t \quad \text{Zeitschritt} \\ v \quad \text{Geschwindigkeit} \end{array} \quad (14)$$

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 \cdot a(t) \quad \begin{array}{l} a \quad \text{Beschleunigung} \end{array} \quad (15)$$

Eine Alternative zu den beiden beschriebenen Algorithmen ist der VELOCITY-VERLET-Algorithmus, der auf dem Verlet-Algorithmus basiert und neben den Positionen der Atome (Gl. (13)) auch die Geschwindigkeiten zu jedem Zeitpunkt berechnet. Hierfür werden zunächst, vergleichbar mit dem VERLET-Algorithmus, den Atomen zufällige Anfangsgeschwindigkeiten gemäß der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung für die gewünschte Temperatur zugeordnet. Anschließend können aus dem Kraftfeld die auf die Atome wirkenden Kräfte und darüber die Beschleunigungen der Atome ermittelt werden. Anschließend können über Gl. (16) die Berechnung der Geschwindigkeiten nach einem Simulationsschritt und über Gl. (17) die Berechnung nach einem halben Simulationsschritt erfolgen. Dies entspricht dem Übergang der Atome von einer zur nächsten Position. An der neuen Position können erneut die Beschleunigungen für alle Atome bestimmt werden, sodass der Algorithmus wiederholt wird, bis die gewünschte Simulationszeit erreicht ist.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot v(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \cdot a(t) \quad (13)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t \cdot [a(t) + a(t + \Delta t)] \quad (16)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t \cdot a(t) \quad (17)$$

r	Atomposition
t	Zeitpunkt
Δt	Zeitschritt
v	Geschwindigkeit
a	Beschleunigung

Unabhängig vom gewählten Algorithmus kann die Simulation einer Moleküldynamik entweder für isolierte Moleküle oder unter periodischen Randbedingungen durchgeführt werden (Abb. 24). Periodische Randbedingungen bedeuten, dass die Simulationszelle den vollständig begrenzten Raum einnimmt, sodass bildlich gesehen ein Atom beim Austritt auf der einen Seite auf der gegenüberliegenden Seite wieder in die Simulationszelle eintritt. Deshalb finden die Wechselwirkungen zwischen den Atomen selbstverständlich auch über die Simulationszelle hinaus statt. Die periodischen Randbedingungen lassen sich somit als eine wiederholte Anordnung der Simulationszelle in alle drei Raumrichtungen verstehen.¹²⁴

Im Gegensatz dazu können Moleküldynamiken auch in einem unendlichen Vakuum simuliert werden. Hierbei existieren keine periodischen Randbedingungen, sodass bei den Atomen keine Wechselwirkungen mehr mit sich selber stattfinden können. Die Simulationszelle kann hierbei als eine unendlich große Zelle verstanden werden.

Allgemein können als Resultat der Moleküldynamik, je nach Ensemble, thermodynamische Eigenschaften des simulierten Modells wie die Dichte direkt ausgewertet werden. Zusätzlich ist es möglich, weitere Eigenschaften wie den Elastizitätsmodul oder die Viskosität zu berechnen.

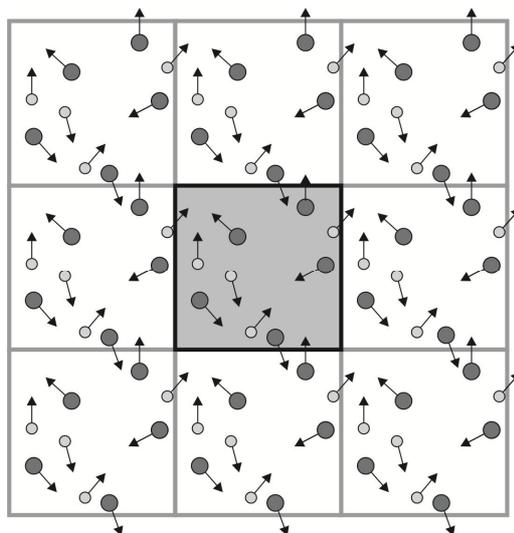


Abb. 24: Schematische Darstellung der periodischen Randbedingungen der mittleren, hervorgehobenen Simulationsszelle. Beim Austritt eines Atoms auf der einen Seite der Simulationsszelle tritt das selbe Atom auf der gegenüberliegenden Seite wieder ein. Ebenso wirken die Wechselwirkungen zwischen den Atomen über die Simulationsgrenze hinaus.

3.7 Die klassischen Kraftfeldmethoden

Heutzutage ist eine große Anzahl an unterschiedlichen Kraftfeldern verfügbar, die an den Fokus der simulierten Eigenschaften angepasst sind. Die Kraftfelder unterscheiden sich in der Qualität ihrer Parametrisierung für verschiedene Atomtypen, wodurch ein Kraftfeld gewählt werden muss, welches das gewünschte Modell in geeigneter Form simulieren kann. Ein bekanntes Kraftfeld ist das COMPASS-Kraftfeld, welches besonders für Siloxane in kondensierten Materialien,¹²⁵ für hybride Materialien wie den ORMOCEREN^{12,126,127} sowie für reine organische Polymere¹²⁸⁻¹³² und für Polymere, die Silesquioxane beinhalten,¹³³⁻¹³⁵ gut parametrisiert ist.

Um Moleküle mit Hilfe vereinfachter Annahmen aus der klassischen Mechanik zu simulieren, wird ein Kraftfeld benötigt, welches die Kräfte für jedes Atom während der Moleküldynamik-Simulation beschreibt. Auch hier wird auf die Grundlagen der klassischen Mechanik zurückgegriffen, um beispielsweise die Darstellung einer Bindung als Federkraft zu simulieren. Der Ausdruck Molekülmechanik wird daher synonym zu dem Begriff der Kraftfeldmethoden verwendet. Der wesentliche Unterschied zwischen den Kraftfeldmethoden und den *ab initio*-Methoden ist die Vereinfachung in der Beschreibung der Bewegung der Atomkerne durch Gesetze der klassischen Physik ohne eine explizite Betrachtung der Elektronen, weshalb keine elektronischen Übergänge untersucht werden können. Folglich können mittels Kraftfeldmethoden nicht allgemein Bildung oder Brüche von Bindungen und damit keine beliebigen chemischen Reaktionen beschrieben werden. Die Bewegung der Atome als starre Kugeln wird durch die

numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung (Gl. (5)) berechnet.

$$F = m \cdot a \quad \begin{array}{ll} F & \text{Kraft} \\ m & \text{Masse} \\ a & \text{Beschleunigung} \end{array} \quad (5)$$

Dabei ist die Kraft das Produkt aus der Masse eines Atoms und dessen Beschleunigung, die der zweiten Ableitung der Atomposition nach der Zeit entspricht. Diese Kraft wird für jeden Zeitschritt, der im Bereich einer Femtosekunde liegt, über die gesamte Simulationszeit (im Bereich von Nano- und Mikrosekunden) berechnet. Die Bindung zwischen zwei Atomen kann im einfachsten Fall als ein harmonischer Oszillator verstanden werden, deren potentielle Energie durch eine Veränderung der Länge variiert wird. Sie kann nicht reißen, sondern theoretisch beliebig lang werden, was zu einer sehr hohen Energie führt. Für Atome innerhalb eines Moleküls werden intramolekulare Potentiale, für die Beschreibung der Bindungslänge V_{str} , des Bindungswinkels V_{bend} , der Torsionen V_{tors} sowie der out-of-plane-Schwingungen V_{oop} , berechnet, wobei die Veränderung eines Potentials stets zu einer Änderung der Energie der Struktur führt (Abb. 25). Zusätzlich können diese intramolekularen Potentiale kombiniert werden, welche unter dem V_{cross} Potential zusammengefasst werden. Wechselwirkungen zwischen Atomen unterschiedlicher Moleküle sowie Wechselwirkungen zwischen Atomen, die mindestens drei Bindungspartner voneinander entfernt sind, werden als nicht-bindende Wechselwirkungen mit dem Potential V_{vdw} beschrieben. Zur Simulation elektrostatischer Ladungen wird das Potential V_{el} genutzt, welche durch Ionen oder Partialladungen, resultierend aus unterschiedlichen Elektronegativitäten der Atome, auftreten können. Die schematische Darstellung der Potentiale ist in Abb. 25 gezeigt. Man beachte, dass sich die gesamte potentielle Energie eines Systems aus der Summe der einzelnen Potentiale der gesamten Atome ergibt.³⁰

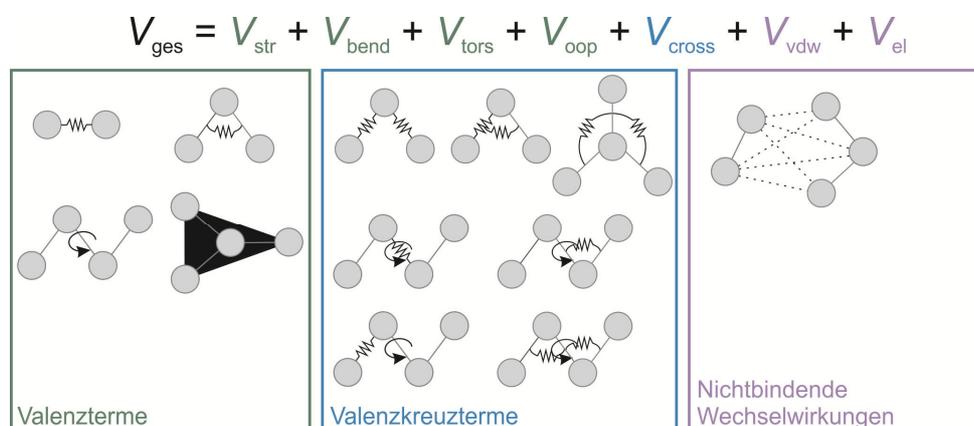


Abb. 25: Zusammensetzung der einzelnen Potentiale in einem atomistischen Kraftfeld.

Zur Beschreibung der intramolekularen Potentiale können unterschiedliche Verläufe angenommen werden. Als einfachstes Beispiel ist das harmonische Potential zu nennen, welches in Gl. (18) dargestellt ist.

$$V = \frac{K_0}{2} \cdot (r - r_0)^2$$

V	Potential	
K	Kraftkonstante	
r	Bindungsabstand	
r_0	Gleichgewichts- bindungslänge	(18)

Als genauere Potentiale seien das quartische oder das MORSE-Potential¹³⁶ erwähnt, dessen Gleichungen in (19) und (20) beschrieben sind.

$$V = \frac{K_0}{2} (r - r_0)^2 \cdot [1 + C(r - r_0)^2 + D(r - r_0)^2]$$

V	Potential	
K	Kraftkonstante	
r	Bindungsabstand	
r_0	Gleichgewichts- bindungslänge	
C, D	Parameter	(19)

$$V = D_0 \cdot \left[\exp\left(-\sqrt{\frac{K_0}{2D_0}}(r - r_0)\right) - 1 \right]^2 - S$$

V	Potential	
D_0	Potentialtiefe	
r	Bindungsabstand	
r_0	Gleichgewichts- bindungslänge	
S	konstante Energieverschiebung	(20)

Ein Vorteil für die Verwendung harmonischer Potentiale gegenüber der MORSE-Potentiale ist neben der einfachen Berechnung der potentiellen Energie, die recht hohe Stabilität der Moleküldynamik-Rechnung. Dies gilt auch für Bindungslängen und Winkel außerhalb des Gleichgewichtszustandes. Die drei Potentiale sind als Vergleich in Abb. 26 dargestellt. Das Minimum der drei Verläufe entspricht dem Gleichgewichtsbindungsabstand und ist in diesem Fall für alle derselbe ($r_0 = 2.3 \text{ \AA}$).

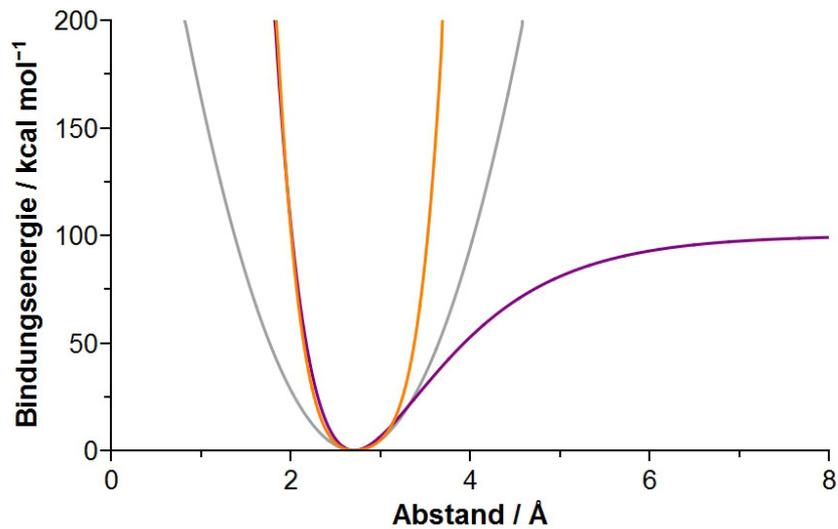


Abb. 26: Vergleich zwischen einem harmonischen (grün), einem quartischen (grau) und einem MORSE- (blau) Potential zur Beschreibung einer kovalenten Bindung. Das Minimum der drei Potentiale entspricht dem Gleichgewichtsbindungsabstand.

Der Torsionswinkel entspricht dem Winkel bei der Verdrehung der außenstehenden Atome, in Abb. 27 die Atome A und D, entlang der mittleren Achse zwischen den beiden Atomen B und C. Somit sind mindestens vier Atome in einer Kette notwendig zur Berechnung dieses Winkels.

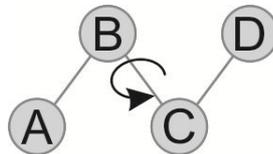


Abb. 27: Darstellung des Torsionswinkel zwischen den Ebenen bestehend aus den Atomen A, B und C sowie B, C und D, der bei Rotation um die mittlere Achse zwischen den Atomen B und C entsteht.

Da sich die Atome um 360° um die mittlere Achse drehen können, sind zur Beschreibung des Potentials periodische Terme notwendig. Eine mögliche Form entspricht einer Fourierreihe in Gl. (21).

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \{B_i (1 - d_i \cos[n_i \varphi])\} \quad (21)$$

V	Potential
B_i	Potentialbarriere
d_i	Phasenvektor
n_i	Periodizität
φ	Torsionswinkel

Die Beschreibung der potentiellen Energie als Summenterm ergibt sich aus den weiteren Atomen, die an die Atome B und C gebunden sein können und ebenfalls bei einer Torsion Beiträge zur potentiellen Energie liefern. Die Summe der vier einzelnen Beiträge ergibt die potentielle Energie eines Moleküls.

Die out-of-plane-Schwingungen beschreiben die Energieänderung bei einer Inversionsbewegung einer planaren Struktur, beispielsweise einem aromatischen System, aus der Ebene der anderen Atome mit einer bestimmten Auslenkungshöhe. Im Kraftfeld wird diese Schwingung über Gl. (22) berücksichtigt.

$$V = K_0 \cdot h^2$$

V	Potential	(22)
K_0	Kraftkonstante	
h	Auslenkung	

Die physikalischen Wechselwirkungen der Valenzterme untereinander werden in den Valenzkreuztermen V_{cross} berücksichtigt und führen zu einer Verbesserung des Kraftfeldes. Für Atome aus unterschiedlichen Molekülen sowie Atome mit einem Abstand von drei oder mehr Bindungen werden die intermolekularen Potentiale verwendet. Hierzu zählen die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen (V_{vdW}) sowie die Coulomb Wechselwirkungen V_{el} . Zur Beschreibung der intermolekularen VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen wird ein LENNARD-JONES-Potential genutzt. Es setzt sich aus einem repulsiven und einem attraktiven Term zusammen, die Tiefe des Potentials wird durch den Vorfaktor D_0 bestimmt. Das 9-6 LENNARD-JONES-Potential ist in Gl. (23), das 12-6 LENNARD-JONES-Potential in Gl. (24) sowie der Verlauf der beiden Potentiale in Abb. 28 dargestellt.

$$V = D_0 \left[2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

V	Potential	(23)
D_0	Potentialtiefe	

$$V = D_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

r	VAN-DER-WAALS-Abstand	(24)
r_0	Gleichgewichtsabstand	

Obwohl die elektronische Struktur in den Kraftfeldsimulationen nicht beachtet wird, ist es möglich, Atome und Moleküle mit partiellen Ladungen oder Ionen zu simulieren.¹³⁷

Hierfür können Ladungsverteilungen angenähert werden, die im Kraftfeld in der COULOMB-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Angenähert ergibt sich für zwei Punktladungen Q_i und Q_j die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen aus dem Coulombschen Gesetz (Gl. (25)).

$$V = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_j} \right)$$

V	Potential	(25)
Q_i, Q_j	Punktladungen	
ϵ_0	elektr. Feldkonstante	
r	Abstand	

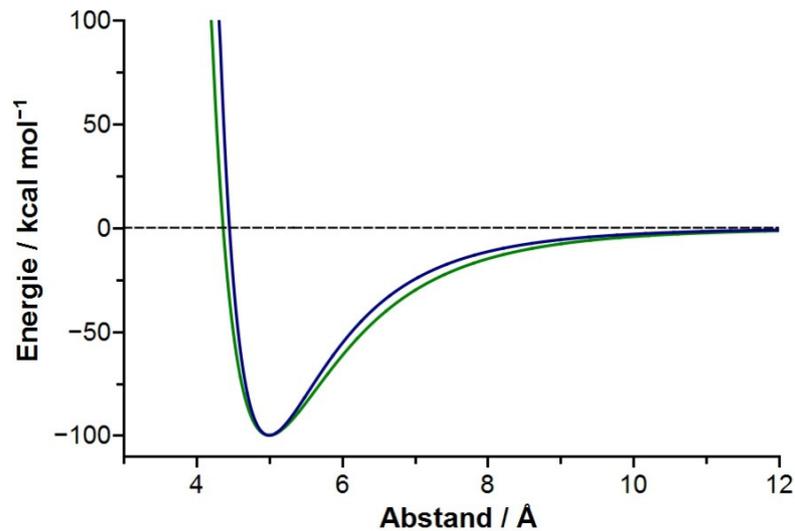


Abb. 28: Vergleich zwischen dem 12-6 LENNARD-JONES- (blau) und dem 9-6 LENNARD-JONES-Potential (grün). Sind Gleichgewichtsabstand und Potentialtiefe gleich, fällt bzw. steigt das 12-6 LENNARD-JONES-Potential etwas stärker.

Insgesamt ergibt sich aus den Potentialen die gesamte potentielle Energie, die in Gl. (26) dargestellt ist.³⁰

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{str}} + V_{\text{bend}} + V_{\text{tors}} + V_{\text{oop}} \\ + V_{\text{cross}} + V_{\text{vdW}} \\ + V_{\text{el}}$$

Potentiale für

V_{ges} gesamte pot. Energie

V_{str} Bindung

V_{bend} Winkel

V_{tors} Torsion

V_{oop} out-of-plane-

Schwingungen

V_{cross} Valenzkrenzterme

V_{vdW} VAN-DER-WAALS-WW

V_{el} Coulomb-WW

(26)

Parametrisierungen der Potentiale können auf Basis quantenchemischer Berechnungen oder über eine Annäherung an experimentelle Daten erfolgen. Durch Anpassung der Parameter an experimentelle Werte kann das Kraftfeld schrittweise verbessert werden.³¹ Abhängig von den optimierten Parametern ergibt sich hieraus die sinnvolle Anwendungsmöglichkeit eines Kraftfeldes für bestimmte Systeme. Allgemein gilt, dass die Qualität der Moleküldynamik durch die verwendeten Potentiale und deren Parameter limitiert ist. Somit variieren ebenfalls die Ergebnisse in Abhängigkeit des Kraftfeldes, durch welches die Kräfte zwischen den Atomen berechnet werden.

Graphisch ergibt die Gesamtenergie eine Potentialhyperfläche, die abhängig ist von der geometrischen Anordnung aller Objekte im Raum. Die Hyperfläche ist ein n-dimensionales Konstrukt, wobei n der Anzahl der Freiheitsgrade entspricht. Im Falle eines zweiatomigen Systems ergibt die Potentialhyperfläche eine Potentialkurve, die einem

eindimensionalen Verlauf in einem zweidimensionalen Koordinatensystems entspricht. Auch ergibt sich eine Potentialkurve, wenn ausschließlich ein Freiheitsgrad in einem mehratomigen System verändert wird. Ein möglicher Verlauf hierfür ist exemplarisch in Abb. 29 dargestellt. Der Graph repräsentiert eine Funktion der Energie in Abhängigkeit der Änderung einer Reaktionskoordinate. Globales und lokale Minima, als energieärmste Strukturen in diesem Verlauf, sind für das dargestellte Potential gekennzeichnet.¹³⁸ Um während einer Simulation Minima in der Potentialhyperfläche zu finden, die folglich energetisch günstigen Zuständen entsprechen, werden Methoden zur Energieminimierung eingesetzt.

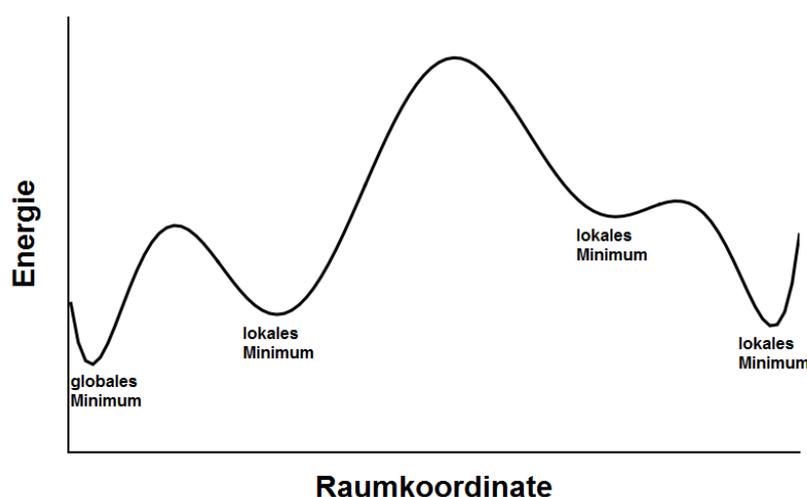


Abb. 29: Vereinfachung des n-dimensionalen Problems zum Verständnis des Grundprinzips.

Je nach Konvergenzverhalten und Stabilität sind unterschiedliche Minimierungsalgorithmen verfügbar, die von der line-search-Methode über *steepest decent* und conjugate gradient bis hin zur NEWTON-RAPHSON-Methode in Qualität und Rechenaufwand ansteigen.^{138,139} Es ist daher durchaus üblich, Kombinationen aus diesen Methoden zu verwenden, um möglichst zeiteffizient ein nahegelegenes Minimum zu erkennen. Je nach Startpunkt der Minimierung können unterschiedliche Minima erreicht werden, weshalb es bei wiederholter Durchführung mit unterschiedlichen Startpunkten möglich ist, ein globales Minimum zu erhalten, welches den Gleichgewichtszustand der entsprechenden Struktur darstellt. Details lassen sich unter anderem in diverser Literatur finden.^{118,138,140,141}

Allgemein steigt bei den Kraftfeldmethoden die Rechenzeit quadratisch mit der Zahl der simulierten Atome an, während sie bei quantenchemischen Berechnungen in der vierten Potenz mit der Anzahl der verwendeten Basisorbitale wächst.¹⁴² Der größte Nachteil der Kraftfeldmethoden, ebenfalls bedingt durch die Reduktion der Modelle, ist der Verlust

vieler chemischer Details und Zusammenhänge. Prozesse, wie die Bindungsbildung oder der Bindungsbruch, können mit Hilfe der klassischen Kraftfeldmethoden nicht simuliert, sondern lediglich in sogenannten Pseudoreaktionen beschrieben werden.¹¹⁷ Abhilfe schaffen können in einigen Fällen reaktive Kraftfelder, bei denen die Bindungsordnung dynamisch neben dem Bindungsabstand auch vom Winkel sowie dem Torsionswinkel abhängt und die Bindungsenergie zusätzlich über die Bindungsordnung bestimmt wird.¹⁴³ Auch hier gibt es unterschiedlich parametrisierte Kraftfelder für bestimmte Modelle.¹⁴⁴⁻¹⁴⁹ Der Rechenaufwand für eine vergleichbare Modellgröße und Simulationszeit zu den klassischen Kraftfeldmethoden ist jedoch erheblich höher, weshalb der Einsatz nur dann gewählt werden sollte, wenn Pseudoreaktionen für die Modellierung nicht ausreichend sind oder der Fokus der Modellierung auf der Beschreibung eines der genannten Prozesse liegt.

3.7.1 Kraftfeldmodellierungen von *coarse grained*-Modellen

Auch die Modellierungen von Systemen auf mesoskaliger Ebene verlaufen auf Basis von Kraftfeldern. Im Vergleich zu den atomistischen Simulationen werden die Systeme noch weiter vereinfacht, wodurch die Betrachtung einzelner Atome durch die großen Strukturen unwesentlicher wird. Um die Analyse größerer Systeme und deren makroskopischen Eigenschaften zu realisieren, ist es nötig diese weiter zu vereinfachen. So kann die notwendige Größe der Simulationszelle mit der erforderlichen Simulationszeit in einer akzeptablen Rechenzeit kombiniert werden. Wie in Abb. 30 ersichtlich, wächst die Größe einer Polymerkette erheblich an, sodass Simulationszellen mit einer Größe von bis zu 100 Å notwendig sein können.

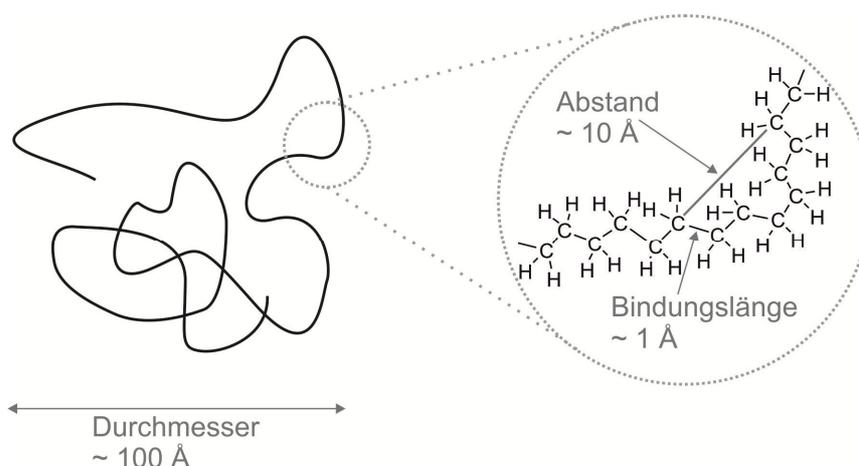


Abb. 30: Schematische Darstellung der Größenverhältnisse in einer Polymerkette.

Werden zusätzlich einige Nanometer große Füllstoffpartikel simuliert, so steigert dies die Größe der Simulationszelle zusätzlich und es können Zellen mit einer Kantenlänge im Bereich von einem Mikrometer entstehen. Einhergehend mit einer entsprechend langen Rechenzeit, um die großen Systeme umfassend simulieren zu können, stellen sich atomistische Simulationen zunehmend als ungeeignet heraus. Stattdessen werden die sogenannten *coarse grained*-Modelle verwendet, die eine Reduzierung der Freiheitsgrade um über 90 % durch die grobkörnige Struktur im Vergleich zu den atomistischen Modellen erzeugen.^{119,150} Dafür werden sogenannte Superatome gebildet, welche aus den schweren Atomen und ihren gebundenen Wasserstoffatomen bestehen.¹⁵¹ Die Superatome beschreiben die mittleren Eigenschaften der einzelnen Atomgruppen und haben als Masse jeweils die Summe der einzelnen Massen aller enthaltenen Atome.¹⁵⁰ Neben dem Begriff Superatom wird auch häufig die Bezeichnung *bead* verwendet, deren Ursprung in den sogenannten *bead-spring*-Modellen liegt. Wie auch bei den atomistischen Kraftfeldmodellierungen wird eine Polymerkette durch verschiedene *beads* beschrieben, die durch springs, den mechanischen Federn, verknüpft sind. Neben der Generierung der *coarse grained*-Modelle ist zusätzlich die Erstellung eines Kraftfeldes notwendig. Dies erfolgt über die Ermittlung der Parameter mittels des zugehörigen atomistischen Modells oder möglicher experimentell ermittelter Daten als Referenz. Aus diesem Grund muss zur Durchführung einer mesoskaligen Simulation je nach zu untersuchendem Aspekt zunächst eine passende Einteilung der *beads* gefunden werden und anschließend eine darauf basierende Parametrisierung zur Erstellung eines spezifischen Kraftfeldes erfolgen. Für beide Schritte sollen in den zwei folgenden Kapiteln Methoden vorgestellt werden, mit denen bereits erfolgreich *coarse grained*-Modellierungen durchgeführt werden konnten.

3.7.2 Methoden zur Entwicklung von *coarse grained*-Modellen

Da keine genauen Vorschriften zur ihrer Definition existieren, gibt es unterschiedliche Vorgehensweisen zur Bestimmung der *beads*, die eine bestimmte Atomgruppe repräsentieren sollen. Je nach Modell reicht die Zusammenfassung von einzelnen Molekülgruppen¹⁵² bis hin zur Repräsentation ganzer Monomere oder mehrerer Lösungsmittelmoleküle durch einen *bead*.¹¹⁹ Die Bestimmung hängt von der benötigten Genauigkeit und Komplexität des zu simulierenden Modells, beispielsweise der Stereochemie oder bestimmter Geometrieänderungen, ab. Unterschiedliche chemische Eigenschaften können aufgrund der verschiedenen Einteilungen simuliert werden. Als Beispiel sind in Abb. 31 zwei verschiedene Einteilungen für das 1-Alkyl-3-methylimidazolhexafluorophosphat gezeigt. Besonders erwähnt werden soll an dieser Stelle die verschiedenen Einteilungen des Imidazolrings. Bei der Darstellung in IL-MS 1 wurde der Ring in drei *beads* (R1, R2, R3) unterteilt, während sich ein Kohlenstoffatom und ein Wasserstoffatom im Ring gleichmäßig auf zwei *beads* (R1 und R2) aufteilen. Bei

der *bead*-Einteilung in IL-MS 2 wird der Ring lediglich durch einen *bead* (R) repräsentiert. Hier hingegen wird die Einteilung einer Methyl-Gruppe an Hand der verschiedenen Positionen in der Struktur in zwei verschiedene *beads* mit der gleichen Masse (M1 und M2) unterschieden.¹⁵² Durch die unterschiedlichen Einteilungen des Imidazolrings werden in den simulierten Neutronenbeugungsexperimenten Unterschiede sichtbar, die sich eindeutig auf die Einteilung der *beads* zurückführen lassen. Während die Einteilung im IL-MS 1 eine detailliertere Beschreibung des Rings enthält und die flache Form des Rings erhält, stimmen die simulierten Ergebnisse besonders mit den dafür typischen Peaks der experimentellen Neutronenbeugung überein. Im Gegensatz dazu sind die simulierten Peaks für das IL-MS 2 im Bereich der Methyl-Gruppen deutlich besser repräsentiert. Grund hierfür ist die genauere Modellierung der Wechselwirkungen der Alkylkette mit zwei *beads* im Gegensatz zu der Darstellung der Alkylgruppe in einem größeren *bead* wie in IL-MS 1, wodurch experimentelle und simulierte Neutronenbeugung besser übereinstimmen.¹⁵³⁻¹⁵⁵

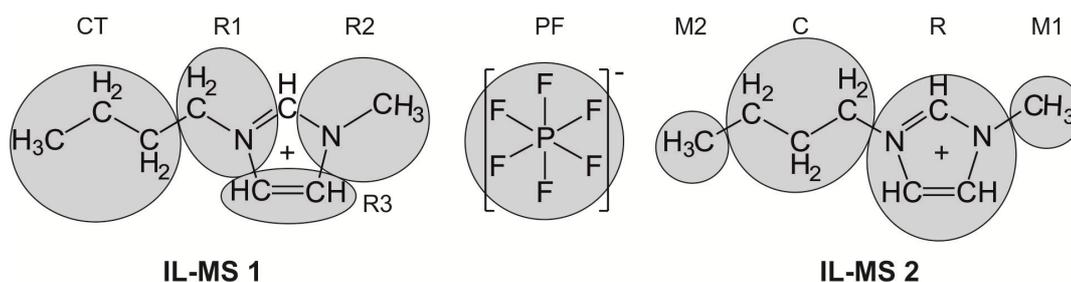


Abb. 31: Zwei mögliche *bead*-Einteilungen für 1-Alkyl-3-methylimidazol Hexafluorophosphat (Einteilung nach¹⁵²).

Neben der Einteilung der *beads* ist die Anzahl der zusammengefassten Atome der Atomgruppe ausschlaggebend für die Qualität der Simulation der Polymere. Die Anzahl der zusammengefassten Atome zu einem *bead* wird häufig als Grad des *coarse graining* bezeichnet. Auch hierfür gibt es keine genauen Vorschriften, sondern er sollte auf die zu untersuchenden Details passend abgestimmt werden. Bei einem sehr hohen Grad kann es dazu kommen, dass sehr große *beads* entstehen, die aufgrund ihrer kugelförmigen Geometrie keine Überlappung zwischen den einzelnen *beads* zeigen, weshalb andere Polymerketten die beschriebene Polymerkette schneiden können. In Abb. 32 ist schematisch das Problem der fehlenden Überlappung bei einem zu hohen *coarse graining* Grad dargestellt. Das Volumen des sphärischen *beads* ist dabei abhängig von der Summe der Volumina der zusammengefassten Atome. Werden zu viele Atome zusammengefasst, so reicht das kugelförmige Volumen nicht mehr bis zum benachbarten *bead* und somit entsteht ein Bereich, der keine intermolekularen Wechselwirkungen zeigt.¹¹⁹

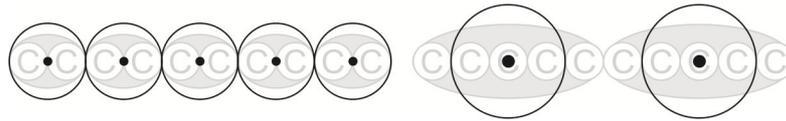


Abb. 32: Schematische Darstellung der Überlappung der *beads* bei einem *coarse graining* Grad von zwei (links) sowie die fehlende Überlappung der *beads* bei einem Grad von fünf (rechts). Die schwarzen Punkte entsprechen dem Masseschwerpunkt und der schwarze Kreis dem theoretischen Volumen des *beads*.

Am Beispiel von Polyethylen konnte gezeigt, dass die größte Anzahl an zusammenfassbaren Kohlenstoffatomen mit den zugehörigen Wasserstoffatomen für dieses System drei ist. Bei einem größeren Grad werden die Eigenschaften in den Simulationen qualitativ falsch wiedergegeben.¹¹⁹ Das bedeutet jedoch nicht, dass ein größerer Grad generell falsch ist, sondern, dass die Wahl unmittelbar strukturabhängig ist. Im Falle eines stärker vernetzten Polymers kann die Wahl eines größeren Grades durchaus möglich sein. So sind erfolgreich Simulationen durchgeführt worden, bei dem bis zu 16 Kohlenstoffatome zu einem *bead* zusammengefasst wurden.¹¹⁹ Zur Nutzung des MARTINI-Kraftfeldes, welches im folgenden Kapitel näher erläutert wird, konnte gezeigt werden, dass durchschnittlich vier schwere Atome, im Falle vom Lösungsmittel Wasser beispielsweise vier Sauerstoffatome, zu einem *bead* zusammengefasst werden können.^{156,157}

Einer weiteren Überlegung bedarf die Position der *beads* in dem *coarse grained*-Modell. Hier können die Atomkoordinaten der atomistischen Struktur genutzt werden, von denen entweder der Masseschwerpunkt oder ein zentrales Atom als Mittelpunkt der *beads* gewählt werden kann. Als Richtlinie kann hierbei angenommen werden, dass eine Bindung zwischen den Mittelpunkten zweier *beads* durch ein einfaches harmonisches Potential repräsentiert werden kann.^{119,158} Je nach Ort des Massepunktes kann zwischen einem *united atom* (ua) sowie einem *anisotropic united atom* (aua) unterschieden werden, abhängig davon, wo das Kraftzentrum angreift.¹⁵⁹

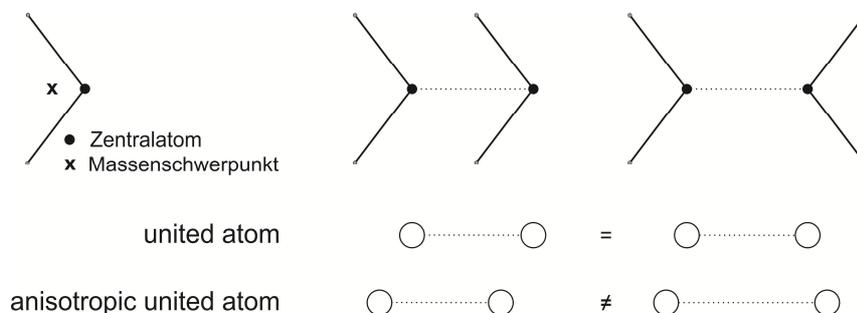


Abb. 33: Unterschied in der Platzierung der *beads* je nach gewähltem Ort des Massepunktes. Bei der *united atom*-Methode ist kein Unterschied zwischen den gezeigten Strukturen zu erkennen, während die Strukturen unterschiedlich ausfallen, wenn der Masseschwerpunkt als Ort des Massepunktes gewählt wird (angepasst nach ¹⁵⁹).

3.7.3 Methoden zur Entwicklung eines Kraftfeldes für *coarse grained*-Modelle

Durch die individuelle Definition der *beads* als Grundlage zur Erzeugung von *coarse grained*-Modellen existiert im Gegensatz zu den atomistischen Kraftfeldern keine Auswahl an vorparametrisierten Kraftfeldern. Zusätzlich ist durch die Reduzierung der Freiheitsgrade der Fokus der Simulation entscheidend für das notwendige Kraftfeld. Es muss beachtet werden, dass es weder Ziel noch Schwerpunkt der Simulationen auf mesoskaliger Ebene ist, die Eigenschaften der zugehörigen atomistischen Modelle wiederzugeben, es muss vielmehr im Vorfeld entschieden werden, welche Eigenschaft untersucht werden soll. Abhängig davon sind in der Literatur unterschiedliche Methoden zur Generierung eines Kraftfeldes beschrieben. Unabhängig von der Methode wird jedoch immer ein Referenzmodell benötigt, um einzelne Parameter herleiten zu können. Je nach Art des Referenzmodells auf dem die Parametrisierung basiert, kann zwischen struktur-, potential- sowie kraft-basierten Verfahren unterschieden werden.¹⁶⁰ Hierbei ist die Wahl des Referenzmodells und der Observablen abhängig von dem zu erstellenden Modell. In vielen Fällen, wie bei der (iterativen) BOLTZMANN-Inversion, wird die radiale Verteilungsfunktion des atomistischen Systems zur Anpassung des Kraftfeldes des zugehörigen *coarse grained*-Modells genutzt.¹⁵⁸ Genauso ist es möglich, experimentell ermittelte Ergebnisse wie die thermodynamischen Eigenschaften oder Ergebnisse der Infrarot- oder NMR-Spektroskopie zur Entwicklung des Kraftfeldes zu nutzen.³⁰

Alternativ können die Methoden durch die Art der Parametrisierung unterschieden werden und in iterative und nicht-iterative Methoden eingeteilt werden. Hierbei zählen zu den iterativen Methoden Verfahren wie die iterative BOLTZMANN-Inversion¹¹⁹ oder die inverse Monte-Carlo Methode^{161,162} und zu den nicht-iterativen Methoden die BOLTZMANN-Inversion¹⁶³ oder das *force matching*.¹¹⁹ Als Gegensatz zu den genannten Methoden soll das MARTINI-Kraftfeld erwähnt werden, welches auf eine korrekte Reproduktion der Potentiale zur Beschreibung struktureller Details eines bestimmten Systems verzichtet und darauf abzielt, einen breiten Bereich an Anwendungen ohne eine zusätzliche Parametrisierung abzudecken. Als Grundlage für diese Arbeit sollen in den folgenden Abschnitten einige dieser Methoden kurz erläutert werden.

Bei der BOLTZMANN-Inversion werden die Parameter eines Kraftfeldes aus der Verteilung eines Freiheitsgrades oder einer Funktion ermittelt, die vom selbigen abhängig ist. Dabei kann dieser Freiheitsgrad beispielsweise ein Winkel oder eine Bindungslänge sein, alternativ wird die radiale Verteilungsfunktion (Radial Distribution Function, RDF) einer atomistischen Berechnung als Grundlage genutzt.^{158,164} Hieran soll im folgenden die BOLTZMANN-Inversion exemplarisch gezeigt werden.

Die radiale Verteilungsfunktion beschreibt allgemein die Häufigkeit $H(r)$ eines bestimmten radialen Abstandes r zweier Atome oder *beads*. Wie in Abb. 34 schematisch dargestellt, werden hierfür die Atome oder *beads* des gleichen Typs (blau) in einer

definierten Kugelschale mit Radius r und der Dicke δr um ein Atom oder *bead* eines zweiten Typs (dunkelrot) gezählt.

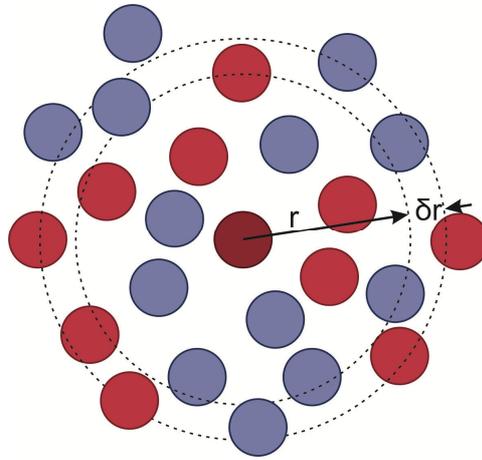


Abb. 34: Schematische Darstellung zur Bestimmung der RDF.

Diese Häufigkeit wird im Vergleich zu der Häufigkeit für den bestimmten radialen Abstand zweier Atome eines idealen Gases betrachtet, die neben dem radialen Abstand von der Teilchendichte abhängig ist (Gl. (27)). Um den Vergleich auszudrücken, wird die Häufigkeit auf die Häufigkeit des Abstandes im idealen Gas normiert (Gl. (28)).

$$H_{\text{ideal}}(r) = 4\pi r^2 \rho_n dr$$

$H_{\text{ideal}}(r)$	Häufigkeit im idealen Gas	(27)
r	Radius	
ρ_n	Teilchendichte	

$$g(r) = \frac{H(r)}{N \cdot H_{\text{ideal}}(r)}$$

$g(r)$	radiale Verteilungsfunktion	(28)
$H(r)$	Häufigkeit	
N	Teilchenanzahl	
$H_{\text{ideal}}(r)$	Häufigkeit im idealen Gas	

Dieses Vorgehen erlaubt Aussagen über die räumliche Umgebung eines Atoms bzw. *beads* zu treffen. Bedingt durch die endliche Menge an *beads* in einer Simulation zeigt die ermittelte radiale Verteilungsfunktion nur einen recht groben Verlauf, weshalb diese über mehrere Zeitschritte einer Dynamik gemittelt wird. Ein typischer Verlauf einer radialen Verteilungsfunktion einer LENNARD-JONES-Flüssigkeit ist in Abb. 35 dargestellt. Die Maxima ergeben sich aus den resultierenden Gleichgewichtsabständen der jeweiligen Wechselwirkungen zwischen den Atomen bzw. *beads*. Das Integral eines Maximums, bis zum folgenden Minimum, entspricht der Koordinationszahl (CN) der zugehörigen Koordinationssphäre. Das bedeutet, dass aus der RDF die Anzahl der nächsten Nachbarn bestimmt werden kann.

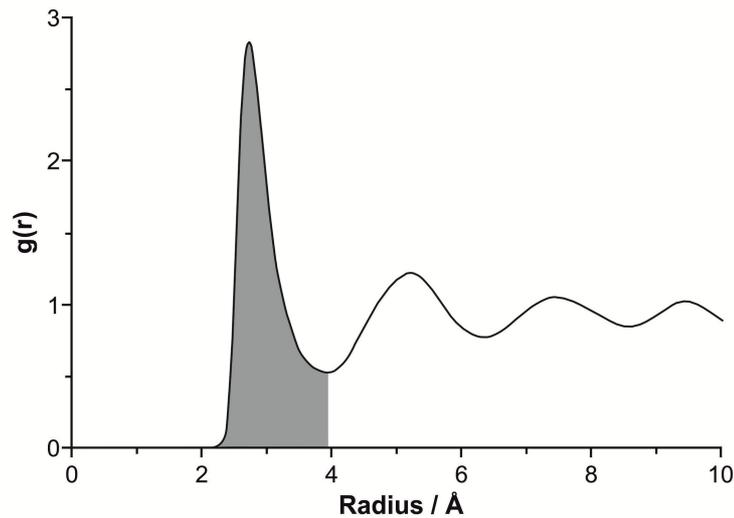


Abb. 35: Radiale Verteilungsfunktion einer LENNARD-JONES-Flüssigkeit. Die grau markierte Fläche entspricht der CN der ersten Koordinationssphäre.

Die graue Fläche in Abb. 35 entspricht der CN der ersten Koordinationssphäre. Berechnen lässt sich die CN allgemein nach Gl. (29).

$$CN = 4\pi \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r) \rho dr$$

CN	Koordinationszahl	(29)
r	Radius	
$g(r)$	radiale Verteilungsfunktion	
ρ	Dichte	

Aus der RDF lässt sich erkennen, ob es sich bei einem System um eine periodische Struktur oder einen amorphen Festkörper bzw. eine Flüssigkeit handelt. Diese Eigenschaft ist nützlich um die Größe einer Simulationszelle zu beurteilen. Im Falle einer zu klein gewählten Simulationszelle zeigt die RDF auch bei einer amorphen Struktur eine Periodizität, welche sich an Hand der gleichmäßigen Verteilung der Maxima erkennen lässt.

In der BOLTZMANN-Inversion, die dem Lösen der Gl. (30) entspricht, ergibt sich ein Potential, das in erster Näherung die Wechselwirkungen in der Simulationszelle widerspiegelt und den ungefähren Verlauf der RDF beschreibt.

$$V = -k_B \cdot T \cdot \ln g(r)$$

V	Potential	(30)
k_B	BOLTZMANN-Konstante	
T	Temperatur	
$g(r)$	radiale Verteilungsfunktion	

Die iterative BOLTZMANN-Inversion ist eine Verbesserung der beschriebenen BOLTZMANN-Inversionsmethode, bei der das aus Gl. (30) erhaltene Potential über eine

Iterationsschleife optimiert wird. Hierfür wird zu dem aktuellen Potential in jedem Iterationsschritt n ein Korrekturterm addiert (Gl. (31)).

$$V^{n+1} = V^n + \Delta V^n \quad \begin{array}{ll} V^{n+1} & \text{n+1-ter Iterationsschritt} \\ V^n & \text{n-ter Iterationsschritt} \\ \Delta V^n & \text{Korrekturterm} \end{array} \quad (31)$$

Zur Berechnung des Korrekturterms muss neben der atomistischen Ziel RDF $g_{\text{Ziel}}(r)$ auch die RDF aus der Moleküldynamik des *coarse grained*-Modells $g_{\text{Test}}(r)$ bestimmt werden. Dieser wird aus dem Quotienten der Ziel RDF und der momentanen *coarse grained*-RDF gebildet. Je nach Verhältnis der beiden RDFs senkt oder hebt der Quotient das Ausgangspotential ab bzw. an, wodurch sich nach Gl. (32) das verbesserte Potential ergibt.¹¹⁹ Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis der Unterschied zwischen beiden Potentialen kleiner ist als ein bestimmter Schwellenwert bzw. bis der Verlauf beider Funktionen identisch ist.

$$V^{n+1} = V^n + k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{g_{\text{Test}}(r)}{g_{\text{Ziel}}(r)} \right) \quad \begin{array}{ll} V^{n+1} & \text{n+1-tes Potential} \\ V^n & \text{n-tes Potential} \\ k_B & \text{BOLTZMANN-Konstante} \\ T & \text{Temperatur} \\ g_{\text{Test}}(r) & \text{aktuelle radiale} \\ & \text{Verteilungsfunktion} \\ g_{\text{Ziel}}(r) & \text{Ziel radiale} \\ & \text{Verteilungsfunktion} \end{array} \quad (32)$$

Bei der *force matching* Methode ist es das Ziel, die Kräfte in einem *coarse grained*-System so zu bestimmen, dass sie die korrespondierenden Summen der Kräfte in dem zugehörigen atomistischen Modell abbilden. Eine erfolgreiche Anwendung des Verfahrens konnte bereits für verschiedene Systeme wie Peptide,^{165,166} reine¹⁶⁷ oder gemischte¹⁶⁸ Doppelschichten, Kohlenhydrate,¹⁶⁵ einfache Flüssigkeiten,^{169,170} ionische Flüssigkeiten,^{171,172} Ruß-Nanopartikel¹⁷³ sowie zur Simulation einer Ionenbrücke durch eine Membran¹⁷⁴ gezeigt werden. Der Nutzen dieser Methode liegt vor allem in einem besseren dynamischen Verhalten der *coarse grained*-Modelle, wie beispielsweise der Selbst-Diffusion.¹⁶⁹ Falls bei der Erstellung des Kraftfeldes keine Näherungen benutzt wurden, gehen keine Details bei der Übertragung auf das *coarse grained*-Modell verloren. In diesem Fall entspricht die Hyperfläche des *coarse grained*-Modells exakt der Hyperfläche des Referenzmodells. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Parametrisierung gut mit kleinen Systemen erfolgen kann. Die gewonnen Parameter des Kraftfeldes können anschließend zur Simulation größerer Modelle genutzt werden.¹¹⁹ Das MARTINI-Kraftfeld ist ursprünglich gut parametrisiert worden für Lipid-Modelle sowie Tensid-Systeme¹⁷⁵ und wurde später verbessert und verallgemeinert für Modelle mit polaren und unpolaren Wechselwirkungen.¹⁵⁶ Die Entwicklung des MARTINI-Kraftfeldes basiert auf dem Vergleich des Nernstschen Verteilungskoeffizienten für die

jeweiligen Atomgruppen in einem Öl-Wasser Gemisch. Dabei wurde das Kraftfeld so generiert, dass die Ergebnisse der Simulation mit den thermodynamische Werten übereinstimmen. Als Ergebnis ist ein Kraftfeld entstanden, welches vorparametrisierte *bead*-Typen enthält, die auf unterschiedliche Modelle übertragen werden können. Um das Kraftfeld nutzen zu können, müssen lediglich die *bead*-Typen der modellspezifisch definierten Atomgruppen charakterisiert werden. Hierfür kann zunächst zwischen den vier verschiedenen Wechselwirkungen der Atomgruppen unterschieden werden: den polaren, den apolaren, den unpolaren sowie den geladenen Wechselwirkungen. Zusätzlich zu diesen vier Hauptwechselwirkungen gibt es Unterkategorien, die zum einen die Wasserstoffbindungen (Donator (d), Akzeptor (a), beides (da), keine (0)) zum anderen den Grad der Polarität, mit Zahlen aufsteigend von 1 für geringe Polarität bis hin zu 5 für hohe Polarität, beschreiben.¹⁵⁶

Durch die vereinfachte Modellstruktur sowie die verringerte Anzahl an Freiheitsgraden sind, unabhängig von der Methode zur Parametrisierung des Kraftfeldes, in den meisten Fällen für eine geeignete Simulation der Bewegung und Wechselwirkungen der *beads* eine kleinere Auswahl an Potentialen ausreichend. Meist genügen lediglich die Potentiale für die Bindungen, die Winkel sowie die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zur Beschreibung der *coarse grained*-Systeme.¹⁷⁶ Im einfachsten Fall kann auch hier zur Repräsentation der Bindungen und der Winkel wie bei den atomistischen Kraftfeldern ein harmonisches Potential verwendet werden. Ebenso kann als ein genaueres Potential das quartische oder das MORSE-Potential genannt werden. Zur Beschreibung der intermolekularen VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen wird eines der beiden LENNARD-JONES-Potentiale benutzt.

3.8 Temperatur und Thermostate

Die Temperatur und ihre Änderung kann den thermodynamischen Zustand eines Systems beschreiben und ist damit ein wichtiger Bestandteil der Moleküldynamik. Die kinetische Energie liefert in einer Simulation über die Geschwindigkeiten der Atome den Zusammenhang zwischen der Temperatur als makroskopische Größe und den simulierten mikroskopischen Eigenschaften. Die Verteilung der Geschwindigkeiten von Atomen bei einer bestimmten Temperatur ist allgemein durch die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung in Gl. (33) gegeben.¹⁷⁷

$$f(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

v	Geschwindigkeit	(33)
m	Masse	
k_B	BOLTZMANN-Konstante	
T	Temperatur	

Diese Verteilung beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen bei einer definierten Temperatur des Systems eine bestimmte Geschwindigkeit besitzt. In Abb. 36 sind exemplarisch einige Verteilungen der Geschwindigkeiten von Wassermolekülen für verschiedene Temperaturen gegeben.

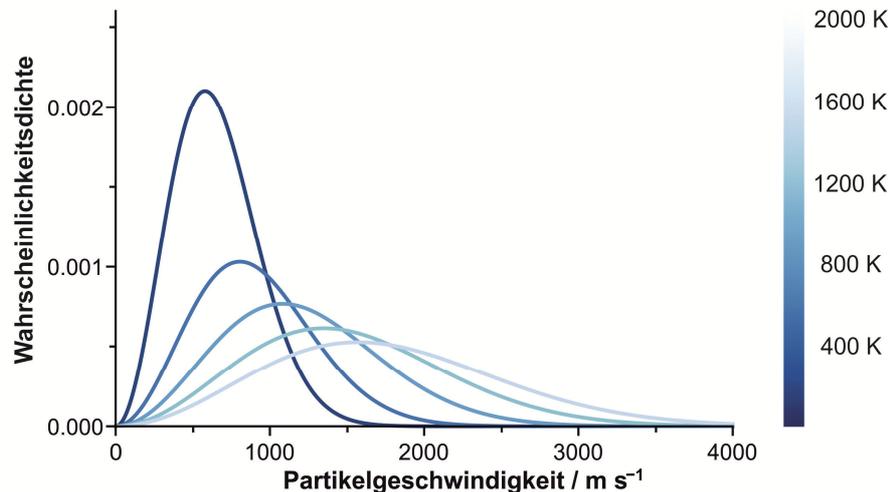


Abb. 36: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen für Geschwindigkeiten von Wassermolekülen bei verschiedenen Temperaturen.

Die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung wird in der Moleküldynamik genutzt, um randomisiert die Startgeschwindigkeiten auf die Atome zu verteilen, sodass im Mittel die gewünschte Temperatur erreicht wird. Während der Moleküldynamik kommt es zu Änderungen der Temperatur, welche über die durchschnittliche kinetische Energie aus Gl. (34) berechnet werden kann.

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{N_f k_B T}{2} \quad (34)$$

$\langle K \rangle$	durchschnittliche kin. Energie
\vec{p}	Impuls
m	Masse
N_f	Anzahl der Freiheitsgrade
k_B	BOLTZMANN-Konstante
T	Temperatur

Die Änderung der Temperatur entsteht durch den Austausch von kinetischer und potentieller Energie während der Dynamik. Je nach Wahl des Ensembles für eine Moleküldynamik ist es nötig, die gewünschte Temperatur konstant zu halten, um beispielsweise andere physikalische Daten wie die Dichte bei Raumtemperatur berechnen zu können. Hierfür ist ein Thermostat notwendig, der die Änderungen der Temperatur anpasst, um die gewünschte Temperatur möglichst beständig einzuhalten. Die Regulation der Temperatur in einer Moleküldynamik durch einen Thermostaten kann über

unterschiedliche Algorithmen geschehen.¹⁷⁸ Im Folgenden werden drei unterschiedliche Thermostaten genauer beschrieben. Dabei handelt es sich um die velocity-scaling-Methode, die eine starke Beeinflussung der Temperatur bewirkt, den BERENDSEN Thermostaten, der in den atomistischen Simulationen als Thermostat verwendet wurde, sowie den NOSÉ-HOOVER-Thermostaten, der zur Regulierung der Temperatur in den *coarse grained*-Modellierungen genutzt wurde.

Bereits seit den 1970er Jahren wird die velocity-scaling-Methode als einfachste und drastische Form der Temperaturkontrolle angewendet.^{179,180} Weicht die momentane Temperatur von der vorher definierten Zieltemperatur T_0 ab, so werden die Geschwindigkeiten aller Atome gleichzeitig nach Gl. (35) angepasst.

$$v_{i,\text{neu}} = \sqrt{\frac{T_0}{T}} v_{i,\text{akt}}$$

v_{neu}	neue Geschwindigkeit	(35)
v_{akt}	aktuelle Geschwindigkeit	
T_0	Zieltemperatur	
T	momentane Temperatur	

Auf sehr effiziente Weise kann dem System Energie zugeführt oder entnommen werden, wobei natürliche Fluktuationen der Temperatur nicht zugelassen werden. Daher kann die Methode nicht genutzt werden, um ein realitätsnahes thermodynamisches Ensemble zu erzeugen und daraus resultierend auch nicht zur Auswertung makroskopischer Größen des Modells. Insgesamt ist die Methode sehr stabil und dient zur schnellen Erzeugung von Gleichgewichtszuständen, jedoch ist auch hier die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes abhängig von der Größe des Systems. Je größer das System ist, desto länger muss die Simulationszeit gewählt werden. Befindet sich das System im Gleichgewicht, so kann ein angemessener Thermostat zur Erzeugung thermodynamisch realistischer Trajektorien verwendet werden.

Eine solche Variante für den Austausch der thermischen Energie zwischen dem System und einem externen Bad ist die BERENDSEN-Methode, bei der die Geschwindigkeit von jedem Atom mit einem Faktor λ (Gl. (36)) multipliziert wird (Gl. (38)).¹²¹

$$\lambda = \sqrt{1 - \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T - T_0}{T} \right)}$$

λ	Faktor	(36)
Δt	Zeitschritt	
τ	Abklingkonstante	
T	Temperatur	

$$v_{i,\text{neu}} = \lambda \cdot v_{i,\text{akt}}$$

v_{neu}	neue Geschwindigkeit	(37)
λ	Faktor	
v_{akt}	aktuelle Geschwindigkeit	

Durch den Term wird eine Kontrolle zur Temperaturregulierung gewonnen, deren Stärke mit der Abklingkonstanten variieren kann. Liegt die Abklingkonstante in der von Δt bzw. ist die Abklingkonstante $\tau = \Delta t$, liegt eine ähnlich starke Regulierung der Temperatur wie

bei der velocity-scaling-Methode vor, während bei einer sehr großen Abklingkonstanten nahezu keine Temperaturkontrolle erfolgt. Ist die Abklingkonstante τ um das 100- bis 400-fache größer als der gewählte Zeitschritt Δt , so findet eine Temperaturkontrolle statt, die nur kleine Eingriffe in die Trajektorien der Dynamik zur Folge hat, die Zieltemperatur aber dennoch erhalten wird. Hat das System die Zieltemperatur erreicht, so wird die Geschwindigkeiten der Atome nicht reguliert und die Bewegung der Atome ist nur von den auftretenden Kräften im System abhängig.

Der NOSÉ-HOOVER-Thermostat basiert auf der Idee, ein System um einen zusätzlichen fiktiven Freiheitsgrad zu erweitern, um einen Wärmeaustausch zwischen dem System und einem externen Bad repräsentieren zu können. Dem Freiheitsgrad wird eine fiktive Masse sowie eine Position und eine Geschwindigkeit zugeordnet. Die Voraussetzung zur erfolgreichen Nutzung des NOSÉ-HOOVER-Thermostaten ist, dass das System ergodisch ist. In diesem Fall werden, unabhängig vom Anfangszustand, nach hinreichend langer Zeit alle Zustände des Systems durchlaufen, weshalb der Thermostat eher ungeeignet ist zur Temperaturkontrolle bei der Simulation von Systemen mit hoher Symmetrie, wie zum Beispiel bei einem idealen Kristall (Abb. 37).

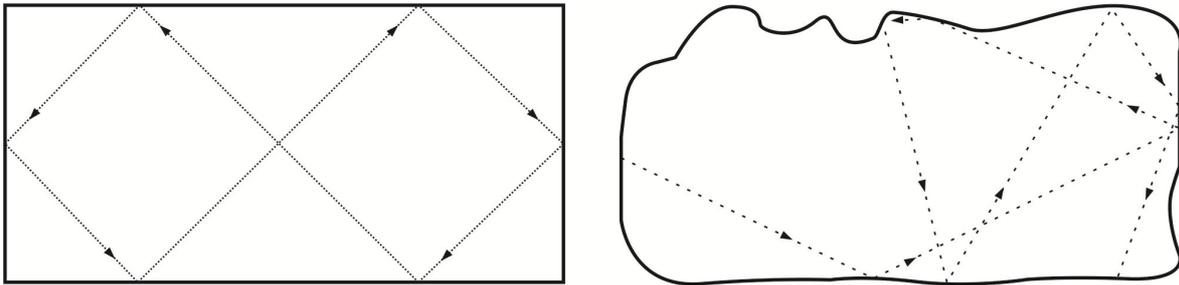


Abb. 37: Links: ein nicht-ergodisches System; rechts: ein ergodisches System.

Die Temperaturkontrolle verläuft hierbei über die Berechnung der Änderung eines Reibungskoeffizienten ζ , dargestellt in Gl. (38), der auf den Impuls der Atome übertragen wird.

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - g k_B T}{Q}$$

ζ	Reibungskoeffizient	
\vec{p}	Impuls	
m	Masse	
g	Anzahl der Freiheitsgrade	(38)
k_B	BOLTZMANN-Konstante	
T	Temperatur	
Q	fiktive Masse	

Abhängig von der hypothetischen Masse, die die Geschwindigkeit der Temperaturkontrolle bestimmt, wird die Wärme zwischen dem Wärmereservoir und den Atomen entsprechend ausgetauscht. Eine große Masse führt dabei zu sehr langsamen Relaxationszeiten, während eine kleine Masse eine starke Regulierung der Temperatur zur Folge hat. Bei einer geeigneten Wahl der fiktiven Masse können jedoch realistische Trajektorien erhalten werden, die für das erweiterte System einem mikrokanonischen Ensemble (NVT) und für die beobachteten Atome einem kanonischen Ensemble (NVE) entsprechen.^{178,181} Basierend auf der Idee von NOSÉ¹⁸¹ kann die Masse aus Gl. (39) mit einer typischen Relaxationszeit von 1 ps bestimmt werden.

$$Q_{\text{ratio}} = \frac{Q}{\tau^2 g k_B T_0} \quad (39)$$

Q	Kopplungskonstante
τ	Relaxationszeit
g	Anzahl der Freiheitsgrade
k_B	BOLTZMANN-Konstante
T	Temperatur

Die Masse Q lässt sich durch eine Veränderung des Skalierungsfaktors Q_{ratio} variieren. Allgemein sollte die Masse so gewählt werden, dass sie den Zusammenhang zwischen der Stabilität der Lösung und der höchsten frequenziellen Bewegung der Struktur beschreibt. Der Skalierungsfaktor steigt dabei proportional zur Anzahl der Atome oder *beads* in der Simulationszelle an.

3.9 Druck und Barostate

Der Druck ist neben der Temperatur eine weitere grundlegende thermodynamische Größe zur Definition des Zustandes eines Systems, der Standard Atmosphärendruck beträgt 1,013 bar. Allgemein ist der Druck definiert als Kraft pro Flächeneinheit (Gl. (40)).

$$p = \frac{F}{A} \quad (40)$$

p	Druck
F	Kraft
A	Fläche

Für einen Würfel mit einem bestimmten Volumen und der zugehörigen Kantenlänge als Simulationszelle ergibt sich die Kraft in x-Richtung als Impuls pro Zeit (Gl. (41)).

$$F_x = \frac{2mv_x}{\frac{2l}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{l} \quad (41)$$

F_x	Kraft in x-Richtung
m	Masse
v_x	Geschwindigkeit in x-Richtung
l	Länge

Damit ergibt sich ein Druck p_x auf die Fläche in x-Richtung Gl. (42).

$$p_x = N \cdot \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

p_x	Druck in x-Richtung	
N	Teilchenzahl	
m	Masse	
$\langle v_x^2 \rangle$	Mittelwert der quadratischen Geschwindigkeit in x-Richtung	(42)
V	Volumen	

Mit der Annahme, dass die Bewegung der Atome zufällig ist und der Mittelwert der quadratischen Geschwindigkeiten in jede Raumrichtung identisch ist, ist folglich auch der Druck auf alle Wände gleich, weshalb sich ein Gesamtdruck des Systems wie in Gl. (43) ergibt.

$$pV = \frac{N}{3} m \langle v^2 \rangle = nRT$$

p	Druck	
V	Volumen	
N	Teilchenzahl	
	Masse	
$\langle v^2 \rangle$	Mittelwert der quadratischen Geschwindigkeit	(43)
n	Stoffmenge	
R	Gaskonstante	
T	Temperatur	

Es lässt sich erkennen, dass die mittlere Geschwindigkeit eines Atoms nur von der Temperatur und nicht vom Druck oder Volumen abhängt. Folglich kann die kinetische Energie eines Atoms wie in Gl. (44) durch den Druck beschrieben werden.

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}}$$

p	Druck	
V	Volumen	(44)
E_{kin}	kin. Energie	

Da der Druck lediglich durch eine einzige Zahl dargestellt wird, wird impliziert, dass es sich um eine skalare Größe handelt. Tatsächlich ist der Druck ein Tensor, der als eine mathematische Funktion eine bestimmte Anzahl von Vektoren auf einen Wert abbildet und wie in Gl. (45) beschrieben werden kann.¹⁸²

$$p = \begin{pmatrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} \end{pmatrix}$$

p	Drucktensor	
p_{ij} : i	Normalenrichtung der Ebene	(45)
j	Wirkrichtung der Spannung	

Der Tensor beinhaltet als Einträge auf der Diagonalen Kräfte, die entlang einer der drei Raumrichtung auf eine Fläche wirken und damit die Druckspannung ausüben, während die nicht diagonalen Einträge der Scherspannung entsprechen.

Wie bei der Temperatur sind während einer MD je nach Ensemble ebenfalls Algorithmen zur Regulierung des Druckes notwendig. Im Folgenden sollen die zwei in dieser Arbeit verwendeten Barostaten, der BERENDSEN sowie der SOUZA-MARTINS Barostat, vorgestellt werden. Allgemein kann der Druck durch Änderung der Koordinaten der Partikel und der Größe der Einheitszelle unter periodischen Randbedingungen variiert werden. Dabei wird das Volumen der Zelle vergrößert, sofern der Druck innerhalb der Zelle größer ist als der vorgeschriebene Druck und entsprechend in anderer Richtung.

In der BERENDSEN Methode¹²¹ wird das System an ein Druckbad gekoppelt, um den gewünschten Zieldruck beizubehalten. Die Stärke der Kopplung ist definiert durch die Kompressibilität γ des Systems sowie einer Relaxationszeitkonstanten τ . Bei jedem Schritt werden die x-,y-, und z-Koordinaten von jedem Atom mit einem Faktor μ skaliert, der in Gl. (46) definiert ist.

$$\mu = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau} \gamma [p_{\text{mom}} - p_0]\right)^{1/3}$$

μ	Skalierungsfaktor	(46)
Δt	Zeitschritt	
τ	Relaxationszeitkonstante	
γ	Kompressibilität	
p_{mom}	momentaner Druck	
p_0	Zieldruck	

Die kartesischen Koordinaten der Einheitszellvektoren werden mit dem gleichen Faktor skaliert. Somit wird die Einheitszelle gleichmäßig geändert, sodass die Größe, jedoch nicht die Form der Zelle variiert. Aus diesem Grund ist die Nutzung des BERENDSEN-Barostaten für induzierte Veränderungen in der Kristallstruktur ungeeignet, da sich hierbei sowohl die Zellgröße als auch die Form der Zelle ändert.

Die Berechnung des Drucks mit Hilfe des BERENDSEN-Barostaten erfolgt mit einer Einheitsmatrix als Drucktensor. Das bedeutet, dass von allen Seiten ein gleicher Druck auf die Zelle wirkt. Im Gegensatz dazu ist es möglich, mit dem SOUZA und MARTINS-Barostaten¹⁸³ Schwankungen der Zellform zu simulieren, indem der metrische Tensor G , eine mathematische Darstellung der Zelle, als eine dynamische Variable genutzt wird. Dabei ergibt sich eine kinetische Energie (Gl. (47))

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} Q_{\text{SM}} (\det G) \text{Tr}(G \cdot G^{-1} \cdot G \cdot G^{-1})$$

E_{kin}	kin. Energie	(47)
Q_{SM}	Skalierungsparameter	
G	metr. Tensor	

und eine potentielle Energie (Gl. (48)).

$$E_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} \text{Tr}((\text{deth})h^{-1} \cdot \sigma \cdot h)$$

E_{pot}	pot. Energie	(48)
h	Zellmatrix	
σ	äußerer Druck	

Der SOUZA-MARTINS-Barostat kann genutzt werden, um Moleküldynamiken mit einer konstanten Spannung zu erzeugen. Der Spannungstensor wird dabei konstant gehalten, wodurch als Ergebnis eine anisotrope Moleküldynamik erhalten wird. Auf diese Weise kann von einer oder mehreren Seiten ein Druck auf die Simulationszelle ausgeübt werden. Es ist offensichtlich, dass diese Dynamik keinem echten Gleichgewichtsensemble entspricht, jedoch nützlich ist für die Simulation des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens sowie der Berechnung des Elastizitätsmoduls eines Systems.

4 Material und Methoden

In den folgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Simulationstechniken vorgestellt und globale Einstellungen der einzelnen Methoden erläutert.

4.1 Simulationssoftware und Simulationsstrategie

Alle Simulationen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe des Softwarepakets Materials Studio der Firma Biovia durchgeführt. Das Programm ist aufgrund der einfachen Bedienung via graphischer Oberfläche benutzerfreundlich und eignet sich gut für Simulationen hinsichtlich chemischer oder materialwissenschaftlicher Fragestellungen. Es sind eine Vielzahl unterschiedlicher Module zu klassischen, quantenchemischen sowie statistischen Simulationsmethoden enthalten, die sowohl für die atomistischen als auch für *coarse grained*-Modelle genutzt werden können. Außerdem ist es möglich, mit selbstgeschriebenen Perl-Skripten, die enthaltenen Tools in Materials Studio anzusteuern. Das kommerziell erhältliche COMPASS-Kraftfeld sowie dessen Erweiterung zum COMPASS II-Kraftfeld, welches für die Simulationen der atomistischen Modelle genutzt wird, ist neben weiteren möglichen Kraftfeldern wie dem Dreiding-Kraftfeld oder dem Universal-Kraftfeld (UFF) in dem Softwarepaket enthalten.

Nachdem die Erstellung der atomistischen Simulationszellen über das Modul Amorphous Cell in Materials Studio erfolgt ist, werden die Simulationen und Analyse der ORMOCER-Systeme sowie die Erstellung der atomistischen Referenzmodelle für die dentalen Kompositmaterialien ausschließlich über das Kraftfeldmodul Forcite durchgeführt. Analysemethoden und Simulationstechniken können für die *coarse grained*-Modelle über das Modul Mesocite ausgewählt werden. Die Erstellung von Simulationszellen der *coarse grained*-Modelle ist ebenfalls in Materials Studio möglich, erfolgt aber im Rahmen dieser Arbeit über einen selbstentwickelten Algorithmus, der in Kapitel 4.2.2 näher erläutert wird. Unabhängig vom Forcite oder Mesocite Modul sind in beiden Fällen Methoden wie Energieminimierungen und Moleküldynamikrechnungen mit verschiedenen Ensembles möglich. Ebenso können Analysen hinsichtlich der Eigenschaften der Modelle, wie beispielsweise der Dichte, der Temperatur oder der RDF, in beiden Modulen erfolgen. Allerdings bietet die Software trotz umfangreicher Dokumentationen und Hilfen keinen tiefen Einblick in die Funktionsweisen der Algorithmen. Zudem liegen ein Teil der Kraftfelder, wie beispielsweise die COMPASS-Kraftfelder, verschlüsselt vor, sodass einzelne Parameter nicht eingesehen oder individuell angepasst werden können.

4.2 Das ORMOCER-System ORMOCCLAD

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen beschrieben, ist die genaue Zusammensetzung der ORMOCER-Materialien, die für die dentalen Restaurationen genutzt werden, öffentlich nicht zugänglich. Um jedoch beide Synthesestufen eines solchen Materials simulieren zu können, wurde auf ein verwandtes ORMOCER-System, dem Wellenleiter ORMOCCLAD, zurückgegriffen. Die eingesetzten Precursoren sind vergleichbar mit möglichen Precursoren für die dentalen Materialien. Es ist mit drei verschiedenen Precursoren (Abb. 38) ein komplex zu simulierendes System, da bereits im ersten Syntheseschritt eine Vielzahl von Oligomeren gebildet werden kann. Die Polymerisationsreaktion kann ausschließlich an der Acrylatgruppe des MEMOs erfolgen. Hier ist ein Polymerisationsumsatz von über 90 %, bei einem verhältnismäßig geringen Anteil an polymerisierbaren Doppelbindungen, bemerkenswert und ebenfalls eine Herausforderung in der Simulation. Grund für diese Schwierigkeit sind die eingeschränkten Bewegungsmöglichkeiten der Atome mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz. Als Zusammensetzung wurde das für das System typische Verhältnis von 25 mol% : 50 mol% : 25 mol% für MEMO : DPD : TFPTMS gewählt. In Abb. 38 sind die Precursoren und ihre Rolle bei der Bildung des finalen Materials zusammenfassend dargestellt.

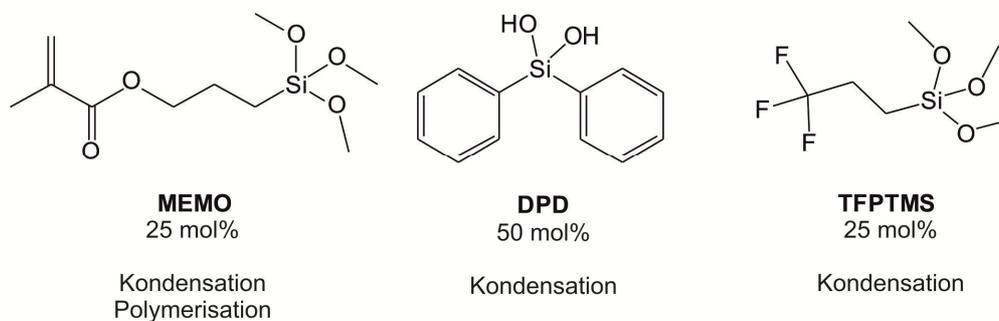


Abb. 38: Zusammensetzung und Eigenschaften der Precursoren des ORMOCER-Systems ORMOCCLAD.

4.3 Dentale Komposite

Zur Modellierung der Kompositmaterialien wird die organische Matrix durch das Monomer Bis-GMA sowie das Verdünnungsmittel TEGDMA repräsentiert. Dabei werden systematisch verschiedene Zusammensetzungen der beiden Monomere untersucht, um die Polymerisationsschrumpfung sowie das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Matrix für die verschiedenen Zusammensetzungen nachzubilden. Da hierfür experimentelle

Werte vorliegen, können die Simulationen gleichzeitig genutzt werden, um später das entwickelte Kraftfeld zu überprüfen. Es werden für die atomistischen und die mesoskaligen Simulationen jeweils sechs Simulationszellen generiert. Dabei wächst bzw. sinkt der Monomergehalt jedes Monomers in Schritten von 20 wt%. Für Simulationszellen, die neben der organischen Matrix einen Füllstoffpartikel enthalten, beträgt die Zusammensetzung 10 wt% Nanopartikel und 90 wt% organische Matrix, während diese für alle Modelle aus 70 wt% Bis-GMA und 30 wt% TEGDMA besteht (Abb. 39). Für die Simulationszellen mit einem Nanofüllstoff liegen keine experimentellen Werte vor, sodass hierbei die Aussagen über die Polymerisationsschrumpfung sowie über das Spannungs-Dehnungs-Verhalten und die Berechnung des Elastizitätsmodul auf den Ergebnissen der Modellierungen basieren. Für die Simulationen der organischen Matrix mit Nanofüllstoff werden ausschließlich die *coarse grained*-Modelle genutzt.

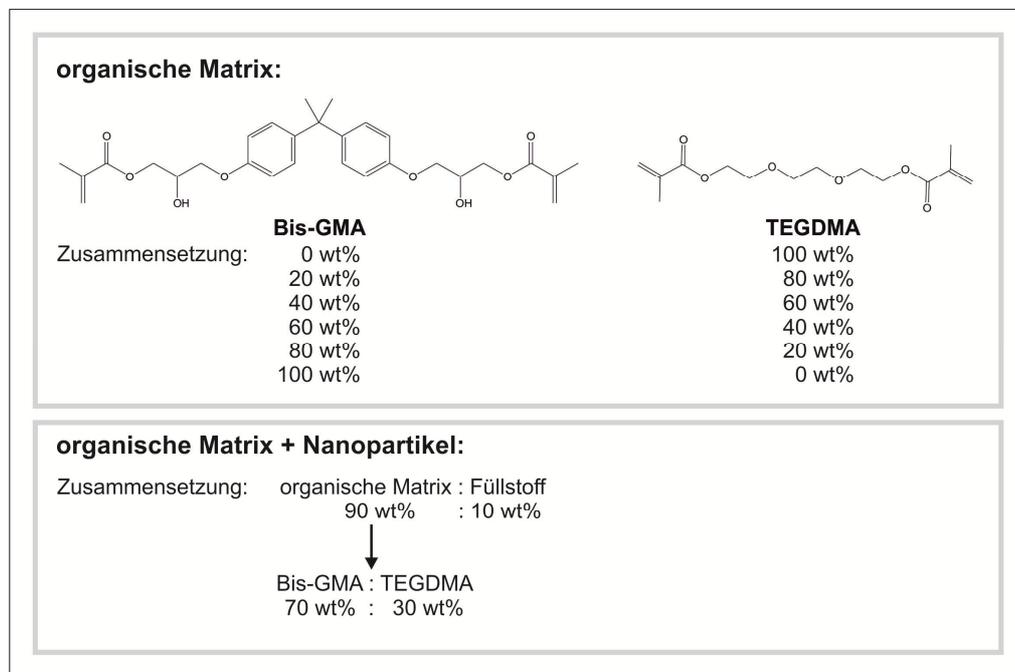


Abb. 39: Zusammensetzung der Simulationszellen, die das dentale Kompositmaterial enthalten. Die rein organische Matrix wird für unterschiedliche Massenverhältnisse simuliert und zur Simulation der organischen Matrix mit einem Füllstoffpartikel wird ein konstantes Verhältnis der organischen Matrix angenommen und jeweils das Füllstoffpartikel variiert.

4.4 Strukturgenerierung

Zur Durchführung aller Simulationen bedarf es zunächst der Erstellung geeigneter Simulationszellen. Diese können auf verschiedene Weisen generiert werden, weshalb im Folgenden kurz das Vorgehen erläutert wird, welches in dieser Arbeit genutzt wurde.

4.4.1 Die atomistischen Modelle

Die Generierung der atomistischen Modelle erfolgt nach dem Monte-Carlo-Prinzip über die zufällige Platzierung von Molekülen in der Simulationszelle mit Hilfe des Moduls Amorphous Cell.^{184,185} Als Eingabe erfolgt die Anzahl der Moleküle, die in der Simulationszelle platziert werden sollen, sowie die gewünschte Zieldichte, welche der experimentellen Dichte entspricht. Daraus ergeben sich die Kantenlängen der Simulationszelle, sodass eine Eingabe der Größe nicht erforderlich ist.

Zur Platzierung der Moleküle werden Techniken verwendet, die auf dem sogenannten METROPOLIS-Algorithmus basieren.¹⁸⁶ Randomisiert werden Moleküle in einer bestimmten Konformation in der Simulationszelle platziert. Werden einem Molekül mehr als einer Platzierungsmöglichkeit zugesprochen, so können anschließend Energieänderungen berechnet werden, die sich aus der Änderung einer Bindungslänge, eines -winkels oder eines Torsionswinkels ergeben.¹⁸⁴ Auf diese Weise wird ein Pool an möglichen Konformationen für eine Struktur erzeugt, die anschließend nach bestimmten Ausschlusskriterien wie *ring spearing* oder *close contacts* validiert werden. Alle geeigneten Strukturen werden mit der BOLTZMANN-Gewichtung (Gl. (49)) evaluiert und abschließend wird eine Konformation zufällig ausgewählt.

$$w_i = e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad \begin{array}{ll} w_i & \text{Wahrscheinlichkeit} \\ E_i & \text{Energie} \\ k_B & \text{BOLTZMANN-Konstante} \\ T & \text{absolute Temperatur} \end{array} \quad (49)$$

Auf diese Weise werden Strukturen mit zu großer Energie direkt aussortiert bzw. ungünstige Konformationen minimiert. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis eine Simulationszelle mit der gewünschten Anzahl an Molekülen gebildet ist. Durch diese Art der Generierung ist die Erzeugung energetisch ungünstiger Strukturen unwahrscheinlicher als in traditionellen Monte Carlo-Simulationen.

Nach der Erzeugung der Simulationszelle wird diese, unter Freigabe der Gitterkonstanten, mit Hilfe des *Smart* Algorithmus strukturoptimiert (Konvergenzkriterien: Energie: 10^{-4} kcal·mol⁻¹, Kraft: 0,005 kcal Å mol⁻¹). Der *Smart* Algorithmus besteht aus einer Kombination aus der *steepest descent*-Methode, dem NEWTON-RAPHSON-Verfahren (ABNR-Variante) sowie den quasi-NEWTON-Strategien, in der Nähe des lokalen Minimums.¹⁸⁴ Allgemein empfiehlt es sich, eine größere Anzahl an Simulationszellen auf diese Weise zu erstellen, aus der am Ende das energetisch günstigste Modell ausgewählt wird. Daher werden in dieser Arbeit jeweils 1000 Simulationszellen erzeugt, aus denen das Modell mit der geringsten Energie ausgegeben wird.

4.4.2 Die *coarse grained*-Modelle

Die Erstellung der Simulationszellen für die *coarse grained*-Modelle erfolgen alle über einen selbstentwickelten Algorithmus, der sich in drei Schritte einteilen lässt (Tab. 2).

Tab. 2: Verfahren zur Generierung mesoskaliger Simulationszellen

	Dynamik (Dauer)	Ziel	Abbruchkriterium
1. Schritt		Platzierung der <i>beads</i>	
2. Schritt	NVE (10 - 100 ps)	Durchmischen der Matrix	Zeit, abhängig von der Simulationszelle
3. Schritt	NVT (< 1 ns)	Reduzieren der Energie	Zieltemperatur erreicht

Zu Beginn wird berechnet, wie viele Moleküle der verschiedenen Sorten die Simulationszelle insgesamt enthalten soll. Aus der gewünschten Anzahl wird anschließend das, auf ganze Zahlen gerundete, Verhältnis der unterschiedlichen Moleküle gebildet und entsprechend in der Simulationszelle platziert. Sobald die gewünschte Anzahl einer Molekülsorte erreicht ist, werden die restlichen Moleküle aufgereiht. Das Volumen der Simulationszelle ist dabei abhängig von der Anzahl der eingesetzten Moleküle und ergibt sich als Summe der Volumina fiktiver Würfel um jedes Molekül (Abb. 40). Anschließend werden die Moleküle über eine Folge verschiedener Moleküldynamiken mit maximal 1 ns durchmischt und das Volumen der Simulationszelle so angepasst, dass sie den gewünschten Startparametern entspricht. Als Thermostat wird der NOSÉ-HOOVER-Thermostat^{181,187,188} genutzt und der Druck wird mit dem BERENDSEN-Algorithmus¹²¹ reguliert. Ziel ist es dabei, eine energetisch günstige Simulationszelle zu erstellen, die der gewünschten Dichte bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 298 K entspricht. Es muss beachtet werden, dass die erstellten Simulationszellen nicht equilibriert sind, sodass weitere Moleküldynamikrechnungen nötig sind. Da diese jedoch nicht mehr zur Erzeugung der Simulationszellen zählen, werden sie an dieser Stelle nicht näher behandelt, sondern erst bei der Simulation der Materialeigenschaften in Kapitel 4.6.

Die Simulationszellen die einen Nanopartikel enthalten werden auf die gleiche Weise generiert, hier wird jedoch zunächst in eine Ecke der Füllstoff platziert und anschließend in der restlichen Simulationszelle die organische Matrix verteilt.

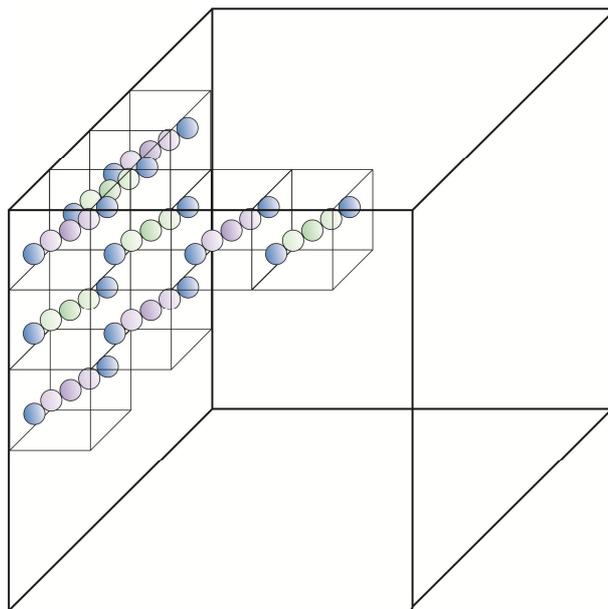


Abb. 40: Schematische Darstellung zur Generierung einer Simulationszelle. Die beiden Moleküle werden in diesem Beispiel abwechselnd in der Simulationszelle platziert, weshalb das Verhältnis 50:50 ist. Das Volumen der Simulationszelle ergibt sich als Summe der Volumina aller Würfel, indem jeweils ein Molekül formal platziert wird.

4.5 Modellentwicklung der Pseudoreaktionen

Zur Simulation der Synthese der Materialien wurden sogenannte Pseudoreaktionsalgorithmen entwickelt, um möglichst wirklichkeitsgetreue Kondensationsprodukte und Polymere zu generieren. Diese realistischen Modelle sind wichtig, um daraus aussagekräftige Eigenschaften der Materialien ableiten zu können. Da in den klassischen Kraftfeldmodellierungen die Ausbildung bzw. der Bruch von Bindungen nicht simuliert werden kann, sind Algorithmen notwendig, durch die unter bestimmten Kriterien eine Bindungsbildung oder ein Bindungsbruch initiiert wird.¹¹⁷ Als Anforderungen an die Modellentwicklung der Pseudoreaktionen sind eine gute Übertragbarkeit auf verschiedene Systeme sowie eine einfache Möglichkeit der Anpassung spezifischer Reaktionsabläufe zu nennen. Hierzu zählen beispielsweise der Reaktionsumsatz, die Reaktivität einzelner Atome, beeinflusst durch Faktoren wie Kettenlänge oder sterische Hinderung sowie die bevorzugte Bildung gewisser Strukturen, beispielsweise in Abhängigkeit vom pH-Wert. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Möglichkeit, den Mechanismus an experimentelle Daten anpassen zu können.

4.5.1 Atomistische Kondensationsreaktion für das ORMOCER-System

Zur Modellierung eines Systems mit mehreren reaktiven Monomeren muss beachtet werden, dass nicht nur die Bildung eines spezifischen Kondensationsproduktes, sondern eine Vielzahl unterschiedlicher Oligomere möglich sind. In Abhängigkeit vom pH-Wert,

bei dem die Kondensationsreaktion durchgeführt wird, können sich entweder bevorzugt Stränge oder verzweigte Oligomere als Harze bilden.⁴² Der in dieser Arbeit entwickelte Algorithmus generiert auf dynamische Weise direkt aus den Zellen der Precursoren Oligomere, die auf einem experimentell ermittelten ²⁹Si-NMR basieren. Vor Beginn müssen Angaben über die in Tab. 3 aufgeführten Eigenschaften getroffen werden, die den Ablauf des Algorithmus bestimmen. Zudem sind die Einstellungen angegeben, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Tab. 3: Übersicht der nötigen Einstellungen die vor der Durchführung des Kondensationsalgorithmus definiert werden müssen bzw. können

Einstellungen, die festgelegt werden müssen:

Eigenschaften:	Gewählte Einstellungen:
1) Eine Zelle als Startstruktur, die die Precursoren im gewünschten Verhältnis enthält.	
2) Die Temperatur und der Druck, bei denen die Reaktion ablaufen soll.	T: 298 K; p: 1,013 bar
3) Das Verhältnis der unterscheidbaren Siliciumzentren im Harz, welche sich aus dem experimentell ermittelten ²⁹ Si-NMR ergeben. Eine Beschreibung der verschiedenen Zentren ist im Anhang gegeben.	
4) Angaben zur Geometrieoptimierung.	Energie: 10 ⁻⁴ kcal·mol ⁻¹ Kraft: 0,005 kcal Å ⁻¹ mol ⁻¹

Einstellungen, die bei Bedarf variiert werden können:

Eigenschaften:	Gewählte Einstellungen:
5) Je nach pH-Wert können entsprechende Reaktivitäten gewählt werden, um die Bildung bestimmter Oligomerstrukturen zu bevorzugen.	Beide Faktoren wurden getestet
6) Angaben zur Moleküldynamikrechnung.	NpT, T: 298 K; p: 1,013 bar

Nach Angabe der Einstellung kann die dynamische Kondensation gestartet werden. Der Algorithmus ist schematisch in Abb. 41 zu sehen. Zu Beginn wird mit Amorphous Cell eine Simulationszelle als Startstruktur generiert, die die Precursoren im richtigen Monomerverhältnis enthält. Anschließend wird eine Energieminimierung mit dem *Smart* Algorithmus für maximal 5000 Schritte berechnet, anschließend werden die Abstände zwischen den Silicium Atomen gemessen. Zwischen den beiden Silicium-Atomen mit dem geringsten Abstand wird eine Bindung gezogen und die entsprechende Abgangsgruppe, entweder Wasser oder Methanol, aus der Simulationszelle gelöscht.

Durch die Bindungsbildung verändert sich das Verhältnis der Siliciumzentren, welches nach jedem Schritt berechnet wird.

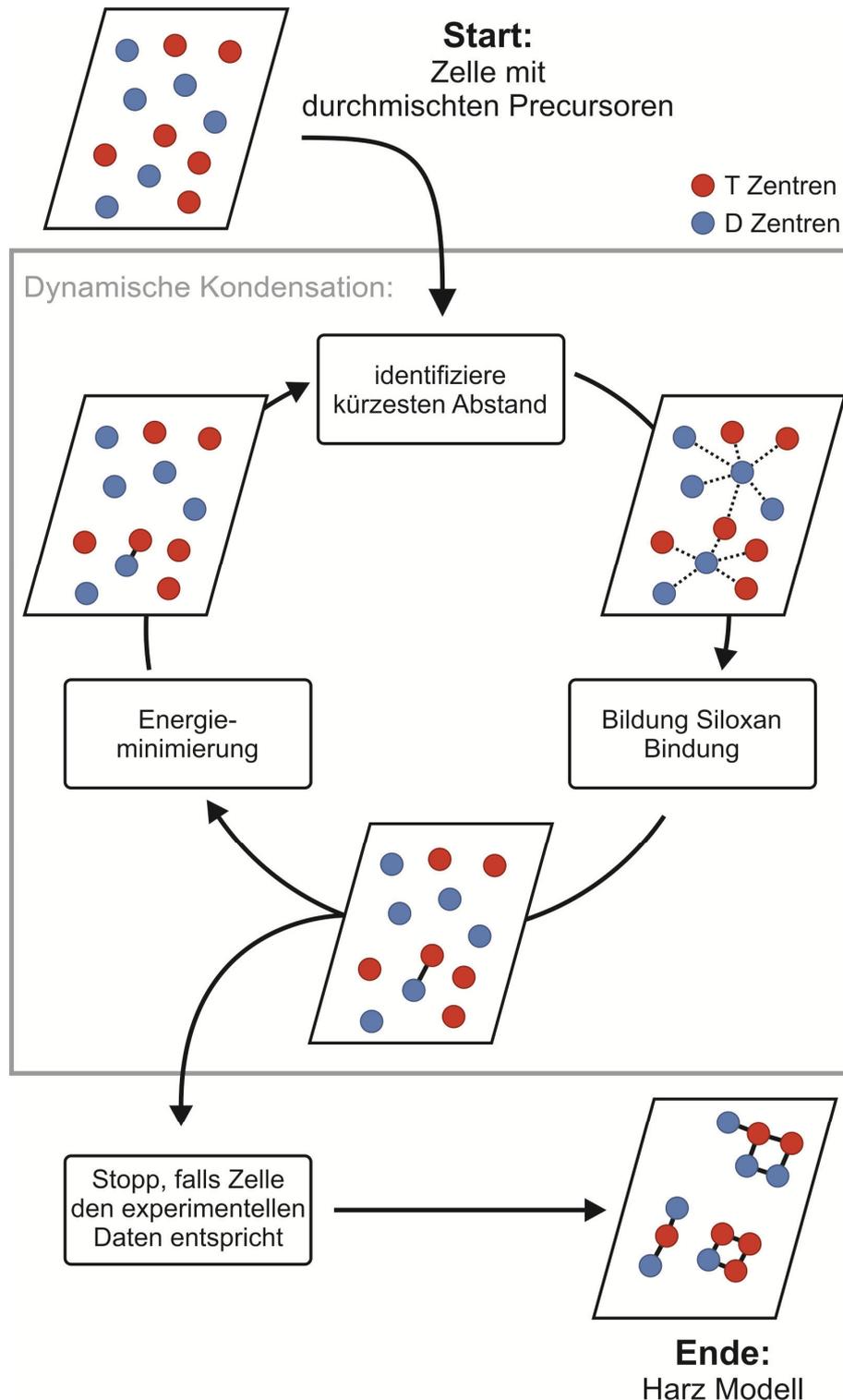


Abb. 41: Schematische Darstellung des Algorithmus zur dynamischen Erzeugung von Oligomerstrukturen (angepasst nach ¹¹⁷). Es muss eine Simulationszelle mit dem richtigen Precursorenverhältnis vorgegeben werden. Anschließend wird ein Algorithmus durchlaufen der über Energieminimierungen und Ermittlung der kürzesten Abstände zwischen zwei Siliciumzentren Oligomere generiert, die in der finalen Harzstruktur dem ²⁹Si-NMR entsprechen.

Anschließend wird überprüft, ob das Ziel-Verhältnis der Siliciumzentren aus dem experimentellen ^{29}Si -NMR erreicht ist. Wenn das der Fall ist, wird der Algorithmus abgebrochen, andernfalls wird erneut eine Energieminimierung gestartet. Generell ist es auch möglich, statt der Energieminimierungen kurze Moleküldynamiken zu simulieren, hierbei verlängert sich die Rechenzeit jedoch entsprechend. Unabhängig von der gewählten Methode wird anschließend wieder der Abstand gemessen und eine Bindung gezogen.

Um die Entstehung bestimmter Strukturen zu bevorzugen oder zu vermeiden, können gewisse Reaktivitäten den einzelnen Siliciumzentren zugeordnet werden (Abb. 42). So nimmt die Größe des Silicium-Sauerstoff-Netzwerkes, die Anzahl der bereits geknüpften Verbindungen sowie die entstehende Struktur⁴², die bei der Bildung einer neuen Bindung entsteht, über einen spezifischen Faktor Einfluss auf die Distanz zwischen zwei Siliciumatomen. Zusätzlich können Faktoren so gewählt werden, dass die Bildung kettenförmiger oder verzweigter Strukturen bevorzugt entstehen, abhängig von den Reaktionsbedingungen die der Algorithmus repräsentieren soll.

Nach Ermittlung der neu entstandenen Abstände werden die beiden Siliciumatome mit kürzester Distanz über eine Siloxanbrücke verknüpft. Für eine spätere Analyse muss beachtet werden, dass während des Verfahrens die Energien der Simulationszellen durch eine Änderung der Atomzusammensetzungen nicht vergleichbar sind. Jedoch können die Harzzellen, sofern die gleiche Startstruktur und ein gleiches Verhältnis der Siliciumzentren aus den NMR-Daten gewählt wurde, in ihren Energien verglichen werden.

Nach Beendigung des Algorithmus wird ein Dokument erhalten, das eine Simulationszelle bestehend aus dem kondensierten Harz enthält, welches das gewünschte Verhältnis der Siliciumzentren, beispielsweise aus einem experimentell ermittelten ^{29}Si -NMR, wiedergibt.

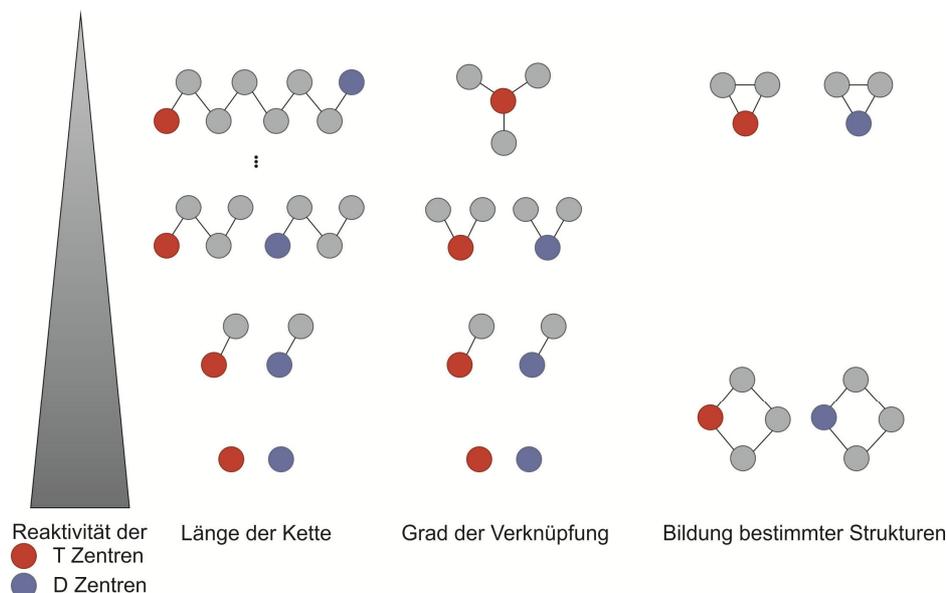


Abb. 42: Schematische Darstellung der Einflüsse auf die Reaktivität zur Bildung bestimmter Strukturen. Die Reaktivität der Siliciumzentren sinkt mit steigender Kettenlänge sowie steigendem Verknüpfungsgrad. Außerdem ist die Reaktivität gering und damit der Faktor entsprechend hoch, sofern Strukturen generiert werden, deren Vorkommen energetisch ungünstig sind.

4.5.2 Radikale Polymerisationsreaktion für atomistische Modelle

Die radikalische Polymerisation ist sowohl der zweite Schritt in der Synthese der anorganisch-organischen Hybridpolymere als auch der Aushärtungsschritt der dentalen Kompositmaterialien. Wie in der Kondensation werden auch in der Polymerisation neue Bindungen gebildet, die in klassischen Kraftfeld-Simulationen durch Algorithmen eingefügt werden müssen. Dafür werden immer zwei benachbarte Methacrylatgruppen verbunden und somit kleine Polymereinheiten gebildet. Mögliche Methoden zur Erstellung der Polymere sind in der Literatur zu finden. Das Verfahren kann entweder manuell¹² oder in dynamischer Weise^{117,126} geschehen. Die erstgenannte Methode führt jedoch dazu, dass nicht zwangsläufig realistische Strukturen gebildet werden und daraus resultierend falsche Materialeigenschaften berechnet werden können.¹¹⁷ Die dynamischen Ansätze basieren auf einer wiederholten Abfolge von Moleküldynamiksimulationen, woraus erheblich realistischere Modelle hervorgehen. Hierbei kann zwischen Dynamiken mit einer festen und einer flexiblen Suchzeit unterschieden werden,^{117,126} wobei für die vorliegende Arbeit das Verfahren mit der flexiblen Suchzeit entwickelt wurde und daher im folgenden Abschnitt erläutert wird (Abb. 43).

Vor Beginn des Pseudoreaktionsalgorithmus müssen einige Einstellungen und Reaktionskriterien definiert werden.

- 1) Die Startstruktur mit der Harzzelle muss eingefügt werden.
- 2) Die Reaktionstemperatur und der Polymerisationsumsatz müssen festgelegt werden.
- 3) Der maximale Abstand zwischen den Reaktionspartnern muss festgelegt werden.

Der Algorithmus beginnt mit der zufälligen Wahl eines Radikals als Startpunkt für die Polymerisation. Die Definition eines Atoms als Radikal erfolgt unter Änderung des Kraftfeldtyps von $c3=$ zu $c3$. Die Polymerisation verläuft als eine *Kopf-Schwanz-Reaktion*, sodass ein Radikal aus den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung ausgewählt wird, die mit weiteren Kohlenstoffatomen verknüpft sind (*Kopf*). Nach einer Moleküldynamikrechnung, mit einer Länge von 100 fs und 1 fs Zeitschritt, werden die Abstände zwischen dem Radikal und den äußeren Kohlenstoffatomen der Doppelbindungen (*Schwanz*) analysiert. Sofern ein Abstand kleiner ist als der festgelegte "Reaktionsabstand", wird eine Bindung zwischen dem Radikal und dem Kohlenstoffatom eingefügt und entsprechend die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen zu einer Einfachbindung verändert. Das andere Kohlenstoffatom der Doppelbindung wird als neues Radikal definiert. Anschließend wird eine neue Dynamik gestartet, bei der die Geschwindigkeiten der Atome zufällig zugeordnet werden. Wird keine Bindung gebildet, so bleiben die Geschwindigkeiten der Atome erhalten und die Dynamik wird fortgesetzt.

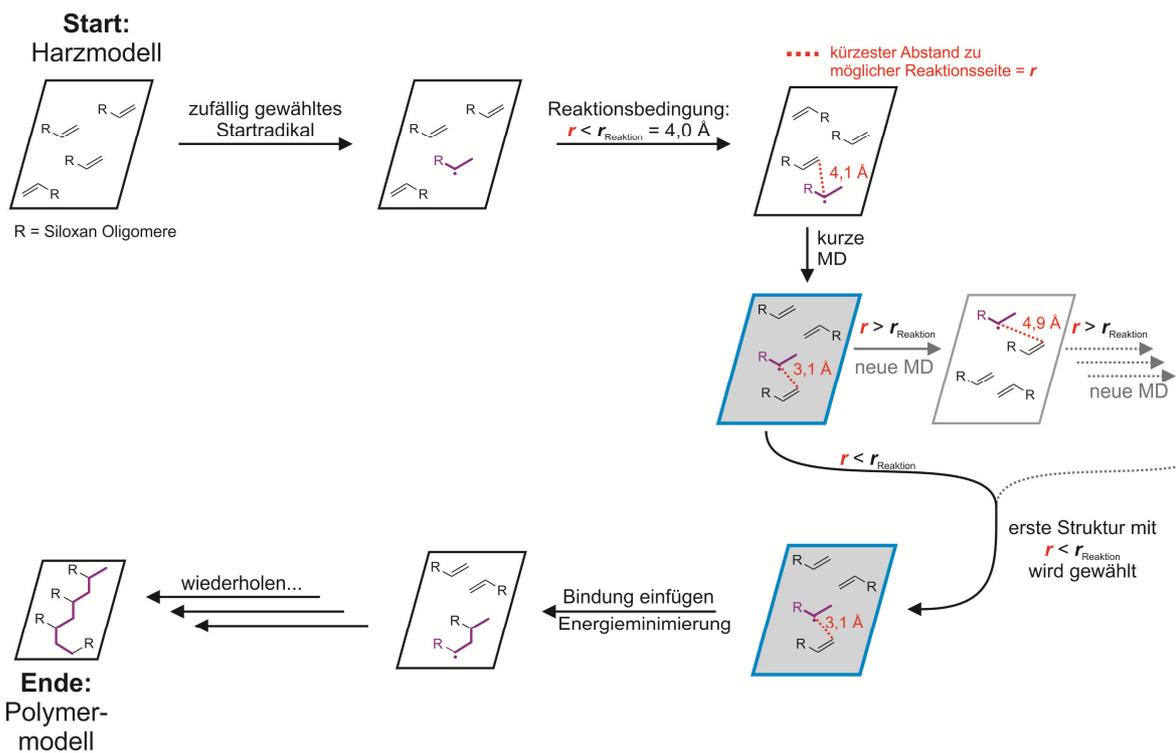


Abb. 43: Mechanismen zur Simulation der atomistischen Polymerisation mit flexibler Suchzeit. Die MD wird unterbrochen, sobald ein Abstand ermittelt wurde, der der Reaktionsbedingung entspricht. Nach Bildung der neuen Bindung wird die Struktur energieminiert und dieser Vorgang bis zum Erreichen des Polymerisationsumsatzes wiederholt. Als Ergebnis erhält man ein Polymer Modell.

In dieser Arbeit wurde der Reaktionsabstand auf 4 Å definiert und eine "Reaktion" ist demnach nur bei kleineren Distanzen zwischen Kohlenstoffatom und Radikal möglich. Dieser Abstand wird jedoch schrittweise um 0,1 Å angehoben, wenn die gesamte Simulationszeit seit Bildung der letzten Bindung 100 ps beträgt. Nach Bildung einer neuen Bindung wird eine Energieminimierung durchgeführt und der Polymerisationsumsatz überprüft. Stimmt er mit dem experimentell ermittelten Umsatz überein, so ist der Algorithmus beendet. Im anderen Fall wird erneut eine Moleküldynamikrechnung gestartet, bis der Polymerisationsumsatz erreicht ist.

4.5.3 Radikale Polymerisationsreaktion für *coarse grained*-Modelle

Zur Generierung der Polymere für die *coarse grained*-Modelle bedarf es ebenfalls einer Pseudoreaktion. Durch die Vergrößerung der Systeme ist auch eine Vereinfachung des Mechanismus nötig. Die Besonderheit bei dieser Pseudoreaktion liegt darin, dass nach der Zusammenfassung der Atomgruppen zu *beads* die Doppelbindungen nicht mehr vorhanden sind. Hierdurch lässt sich neben der Vereinfachung der Modelle ebenfalls eine notwendige Vereinfachung des Algorithmus erkennen, der schematisch in Abb. 44 dargestellt ist. Die Polymerisation, als Reaktion auf atomarer Ebene, wird in der mesoskaligen Simulation ausschließlich zwischen den *bead*-Typen BT-1 durchgeführt, da in diesem *bead* die Doppelbindung enthalten ist.

Vor Beginn müssen dieselben Einstellungen und Reaktionskriterien wie in der atomistischen Polymerisation definiert werden.

- 1) Die Startstruktur mit der Harzzelle muss eingefügt werden.
- 2) Die Reaktionstemperatur und der Polymerisationsumsatz müssen festgelegt werden.
- 3) Der "Reaktionsabstand" muss festgelegt werden.

Wie bei der atomistischen Polymerisation beginnt der Algorithmus mit der zufälligen Wahl eines Radikals, das in diesem Fall der randomisierten Auswahl einer bestimmten Anzahl an BT-1-*beads* entspricht. Sie beträgt ein Prozent der Gesamtmasse und variiert somit von Simulationzelle zu Simulationzelle. Vergleichbar zur atomistischen Polymerisation wird eine Moleküldynamik über 100 fs gerechnet und anschließend werden die Abstände zwischen dem Radikal-*bead* und den weiteren BT-1-*beads* bestimmt. Auch hier wird eine Bindung gezogen, falls der kürzeste Abstand zwischen dem Radikal-*bead* und einem BT-1-*bead* niedriger ist als der definierte Suchabstand, der in dieser Arbeit auf 5 Å festgesetzt wurde. Dieser Abstand ist im Bereich der kleinsten Abstände, die während der Polymerisation auftreten, er kann bei Bedarf jedoch variiert werden. Der BT-1-*bead* wird zum neuen Radikal-*bead* und erneut wird eine Dynamik berechnet. Die Definition des Radikals erfolgt ebenfalls über eine Änderung des Kraftfeldtyps.

Falls alle gemessenen Abstände größer sind als der definierte Suchabstand wird eine kurze Dynamik wiederholt, wobei ab 1500 Negativdurchgängen der Reaktionsabstand bis zur Bindungsbildung nach jeder Dynamik um jeweils $0,1 \text{ \AA}$ erhöht wird. Der Algorithmus wird bis zum Erreichen des gewünschten Polymerisationsumsatzes wiederholt.

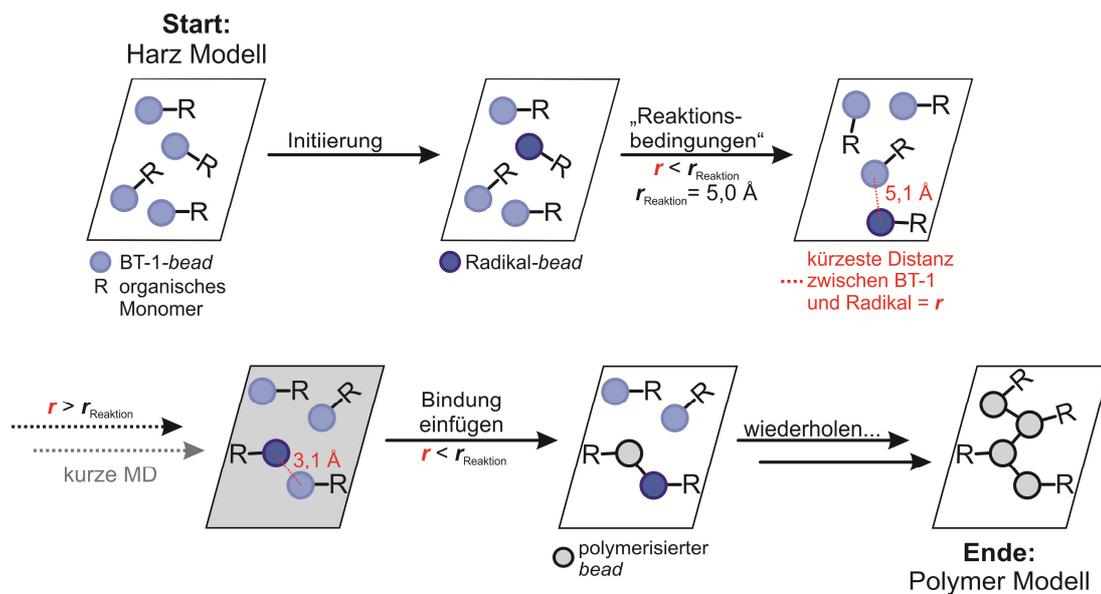


Abb. 44: Schematische Darstellung des Algorithmus der Polymerisation für ein *coarse grained*-Modell. Vergleichbar zur atomistischen Polymerisation wird zunächst ein Radikal gebildet. Anschließend wird eine MD berechnet, die unterbrochen wird sobald ein Abstand zwischen einem Radikal-bead und einem BT-1 bead unter dem gewünschten Reaktionsabstand liegt. Nach Bildung der Bindung wird der Vorgang wiederholt bis zum Erreichen des gewünschten Polymerisationsumsatzes.

Aufgrund der Größe der Simulationszellen von *coarse grained*-Modellen und der damit einhergehenden Zunahme an Rechenzeit besteht die Möglichkeit, auf die kurzen Dynamiken zwischen den einzelnen Bindungsbildungen zu verzichten und das Polymer innerhalb eines Schrittes zu bilden (Abb. 45). In diesem Fall wird ebenfalls ein zufällig ausgewählter BT-1-bead als Radikal-bead definiert, anschließend die Abstände zwischen dem Radikal und den weiteren BT-1-beads bestimmt und direkt eine neue Bindung zwischen dem Radikal- und dem BT-1-bead mit kürzester Distanz gezogen. Der BT-1-bead wird als neuer Radikal-bead definiert und es werden wieder die Abstände zwischen dem neuen Radikal und den weiteren BT-1-beads gemessen und eine Bindung gezogen. Dieser Vorgang wird bis zum Erreichen des Polymerisationsumsatzes fortgesetzt und abschließend wird die Struktur energieminiert.

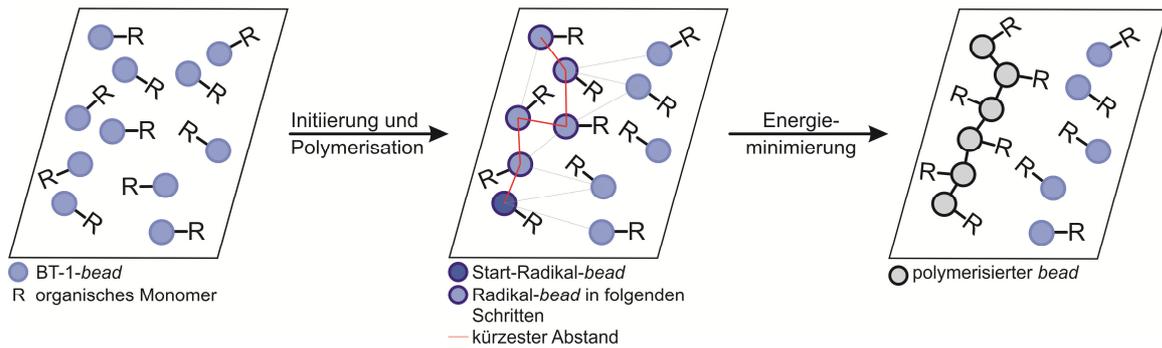


Abb. 45: Schema der Polymerisation für große *coarse grained*-Modelle. Das Polymer wird innerhalb eines Schrittes durch Bildung einer Bindung zwischen dem Radikal- und dem BT-1-bead gebildet, ohne die Berechnung kurzer Moleküldynamiksimulationen.

In dieser Arbeit wurde für die Simulation der organischen Matrix die Polymerisation mit kurzen Dynamiken verwendet, um möglichst realistische Polymere zu erhalten und entsprechend die Eigenschaften der organischen Matrix beurteilen zu können. Durch die starke Zunahme der Größe für die Simulationszellen, die Partikel und Matrix enthalten, und den damit einhergehenden Anstieg der Rechenzeit wurde bei der Polymerisation für die Zellen mit Partikel auf die kurzen Dynamiken verzichtet und demnach die als zweites beschriebene Polymerisationsmethode genutzt.

Abschließend ist in Tab. 4 eine Übersicht über die verwendeten Methoden aus den vorherigen Kapiteln für die verschiedenen Modelle zu finden.

Tab. 4: Übersicht der verwendeten Pseudoreaktionen zur Modellierung der unterschiedlichen Systeme.

	Kondensation	Polymerisation
ORMOCER	dynamische Kondensation	atomistische Polymerisation mit flexibler Suchzeit
Komposit atomistisch		atomistische Polymerisation mit flexibler Suchzeit
Komposit nur organische Matrix		<i>coarse grained</i> -Polymerisation mit kurzen MD
Komposit Matrix und Füllstoff		<i>coarse grained</i> -Polymerisation ohne MD

4.6 Simulation der Materialeigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die Strategien zur Simulation der Materialeigenschaften vorgestellt. Hierbei wird sowohl das Vorgehen in Materials Studio als auch bei Nutzung eines Perl Skriptes der entsprechende Algorithmus erklärt.

4.6.1 Dichte und Polymerisationsschrumpfung

Zur Berechnung der Dichte wird für die atomistischen Modelle eine 5 ns lange und für die *coarse grained*-Modelle eine 20 ns lange Moleküldynamiksimulation berechnet. Als globale Einstellungen werden die Dynamiken im isobaren-isothermen Ensemble (NpT), mit je 1 fs als Zeitschritt bei Standardbedingungen, also einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 298 K, durchgeführt. In allen Simulationen zur Ermittlung der Dichte wird der BERENDSEN-Barostat genutzt, als Thermostat wird im Atomistischen der BERENDSEN-Thermostat und für die *coarse grained*-Modelle der NOSÉ-HOOVER-Thermostat verwendet.

Zur Ermittlung der Dichte wird die erste Hälfte zur Equilibrierung des Systems und die zweite Hälfte zur Ermittlung der Dichte genutzt. Wie in Abb. 46 ersichtlich wird, zeigt der typische Verlauf einer solchen Simulation zunächst deutliche Schwankungen, was darauf schließen lässt, dass die Simulationszelle nicht equilibriert ist. Eine Berechnung der Dichte außerhalb des Gleichgewichtes ist zwar möglich, liefert jedoch verfälschte Ergebnisse, weshalb die Berechnung der Dichte ausschließlich aus dem zweiten Teil der Dynamik erfolgt. Im Mittel sind nach 2,5 ns die starken Dichteschwankungen in allen Simulationen überwunden, sodass aus den letzten 2,5 ns der Mittelwert der Dichte bestimmt wird.

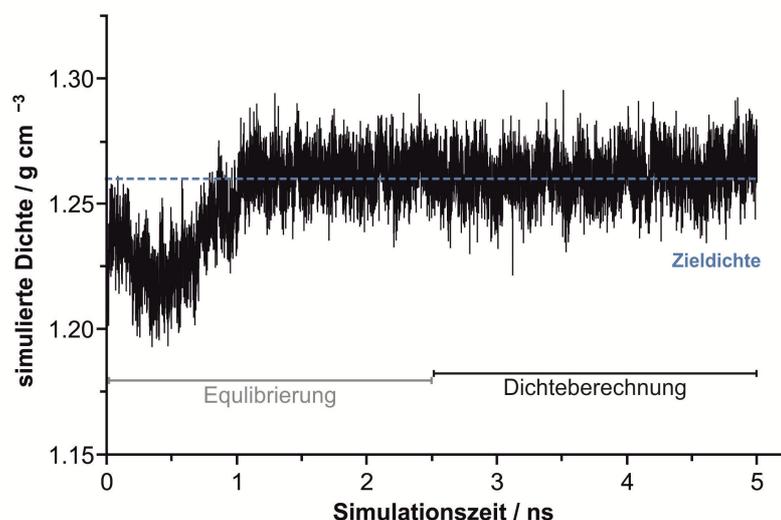


Abb. 46: Dichteverlauf während einer Moleküldynamiksimulation über 5 ns für ein atomistisches Modell. Der zweite Teil der Rechnung wird zur Bestimmung der Dichte genutzt.

Die Auswertung der Dynamiken zur Berechnung der Dichte erfolgen über das Analyse-Tool, welches im Atomistischen unter dem Modul Forcite und im Mesoskaligen unter dem Modul Mesocite zu finden ist. Hierfür werden während der Moleküldynamiksimulation alle 500 fs die Zellparameter der Simulationszelle gemessen, wodurch das Volumen der Zelle ermittelt werden kann. Da die Dynamiken in einem isothermen-isobaren Ensemble verlaufen, ist die Teilchenzahl und damit auch die Masse während der Dynamik konstant. Aus diesen beiden Größen ergibt sich letztlich die Dichte für die Simulationszelle nach jedem Zeitschritt.

Die durchschnittliche Dichte der Simulationszelle ergibt sich aus dem arithmetischen Mittelwert¹⁸⁹ nach Gl. (50), in dem der Quotient aus der Summe der Dichten für jedes einzelne ausgegebene Frame (alle 500 fs) und der Anzahl der Frames gebildet wird.

$$\bar{\rho} = \frac{\sum_i^n \rho_i}{n} \quad \begin{array}{ll} \bar{\rho} & \text{mittlere Dichte} \\ \rho & \text{Dichte} \\ n & \text{Anzahl der Frames} \end{array} \quad (50)$$

Zur Berechnung der Polymerisationsschrumpfung wird zunächst eine weitere Moleküldynamiksimulation mit den gleichen Einstellungen für das polymerisierte System erstellt und die Dichte auf die gleiche Weise bestimmt. Anschließend kann die Polymerisationsschrumpfung für ein System nach Gl. (51) berechnet werden.

$$\Delta \left(\frac{\Delta V}{V_{\text{Harz}}} (\%) \right) = \frac{\rho_{\text{Polymer}} - \rho_{\text{Harz}}}{\rho_{\text{Polymer}}} \cdot 100 \quad \begin{array}{ll} \Delta V & \text{Volumenänderung} \\ V_{\text{Harz}} & \text{Volumen Harz} \\ \rho_{\text{Polymer}} & \text{Dichte Polymer} \\ \rho_{\text{Harz}} & \text{Dichte Harz} \end{array} \quad (51)$$

Bei der berechneten Polymerisationsschrumpfung handelt es sich um eine Eigenschaft, die sich nicht direkt simulieren oder experimentell bestimmen lässt, sondern sich aus den Dichten des unpolymerisierten sowie des polymerisierten Systems ergibt. Damit haben beide fehlerbehafteten Messwerte Einfluss auf die Polymerisationsschrumpfung, weshalb der Fehler der Polymerisationsschrumpfung mit einer Reihenentwicklung abgeschätzt wird (Gl. (52)).

$$\Delta \left(\frac{\Delta V}{V_{\text{Harz}}} \right) = \left| \frac{\Delta \rho_{\text{Harz}}}{\rho_{\text{Polymer}}} \right| + \left| \frac{\rho_{\text{Harz}} \cdot \Delta \rho_{\text{Polymer}}}{(\rho_{\text{Polymer}})^2} \right| \quad \begin{array}{ll} \Delta \left(\frac{\Delta V}{V_{\text{Harz}}} \right) & \text{Fehler der} \\ & \text{Polymerisationsschrumpfung} \\ \Delta \rho_{\text{Harz}} & \text{Abweichung der Dichte (Harz)} \\ \rho & \text{Dichte} \\ \Delta \rho_{\text{Polymer}} & \text{Abweichung der Dichte (Polymer)} \end{array} \quad (52)$$

4.6.2 Spannungs-Dehnungs-Kurve

Die Berechnung der Werte zur Ermittlung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der Simulationszelle basiert auf einem Skript zur Berechnung des Elastizitätsmoduls für atomistische Modelle, das in der Materials Studio Datenbank zur Verfügung steht. Das Skript ist einsehbar und kann bei Bedarf vom Benutzer an die individuellen Untersuchungen angepasst werden. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten sowie die Berechnung des Elastizitätsmoduls wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich für *coarse grained*-Systeme vorgenommen, weshalb der Algorithmus auf die Simulation von *bead* Strukturen angepasst wurde, indem alle angesprochenen Module in Forcite auf die entsprechenden Module in Mesocite umgeschrieben wurden. Zudem wurde der Thermostat auf den NOSÉ-HOOVER-Thermostat angepasst.

Zur Modellierung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens werden Moleküldynamiken der polymerisierten Simulationszelle mit anisotroper Druckausübung berechnet. Die Dynamiken werden bei Standardbedingungen in einem NpT -Ensemble simuliert und sind jeweils 1 ns lang. Durch die Wahl des SOUZA-MARTINS-Barostaten kann der Spannungstensor während der Dynamik konstant gehalten und damit ein Druck aus einer Richtung auf die Simulationszelle ausgeübt werden. Die konstante Druckausübung während der Moleküldynamiksimulation bewirkt, dass Zelllänge und Winkel angepasst werden müssen, weshalb es zu einer Dehnung der Simulationszelle in die anderen Richtungen kommt. Die Änderung der Länge der Simulationszelle wird während der Dynamik gemessen und entspricht der Dehnung. Diese wird mit der zugehörigen ausgeübten Spannung nach der Dynamik in einer Tabelle gespeichert, sodass abschließend die Werte gegeneinander aufgetragen werden können, um den Verlauf graphisch darzustellen.

Die Simulationen des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens in dieser Arbeit verliefen alle nach dem gleichen Schema. Zu Beginn werden zunächst fünf Moleküldynamiken (Simulationszeit: 1 ns; Zeitschritt: 1 fs) zur Equilibrierung des Systems ohne weiteren Druck berechnet, um die Dimensionen der Zelle und die zugehörigen Zellparameter berechnen zu können. Anschließend wird eine definierte Spannung aus einer Richtung auf die Simulationszelle ausgeübt und es wird eine Moleküldynamik (Simulationszeit: 1 ns; Zeitschritt: 1 fs) zur Equilibrierung des Systems bei entsprechender Spannung sowie eine weitere Moleküldynamik (Simulationszeit: 1 ns; Zeitschritt: 1 fs) berechnet, bei der die Änderung der Zellparameter gemessen werden. Insgesamt werden acht Durchgänge berechnet, in dem jeweils die Spannung um 0,05 GPa erhöht wird, sodass am Ende ein maximaler Druck von 1,2 GPa aus einer Richtung auf die Simulationszelle ausgeübt wird. Sollte die Risskante des Materials vorher erreicht werden, bricht der Algorithmus ab, da in diesem Fall die Änderungen der Zellparameter zu groß werden. Dies äußert sich entweder in einem zu hohen Temperaturunterschied oder in einer zu großen Bewegung der *beads* innerhalb eines Zeitschrittes.

4.6.3 Elastizitätsmodul

Zur Berechnung des Elastizitätsmoduls bedarf es nach einer erfolgreichen Simulation des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens keiner weiteren Modellierungen. Hierfür wird lediglich die Gerade ermittelt, die durch die linear verlaufenden Simulationenpunkte und den Ursprung geht. Ein Beispiel ist in Abb. 47 gezeigt. Der Elastizitätsmodul entspricht der Steigung im Ursprung und kann durch die Steigung der Geraden durch die linear verlaufenden Punkte angenähert werden. Folglich kann mit der Berechnung der Geradengleichung nach Gl. (53) der Elastizitätsmodul bestimmt werden.

$$g = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}\varepsilon + n \quad (53)$$

g	Gerade
$\Delta\sigma$	Spannungsänderung
$\Delta\varepsilon$	Dehnungsänderung
n	Schnittpunkt mit der Ordinatenachse

Die Berechnung des Elastizitätsmodul kann auch ohne eine gesamte Analyse des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bestimmt werden. Hierfür wird nach der gleichen Methode in einer Moleküldynamiksimulation die Spannung in 0,02 GPa Schritten bis zu einem Druck von 0,1 GPa erhöht und anschließend entsprechend die Steigung des linearen Teils ermittelt. Dieser Vorgang wird für eine Spannungsausübung in jede Raumrichtung durchgeführt, sodass sich drei Graphen mit den zugehörigen Trendlinien ergeben. Der Durchschnitt der Steigungen entspricht dem Elastizitätsmodul des untersuchten Systems.

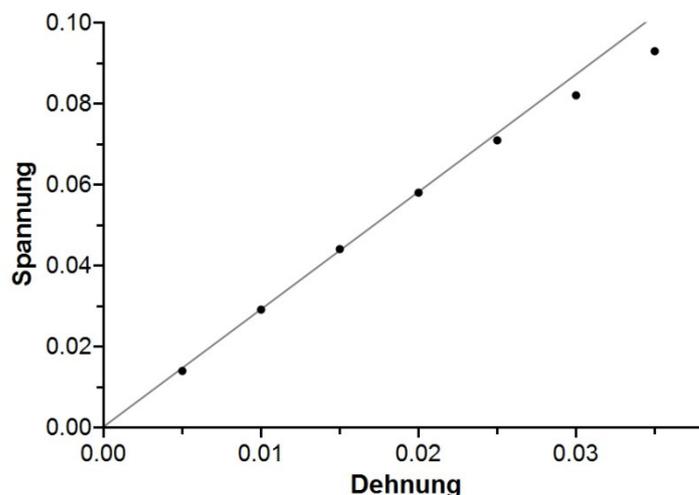


Abb. 47: Bestimmung des Elastizitätsmodul durch Nutzung einer Hilfsgeraden. In diesem Beispiel wird der Elastizitätsmodul aus der Steigung der Hilfsgeraden durch die ersten vier Punkten ermittelt.

4.6.4 Radiale Verteilungsfunktion

Die Ermittlung der radialen Verteilungsfunktion stellt eine Analysemethode für eine Moleküldynamiksimulation dar. Die Methode wird für einen direkten Vergleich der Verteilung der Bindungsabstände in einer atomistischen Moleküldynamikrechnung und einer *coarse grained*-Moleküldynamiksimulation genutzt.

Hierfür werden zunächst Dynamiken beider Simulationszellen jeweils über 5 ns mit einem Zeitschritt von 1 fs unter isothermen-isobaren Bedingungen berechnet. Anschließend kann unter dem Analyse-Tool in Forcite bzw. Mesocite die radiale Verteilungsfunktion ermittelt werden. Hierbei wird für jedes Atom bzw. jeden *bead* in einem vordefinierten Intervallradius untersucht, wie viele Objekte sich dort befinden. Dieser Vorgang wird jeweils für ein bestimmtes Atom für jeden Abstand bis zu einem definierten *cut-off*-Abstand, in dieser Arbeit 15 Å, um das Atom herum durchgeführt. Um relative Aussage treffen zu können, wird die erhaltene Häufigkeit mit der Kugeloberfläche normiert, welche als maximalen Radius den *cut-off*-Wert hat. Als Ausgabe erhält man einen Verlauf, der die Häufigkeiten für die Abstände zwischen den einzelnen Atomen oder *beads* darstellt.

Zur Auswertung der RDF kann in dem Analyse-Tool zwischen der intramolekularen und der intermolekularen Verteilung unterschieden werden. Abb. 48 zeigt die beiden Verläufe für eine Simulationszelle. Im Hinblick auf diese Arbeit ist lediglich die intramolekulare RDF von Bedeutung, weshalb im Folgenden unter dem Begriff RDF stets die RDF zur Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen verstanden wird.

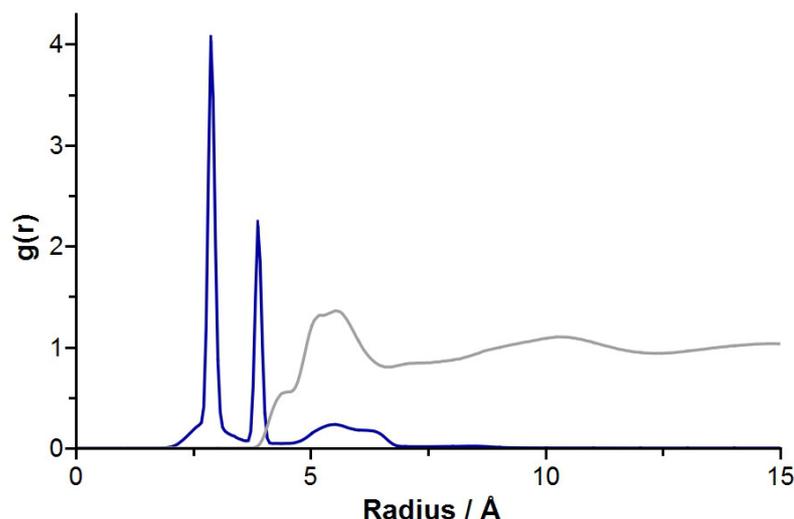


Abb. 48: Beispiel der Verläufe einer intermolekularen (grau) und einer intramolekularen (blau) RDF eines *coarse grained*-Modell.

Aufgrund der höheren Anzahl an unterschiedlichen Objekten in den atomistischen Modellen treten im Vergleich zu den mesoskaligen Modellen in der RDF deutlich mehr Peaks auf. Um die radiale Verteilungsfunktionen der atomistischen und der *coarse grained*-Strukturen vergleichen zu können, wird daher vor der Analyse die Trajektorie der atomistischen Simulation zunächst in ein *bead*-Modell überführt. Hierfür werden im atomistischen Modell bereits in der Startstruktur die Motion Groups definiert, sodass nach Berechnung der Moleküldynamik jedes einzelne Frame in die entsprechende *bead*-Struktur überführt werden kann. Anschließend kann mit dem Analysemodul in Mesocite der Verlauf der intramolekularen RDF für beide Modelle bestimmt werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

In dem folgenden Kapitel sollen zunächst die Ergebnisse der entwickelten Pseudoreaktionsmechanismen an dem untersuchten ORMOCER-System vorgestellt werden. Anschließend werden die Ergebnisse der methodischen Arbeit für die dentalen Kompositmaterialien präsentiert, welche die Generierung der Kraftfelder aller beteiligten Komponenten sowie die Darstellung der erstellten anorganischen Füllstoffpartikel beinhaltet. Auf dieser Grundlage können die Simulationsergebnisse der physikochemischen sowie der mechanischen Eigenschaften für die reine organische Matrix und für die Simulationszellen mit Matrix und Nanofüllstoff vorgestellt werden. Die Analyse der Ergebnisse für die Simulationszellen mit Nanofüllstoff wird unterteilt in die funktionalisierten und die nicht funktionalisierten Partikel. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt sowohl aus Sicht der Simulationsaspekte als auch hinsichtlich der Materialeigenschaften.

5.1 Simulation der ORMOCERE

Das ORMOCER-System ORMOCCLAD wurde zur Validierung der Modellgrößen und der entwickelten Algorithmen genutzt. Auf Basis der zweistufigen Synthese kann die Modellierung in drei Stufen eingeteilt werden: die Simulation der Precursoren, des Harzes und des Polymers. Zur Definition der Simulationsparameter, des Kraftfelds, der Simulationszeit und der Zellgröße, werden die Precursoren verwendet. Die atomistischen Modelle der Reinstoffe sind eindeutig bestimmt, weshalb globale Parameter optimiert werden können, um die experimentellen Ergebnisse zu simulieren. Anschließend werden diese festgelegten Einstellungen für weitere Simulationen übernommen und es können Aussagen über die generierten Strukturen sowie die entwickelten Reaktionsalgorithmen getroffen werden.

5.1.1 Precursoren

Grundlage einer jeden Simulation ist das verwendete Kraftfeld, weshalb dessen Eignung für ein bestimmtes Modell zunächst geprüft werden sollte. In vorherigen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass sich mit dem COMPASS-Kraftfeld für verschiedene ORMOCER-Systeme gute Simulationsergebnisse erzielen lassen.^{12,117,127}

Die Precursoren sind im Allgemeinen als Reinstoffe verfügbar und experimentelle Daten wie die Dichte sind leicht zugänglich. Zusätzlich ist die atomistische Struktur der Precursoren bekannt, sodass bei der Modellierung der reinen Precursoren verschiedene Simulationsvariablen durch direkte Vergleiche der experimentell ermittelten Daten und der simulierten Eigenschaften bestimmt werden können. Hierzu zählt die Mindestgröße

einer Simulationszelle, welche die modellierten Systeme hinsichtlich ihrer Dichte beeinflussen kann. Um den Einfluss der Größe der Simulationszellen auf die modellierten Dichten der drei Precursoren zu untersuchen, wurden Simulationszellen mit einer Atomanzahl zwischen 100 und 5500 generiert und die Dichte über eine Moleküldynamiksimulation (Länge: 5000 ps, Zeitschritt: 1 fs) ermittelt. In Abb. 49 lässt sich erkennen, dass die Dichte für alle Precursoren mit steigender Anzahl der Atome gegen einen Grenzwert konvergiert. Ab einer Modellgröße von ungefähr 1000 Atomen liegt die simulierte Dichte im Bereich des experimentellen Wertes (Abweichungen maximal 0,8 %), weshalb für die Erstellung weiterer atomistischer Simulationszellen eine Mindestanzahl von 1000 Atomen festgelegt wird. Des Weiteren ist es das Ziel, Harz- und Polymerstrukturen zu erzeugen, deren Mittelwert nicht weiter als diese 0,8 % von den experimentellen Werten abweicht.

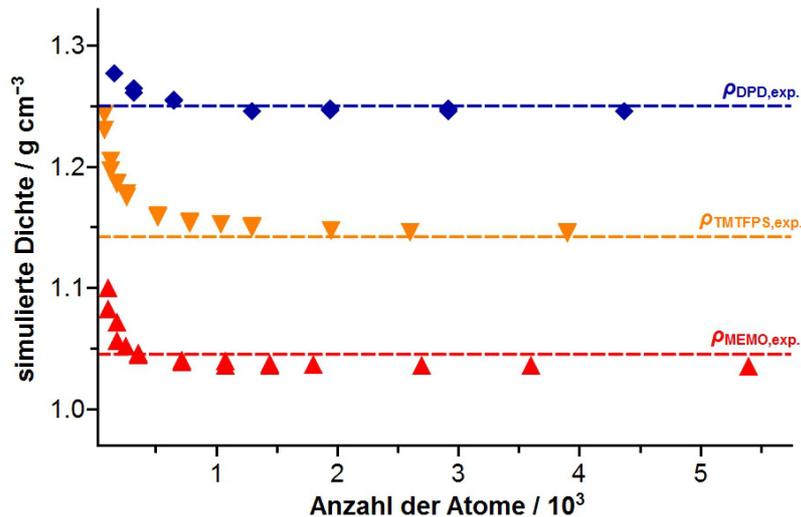


Abb. 49: Dichteverhalten in Abhängigkeit der Anzahl an Atomen in einer Simulationszelle. Für alle drei Precursoren sinkt die simulierte Dichte mit steigender Anzahl der Atome. Die Dichten konvergieren jeweils gegen einen Grenzwert, der im Bereich der experimentellen Dichte liegt.

Eine mögliche Ursache für die Überschätzung der Dichten liegt in der höheren Ordnung der Atome innerhalb einer Simulationszelle. Diese entsteht durch die geringe Entfernung der Atome über den Rand der Simulationszelle hinaus zu sich selbst. Im extremen Fall, bei nur einem Atom, kommt es zu einer kristallinen Struktur. Sichtbar werden diese periodischen Wiederholungen in der intermolekularen RDF (Abb. 50). Hierbei entspricht der Ausschlag bei 16 Å der Länge der Simulationszelle, sodass hier die Wechselwirkungen der Atome mit sich selbst sichtbar werden. Diese Wechselwirkungen und damit einhergehend die periodischen Anordnungen nehmen mit steigender Zellgröße signifikant ab, weshalb die Dichte sinkt und gegen einen Grenzwert konvergiert.

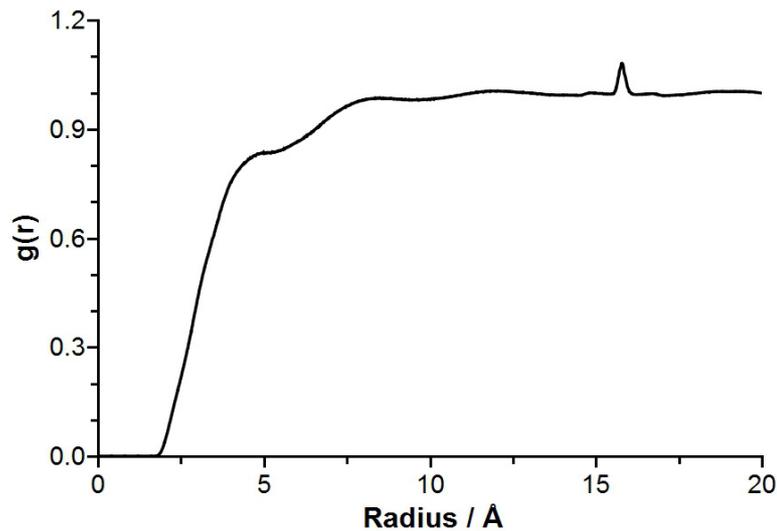


Abb. 50: Verlauf der intermolekularen RDF für eine Simulationszelle bestehend aus zehn MEMO Precursoren (360 Atome). Der deutliche Ausschlag im Bereich von 16 Å ist identisch mit der Länge der Simulationszelle und entspricht demnach der Wechselwirkung eines Atoms mit sich selbst.

Als weitere Simulationsvariable ist die Anzahl der nötigen Dynamikschritte zu bestimmen. Hierbei muss ein ausreichend großes Zeitintervall eingeplant werden, damit die Dichte innerhalb eines Intervalls berechnet werden kann, in dem sich das System in einem dynamischen Gleichgewicht befindet. Gleichzeitig sollte die Simulationsdauer möglichst kurz gehalten werden, da die Rechenzeit einhergehend mit ansteigender Simulationszeit zunimmt. Am Verlauf des Graphen in Abb. 51 lässt sich für die drei Precursoren erkennen, dass die Dichte zu Beginn der Simulation deutlich ansteigt und sich das System somit nicht in einem dynamischen Gleichgewicht befindet.

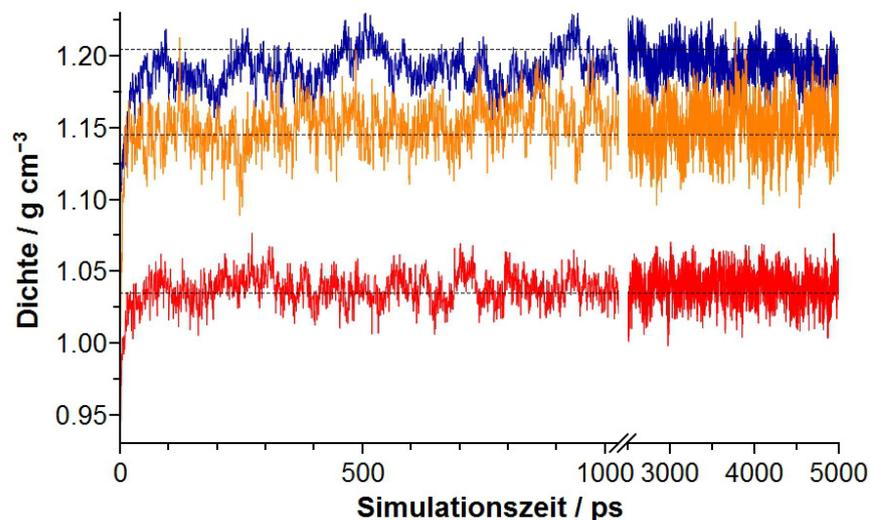


Abb. 51: Dichteverlauf über 5 ns für die drei Precursoren MEMO (rot), TFTPMS (orange) und DPD (blau). Während der ersten Nanosekunde lässt sich eine deutlichere Abweichung der simulierten Dichte von der experimentellen Dichte (jeweils die schwarze Linie) erkennen als bei den letzten 2,5 ns.

Da es sich bei den Precursoren um einfachere Strukturen handelt, die auf Grund ihrer geringen Größe schnell relaxieren, könnte die Simulationszeit an dieser Stelle kürzer gewählt werden. Da jedoch die Komplexität der Oligomer- und Polymermodelle ansteigt und damit einhergehend die Equilibrierungsdauer, wird für ein einheitliches Vorgehen die Dichte auch hier, wie in Kapitel 4.6.1 beschrieben, aus der zweiten Hälfte einer Moleküldynamikrechnung über 5 ns ermittelt.

5.1.2 Kondensation

Zur Beschreibung der Kondensationsreaktion wurden insgesamt 40 Simulationszellen mit der entsprechenden Monomierzusammensetzung der Precursoren, MEMO : DPD : TFTPMS im Verhältnis von 25 wt% : 50 wt% : 25 wt%, generiert. Aus diesen Simulationszellen wurden mit Hilfe des beschriebenen Algorithmus Harze erzeugt, die anschließend hinsichtlich ihrer Eigenschaften, wie Dichte, Energie oder ihrer Struktur, analysiert wurden. Als Bedingung für den Kondensationsalgorithmus muss die Verteilung der Siliciumzentren vorgegeben werden. Diese ergibt sich aus den Integralen für die entsprechende chemische Verschiebung des experimentell ermittelten ^{29}Si -NMR (siehe Anhang). Als Verhältnis der Siliciumzentren im Harz wird für das modellierte System die Zusammensetzung aus Abb. 52 angenommen.

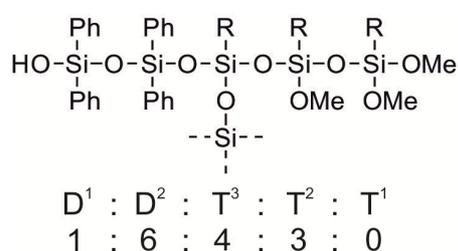
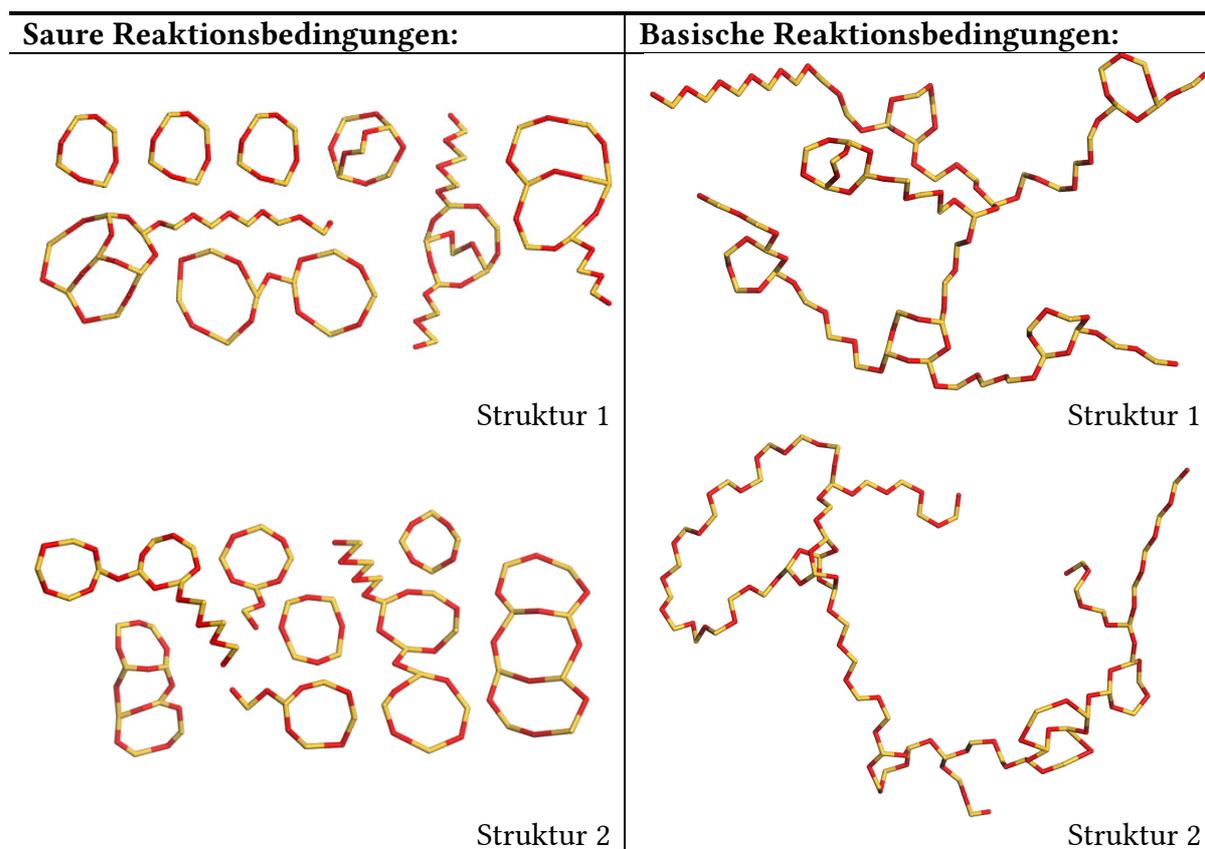


Abb. 52: Darstellung der vorhandenen Siliciumzentren und das verwendete Verhältnis zur Generierung der Harzmodelle. Das Verhältnis der Siliciumzentren ergibt sich aus den Integralen des ^{29}Si -NMRs.

Um Simulationszellen zu erzeugen, die mindestens 1000 Atome enthalten, wurde das 4-fache Verhältnis eingesetzt, wodurch sich eine Verteilung der Siliciumzentren von $\text{D}^1 : \text{D}^2 : \text{T}^3 : \text{T}^2 : \text{T}^1$ zu 4 : 24 : 16 : 12 : 0 ergibt. Damit sind 1222 Atome in einer Simulationszelle enthalten. Die Generierung der Harze erfolgte mit Hilfe des in Kapitel 4.5.1 beschriebenen Algorithmus sowohl unter sauren als auch unter basischen Einstellungen, sodass die unterschiedlichen Strukturen der Harze verglichen werden können. Beispielfhaft sind die Oligomere aus der basischen und der sauren Kondensation für je zwei Simulationszellen in Tab. 5 dargestellt. Für eine bessere Übersicht sind lediglich die Silicium-Sauerstoff-Ketten gezeigt. Die Strukturen, die in den sauren

Reaktionsbedingungen erzeugt werden, zeigen überwiegend kleine, eher unverzweigte Ringe. Die Oligomere, die aus den basischen Reaktionsbedingungen resultieren, bestehen überwiegend aus einer großen Struktur, bei der Ringe über Ketten verknüpft sind. Alle auf diese Weise generierten Oligomere weisen innerhalb einer gesamten Simulationszelle das vorgegebene Verhältnis der Siliciumzentren auf.

Tab. 5: Generierte Kondensationsprodukte zweier Simulationszellen mit dem gleichen Precursorenverhältnis. Für eine bessere Übersicht sind nur die Silicium-Sauerstoff-Gerüste dargestellt (Silicium: gelb, Sauerstoff: rot).



Eine Evaluierung der erstellten Zellen erfolgt über die Ermittlung der Dichten und Energien jeder Simulationszelle. Da alle erstellten Harze die gleiche Anzahl und das gleiche Verhältnis an Atomen aufweisen, können sie in ihren Energien verglichen werden. In Abb. 53 sind die Energien und Dichten der erzeugten Harze, zwischen sauren und basischen Reaktionsbedingungen unterschieden, gegeneinander aufgetragen. Während sich die beiden Kondensationsverfahren hinsichtlich ihrer Dichten nicht wesentlich unterscheiden, lassen sich die Simulationszellen der beiden Algorithmen hinsichtlich ihrer Energien grob in zwei Intervalle einteilen. Die Harze aus dem Reaktionsalgorithmus, der die sauren Reaktionsbedingungen repräsentiert, ergeben überwiegend niedrigere Energien als die Harze aus dem basischen Reaktionsalgorithmus. Außerdem ist bei letzterem das Energieintervall nahezu doppelt so breit. Anhand der

Mittelwerte und der Standardabweichung der simulierten Dichten lässt sich erkennen, dass beide Werte jeweils numerisch größer sind als die experimentell ermittelte Dichte, die einzelnen Werte zeigen zum Teil eine große Abweichung. Die Mittelwerte liegen knapp außerhalb des 0,8 % Bereichs um die experimentelle Dichte. Der Bereich entspricht der maximalen Abweichung der simulierten Dichte für die Simulationszellen der reinen Precursoren mit einer Atomanzahl von 1000 Atomen. Das größere Energieintervall der basisch kondensierten Harze lässt sich durch die signifikant größere Standardabweichung des Energiemittelwertes erfassen.

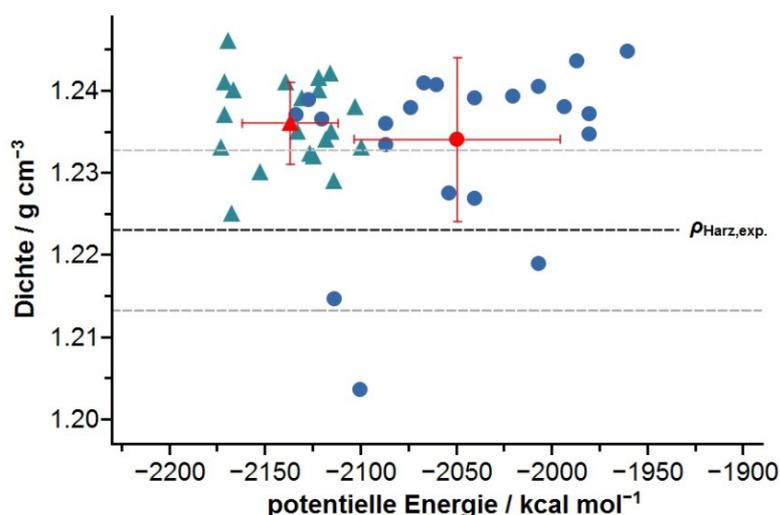


Abb. 53: Berechnete Dichten und Energien der Harze, die mit den sauren (grüne Dreiecke) und den basischen (blaue Kreise) Einstellungen des Algorithmus erzeugt wurden. Die roten Symbole entsprechen dem Mittelwert der jeweiligen Verfahren. Die Dichten der Mittelwerte (Dichte ist $1,236 \text{ g/cm}^3$ bei sauren und $1,234 \text{ g/cm}^3$ bei basischen Bedingungen) sind numerisch größer als die experimentell ermittelte Dichte. Die Energien der Harze, die durch den sauren Reaktionsalgorithmus erzeugt wurden, zeigen überwiegend eine geringere Energie (Mittelwert: -2136 kcal/mol) im Vergleich zu dem Energiebereich der basisch kondensierten Harze (Mittelwert: -2049 kcal/mol). Die grauen Linien entsprechen einem 0,8 % Abweichungsbereich von der experimentellen Dichte. Dieser Wert ist die maximale berechnete Abweichung der Simulationszellen für die reinen Precursoren bei 1000 Atomen.

Insgesamt variieren die Dichteergebnisse, unabhängig von den Reaktionsbedingungen, maximal 2 % um die experimentell ermittelte Dichte. Die erzeugten Harze zeigen, trotz der verschiedenen Strukturen, in der Dichte keine signifikanten Unterschiede. Um einen möglichen Dichteunterschied der Harze aus den beiden Kondensationsreaktionen zu erhalten, müsste der Algorithmus auf größere Zellen angewendet werden, damit die strukturellen Eigenschaften, wie Freiräume oder dichtere Anordnungen kleinerer Oligomere, zum Tragen kommen und Dichteunterschiede erzeugen könnten. Die Dichte der Harze, die den sauren Algorithmus repräsentieren, ist geringfügig größer als die Dichte der basisch erzeugten Harzstrukturen. Die höheren Energien der basisch kondensierten Harze lassen darauf schließen, dass die komplexeren Strukturen für die

verhältnismäßig kleinen Zellen energetisch ungünstiger sind. Werden die einzelnen Energieterme der Simulationszellen betrachtet, lässt sich erkennen, dass der hohe Energiebeitrag nicht ausschließlich durch eine gestreckte Bindung oder einen Winkel entsteht, sondern die hohe Energie aus einer Kombination von Bindungsenergien, Winkelenergien und VAN-DER-WAALS-Energien stammt. Um eine Verbesserung der Energien und einen möglichen Unterschied in der Dichte für größere Zellen zu überprüfen, wurden deshalb zwölf Zellen mit dem 6-fachen der einfachen Zusammensetzung berechnet. Hierbei beträgt die Anzahl der Atome in einer Zelle 1833 und die Verteilung der Siliciumzentren ist $D^1 : D^2 : T^3 : T^2 : T^1$ zu 6 : 36 : 24 : 18 : 0.

Dargestellt in Abb. 54 ergibt sich eine neue Verteilung der Dichten und Energien für die generierten Harzstrukturen. Es lässt sich erkennen, dass die Energieintervalle der erzeugten Zellen durch die beiden Reaktionsalgorithmen keine wesentlichen Unterschiede mehr zeigen. Die Dichten, die sich für die Harze aus dem Algorithmus für die sauren Reaktionsbedingungen ergeben, liegen vollständig oberhalb der experimentell ermittelten Dichte, während Harzzellen existieren, die die Dichte unterschätzen und nach basischen Reaktionsbedingungen generiert wurden. Der Mittelwert, der sich für die Harze unter sauren Reaktionsbedingungen berechnen lässt, liegt auch unter Einbezug der Standardabweichung über der experimentellen Dichte und zeigt keine Veränderung zum Mittelwert der Dichte für die kleineren Simulationszellen. Der Mittelwert der basisch generierten Harze zeigt eine Verringerung der Dichte im Bezug zu den kleineren Simulationszellen, sodass er innerhalb des 0,8 %-Bereichs liegt und unter Einbezug der Standardabweichung sogar knapp die experimentelle Dichte mit einschließt.

Es ist zu erkennen, dass kein eindeutiger Unterschied mehr zwischen den beiden Energieintervallen besteht und sich durch die größeren Simulationszellen die Energien der basisch kondensierten Zellen relativ verbessert haben. Es muss allerdings beachtet werden, dass die absoluten Energien der beiden Ansätze nicht verglichen werden dürfen, da es sich hierbei um relative Energien handelt, die sich durch die unterschiedliche Anzahl der Atome in den beiden Ansätzen ebenfalls verändert. Da jedoch in Abb. 54 der Mittelwert der Energien für die Harze nach dem Algorithmus unter basischen Reaktionsbedingungen sogar links vom Mittelwert der sauer kondensierten Harze, und damit bei kleineren Energien, liegt, scheinen die komplexeren Oligomerstrukturen in diesen Fällen energetisch günstiger zu sein. Eine Erklärung hierfür ist, dass es erheblich mehr Möglichkeiten gibt, Teile der großen, aus langen, verknüpften Ketten bestehenden Oligomere anzuordnen als die kompakten, kleinen Strukturen. Ebenfalls lässt sich hiermit die vermutete Hypothese bestätigen, dass die Dichte der kondensierten Harze unter basischen Bedingungen sinkt, während der Dichtemittelwert der kondensierten Harzzellen unter sauren Reaktionsbedingungen keine signifikanten Änderungen zeigt.

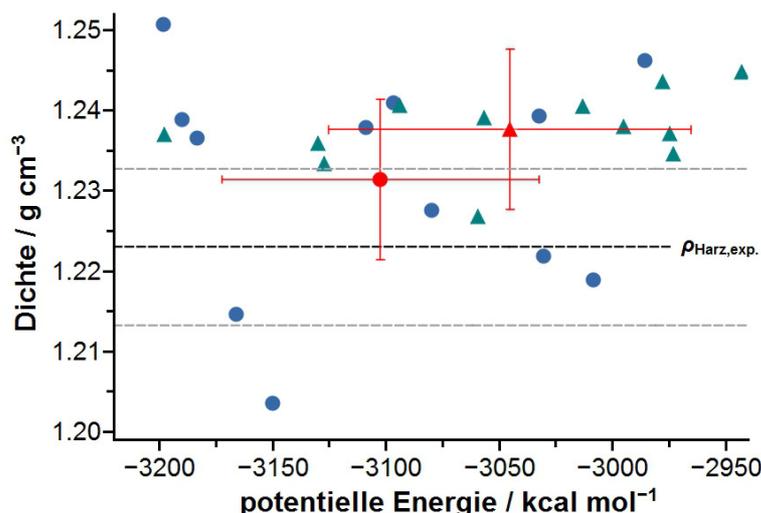


Abb. 54: Berechnete Energien und Dichten der Harze, die mit den sauren (grüne Dreiecke) und den basischen (blaue Kreise) Einstellungen des Algorithmus erzeugt wurden. Die Zellen beinhalten das 6-fache des einfachen Verhältnis der Siliciumzentren und damit auch die 6-fache Anzahl an Atomen. Der Mittelwert (roter Kreis) der erzeugten Zellen durch den basischen Reaktionsalgorithmus zeigt eine Dichte ($1,231 \text{ g/cm}^3$), die unter Einbezug der Standardabweichung ($0,01 \text{ g/cm}^3$) die experimentell ermittelte Dichte enthält. Der Mittelwert der Zellen unter sauren Reaktionsbedingungen (rotes Dreieck) zeigt hinsichtlich der Dichte ($1,238 \text{ g/cm}^3$) eine leichte Erhöhung im Vergleich zum 4-fachen Verhältnis (Dichte: $1,236 \text{ g/cm}^3$). Die Energiebereiche der Simulationszellen unterscheiden sich für die beiden Algorithmen nicht wesentlich (saure Reaktionsbedingungen: -3044 kcal/mol , basische Reaktionsbedingungen: -3102 kcal/mol).

Der Grund für eine höhere Dichte der sauer kondensierten Harze im Vergleich zu den komplexeren, basisch kondensierten Oligomeren ist ebenfalls die engere Anordnungsmöglichkeit der kleineren Oligomere im Vergleich zu einer großen Oligomerstruktur.

Auf Grund der Ergebnisse der Mittelwerte für die zwei möglichen Reaktionsbedingungen ist der Mittelwert der Harze mit 6-fachem Verhältnis, die unter basischen Reaktionsbedingungen generiert wurden, das einzige System, dessen Ergebnisse im statistischen Annahmehbereich liegen. Dies unterstützt die Vermutung einer Kondensation des Systems unter basischen Reaktionsbedingungen.⁴³

Bezüglich des Algorithmus lässt sich zusammenfassen, dass die Erzeugung verschiedener Oligomere unter Beachtung der Reaktionsbedingungen der Kondensation gute Ergebnisse liefert. Die Einteilung der Siliciumzentren verläuft nach einer Analyse, die hinsichtlich der Substrukturen noch verbessert werden könnte. Durch die ungenaue Analyse des ^{29}Si -NMRs, beispielsweise hinsichtlich der Unterteilung der Siliciumatome anhand ihrer benachbarten Zentren, ist eine größere Anzahl an Strukturen möglich und damit auch eine größere Streuung der Ergebnisse um die experimentellen Werte. Bei Bedarf können diese genaueren ^{29}Si -NMR Daten in den Algorithmus eingearbeitet werden. Dennoch eignet sich das Verfahren bereits jetzt gut, um anhand des Massenverhältnisses der Precursoren sowie eines ^{29}Si -NMR Vorhersagen über mögliche Strukturen zu treffen.

Allgemein bilden in der Synthese der ORMOCERE die Oligomere das Harz, welches das Edukt der Polymerisationsreaktion ist, sodass die Simulationszellen mit den erzeugten Harzstrukturen zur Modellierung der Polymerisation genutzt werden.

5.1.3 Polymerisation

Alle 40 Simulationszellen mit einer Atomanzahl von 1222 Atome wurden genutzt, um den vorgestellten Algorithmus der atomistischen Polymerisationsreaktion anzuwenden und Polymermodelle zu erzeugen. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse wurden durch eine Polymerisation mit einem Radikal in jeder Simulationszelle generiert und entsprechen alle dem experimentell ermittelten Polymerisationsumsatz von über 90 % (simulierter Polymerisationsumsatz: 92,3 %). In Abb. 55 ist der Blick in eine Simulationszelle vor und nach der Polymerisation gegeben, wobei die entstandene Polymerkette für eine bessere Wahrnehmung in grün markiert ist.

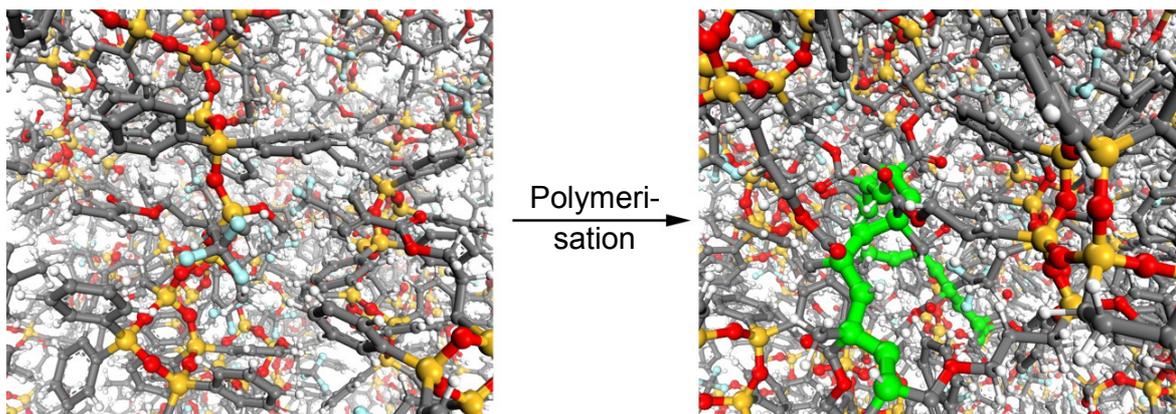


Abb. 55: Blick in eine Simulationszelle des Harzmodells (links), bestehend aus den Kondensationsprodukten der Precursoren, und die Struktur eines gebildeten Polymers in der Polymerisation (rechts). Die Polymerkette ist grün markiert.¹¹⁷

Für die Simulationszellen der polymerisierten Harze werden ebenfalls die Dichten und Energien berechnet und gegeneinander aufgetragen (Abb. 56). Zunächst sei erwähnt, dass die Dichten und Energien lediglich von 33 polymerisierten Zellen der 40 erstellten Harzstrukturen dargestellt sind. Die weiteren sieben Harzmodelle konnten nicht bis zu einem Umsatz von mehr als 90 % polymerisiert werden. Grund hierfür ist die hohe, strukturbedingte Komplexität der Modelle, die zu sehr großen Energiedifferenzen innerhalb der Moleküldynamikrechnungen führen kann, wodurch es zum Abbruch des Algorithmus kommt.

Die in Abb. 56 dargestellten Energien und Dichten der Simulationszellen sind unterteilt in schwarze und graue Sechsecke, die hinsichtlich ihrer simulierten Dichte keine

wesentlichen Unterschiede zeigen und überwiegend oberhalb der experimentell ermittelten Dichte liegen. In Bezug auf die berechneten Energien zeigen sie jedoch signifikante Unterschiede, da sie in zwei Energieintervalle aufgeteilt sind, die eine Differenz von 1000 kcal/mol haben.

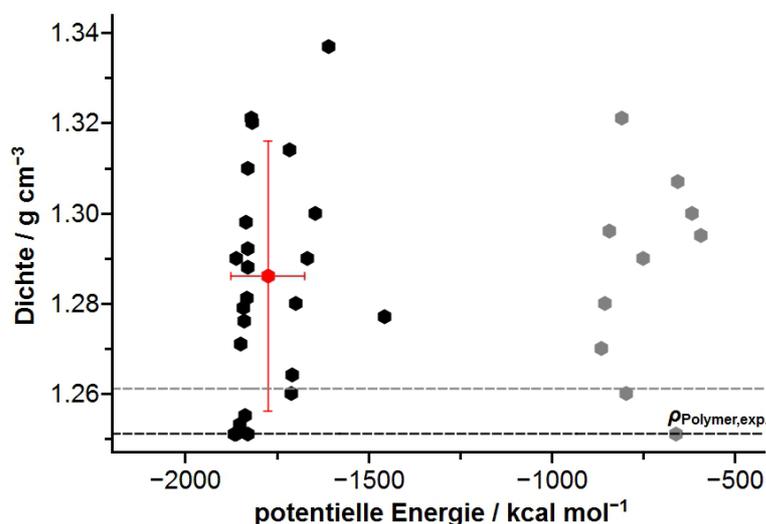


Abb. 56: Berechnete Dichten und Energien für die polymerisierten Simulationszellen. Die schwarzen Sechsecke entsprechen Polymeren, die aus einer energetisch günstigen Konstitution bestehen, die grauen Sechsecke repräsentieren Konstitutionen, die in deutlich höheren Energien der Simulationszellen repräsentiert werden. Je dichter die Punkte an der gestrichelten Linie sind, desto besser stimmen sie mit der experimentellen Dichte überein. Die graue Linie markiert den gewünschten 0,8 %-Bereich. Das rote Sechseck entspricht dem Mittelwert (Dichte: 1,286 g/cm³; Energie: -1774 kcal/mol) der Polymerstrukturen mit natürlicher Konstitution.

Die in grau dargestellten Sechsecke repräsentieren Polymere, die eine energiereiche Konstitution haben, während die schwarzen Sechsecke korrekt polymerisiert wurden und damit einem energetisch günstigen Polymer entsprechen. Wird die durchschnittliche Dichte der Simulationszellen mit nutzbarer Polymerstruktur ermittelt, also der Mittelwert der schwarzen Sechsecke aus Abb. 56 gebildet, so ergibt sich eine Dichte von 1,286 g/cm³.

Die Generierung der unnatürlichen und energiereichen Konstitutionen entstehen beispielsweise durch überdurchschnittlich lange Bindungen als Polymerisationsabstände. In Abb. 57 wird exemplarisch der Verlauf der Polymerisationsabstände mit steigendem Umsatz von zwei erfolgreich polymerisierten Simulationszellen betrachtet. Es lässt sich zwar kein eindeutiger Trend des Polymerisationsabstandes bei steigendem Umsatz erkennen, jedoch werden bei unterschiedlichen Umsätzen verhältnismäßig hohe Abstände beobachtet.

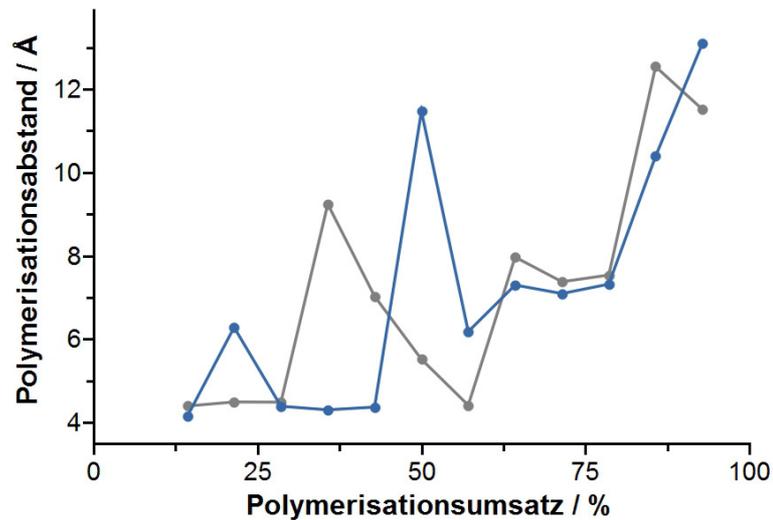


Abb. 57: Verlauf des Polymerisationsabstandes in Bezug zum Polymerisationsumsatz für zwei Simulationzellen. Es lässt sich kein eindeutiger Trend zwischen dem Polymerisationsumsatz und -abstand erkennen, allerdings sind zu unterschiedlichen Umsätzen sehr hohe Polymerisationsabstände zu beobachten.

Während der Polymerisation kann es bei der Bildung des Polymers zu einer überbrückenden Verknüpfung über eine Simulationzelle hinaus kommen. In Abb. 58 ist beispielhaft eine solche Struktur gezeigt, bei der die Polymerkette durch eine Simulationzelle gebildet wird und von der anderen Seite an den gleichen Si-O-Ring anbindet. Diese überbrückende Verknüpfung tritt häufig auf und stellt kein Problem dar, sofern die Bindungslängen in einem normalen Bereich liegen. Eine solche Verknüpfung kann auch durch eine zu geringe Anzahl von Polymerisierungsschritten entstehen. Dies stellt dann ein Problem dar, wenn die letzte Bindung mit einem deutlich vergrößerten Polymerisationsabstand gebildet wird.

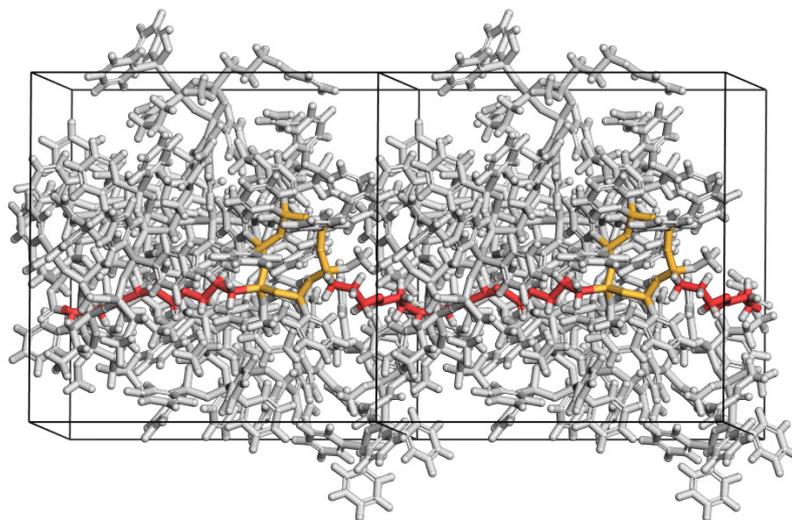


Abb. 58: Darstellung einer Polymerkette (rot), die durch eine Simulationzelle hindurch wieder an den gleichen Si-O Ring (gelb) geknüpft ist.

Dieser kann auf Grund der periodischen Randbedingungen in einer Energieminimierung nicht relaxiert werden, sodass die erhöhte Bindungslänge auch nach der Energieminimierung vorhanden ist. Bei einem Vergleich der Polymerisationsabstände und den zugehörigen Energien der Strukturen lässt sich in Abb. 59 erkennen, dass die Energie exponentiell zum Abstand steigt. Kommt es während der Polymerisation auf Grund der überbrückenden Verknüpfung zu einem vergrößerten Bindungsabstand und kann dieser in der anschließenden Energieminimierung nicht genug verkürzt werden, kann es durch die zu hohe Energie zu einem Abbruch des Algorithmus kommen.

Aus dem weiten Polymerisationsabstand resultiert zudem das Problem des sogenannten *ring spearing*, das ebenfalls zu einer fehlerhaften Polymerisation mit energiereicher Konstitution führt. Hierbei werden Bindungen zwischen zwei Acrylatgruppen durch einen aromatischen Ring oder durch einen Ring im Silicium-Sauerstoff-Netzwerk gebildet. Der Grund für dieses Problem liegt darin, dass der Abstand zwischen Radikal und Kohlenstoffatomen in kürzester Distanz gemessen und entsprechend die Bindung gezogen wird. Hierbei kann es zu einer Bindungsbildung durch einen Benzol-Ring des Monomers DPD kommen.

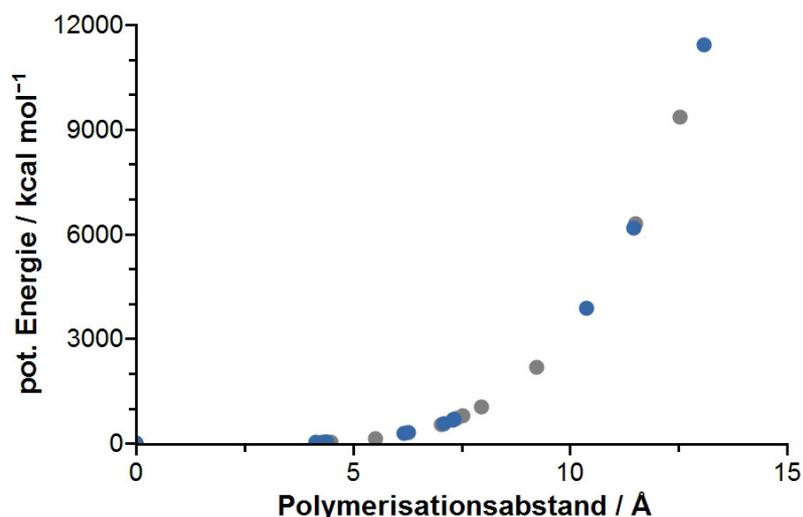


Abb. 59: Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsabstand und der potentiellen Energie für die beiden Simulationszellen aus Abb. 57. Die Energie steigt exponentiell zum Polymerisationsabstand an.

Ein Beispiel einer solchen Struktur ist in Abb. 60 dargestellt. Dieser entstehende, energiereiche Zustand ist chemisch unmöglich. Berechnet man den Energieverlauf der Simulationszellen während der Polymerisation, so nimmt die Energie annähernd proportional mit steigendem Polymerisationsumsatz zu.

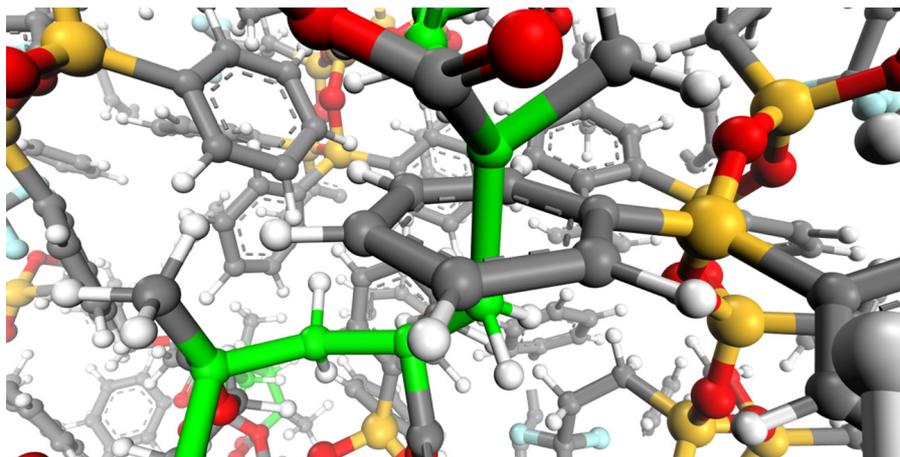


Abb. 60: Fehlerhafte Struktur bei Bildung der Polymerkette (grün) durch einen Benzolring. Dieses Phänomen wird als *ring spearing* bezeichnet.

Wird eine Bindung durch einen Benzolring gezogen, wird zunächst der entstehende hohe Energiebetrag während der Bindungsbildung nicht beachtet, sodass die Bindung gebildet wird, jedoch fällt er bei der Energieberechnung durch eine überdurchschnittlich hohe Energiezunahme der Simulationszelle auf (Abb. 61). Solche Strukturen werden bei allen weiteren Analysen ausgeschlossen, sofern ein Einbezug nicht explizit erwähnt ist.

Da bereits die Dichte der simulierten Harze numerisch größer ist als die experimentelle liegt es nahe, dass eine entsprechende Überschätzung der Dichte des Polymers vorliegt. Dazu sei bemerkt, dass die experimentelle Dichte des Systems während der Polymerisation lediglich um 2,2 % zunimmt, während die simulierte Dichte um 3,9 % steigt.

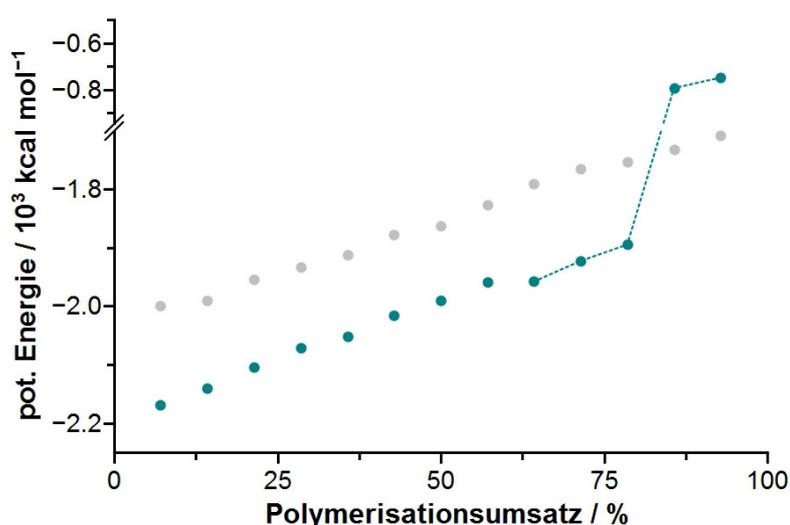


Abb. 61: Vergleich der Energieverläufe für die Polymerisation von zwei verschiedenen Harzmodellen. Der hellgraue Energieverlauf entspricht einer normalen Polymerisation mit verwendbarer Polymerbildung, da die Energie nahezu linear mit wachsendem Umsatz steigt. Der grüne Energieverlauf stellt eine nicht optimale Polymerisation (Bildung einer *ring spearing*-Struktur) dar, die durch die starke Energiezunahme deutlich wird.

Um einen vollständigen Überblick zu geben, sind in Abb. 62 und Abb. 63 beispielhaft jeweils Dichteverlauf gegen den Polymerisationsumsatz aufgetragen. Da bereits kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Polymerisationsabständen und dem Polymerisationsumsatz ermittelt (Abb. 57) werden konnte, sind zusätzlich in den Abbildungen die Polymerisationsabstände gezeigt, um mögliche Zusammenhänge zwischen den Dichteänderungen und den Polymerisationsabständen zu erkennen. Die in rot dargestellten Geraden entsprechen einer linearen Dichtezunahme, die jeweils an die simulierten Dichten angepasst wurde. Ziel dabei ist es herauszufinden, welche Dichten stark von diesem linearen Trend abweichen, und einen möglichen Zusammenhang zu den Polymerisationsabständen zu entwickeln.

Auf den ersten Blick zeigt sich dabei jedoch nicht dieser direkte Zusammenhang. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass durch größere Abstände zwangsläufig schlechtere Strukturen gebildet werden. In einigen Fällen lässt sich aber erkennen, dass es häufig nach einem größeren Polymerisationsabstand stärkere Schwankungen in der Dichte gibt. Zu erklären sind diese durch die starken strukturellen Veränderungen, die entstehen, wenn zwei Atome verknüpft werden, die einen großen Abstand innerhalb der Simulationszelle haben. Durch die großen Abstände werden Strukturen gebildet, die aus der vorherigen Dynamik nicht direkt vorherzusehen sind. Die resultierende Struktur ist dadurch stark vom Zufall geprägt, womit die zufällige Entwicklung der Dichte erklärt werden kann. Generell sollten die hohen Polymerisationsabstände auf Grund der beschriebenen Probleme des *ring spearing* und dem möglichen Abbruch des Algorithmus vermieden werden.

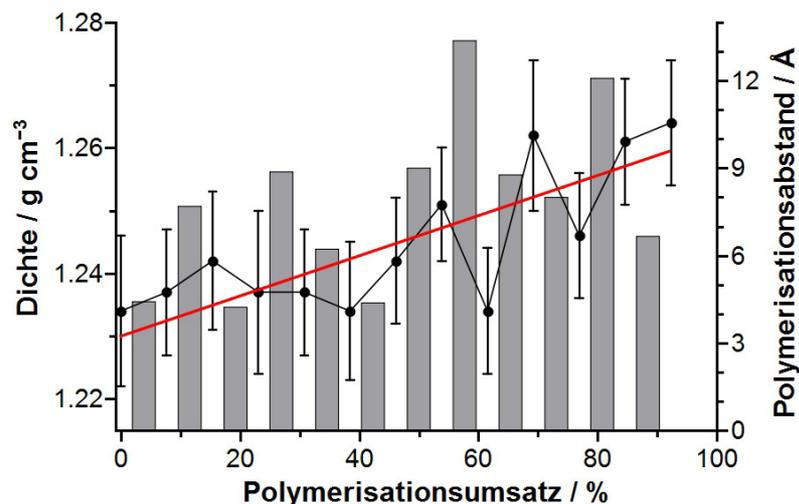


Abb. 62: Beispiel eines Dichteverlaufs während der Polymerisation (Punkte mit Linie) und des Verlaufs der zugehörigen Polymerisationsabstände für die einzelnen Schritte. Es lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Dichteänderung und dem Polymerisationsabstand feststellen. Die rote Linie verdeutlicht, dass unter Einbezug der Standardabweichung der Dichte für jeden einzelnen Polymerisationsschritt in diesem Beispiel nahezu ein linearer Trend in der Dichtezunahme postuliert werden kann.

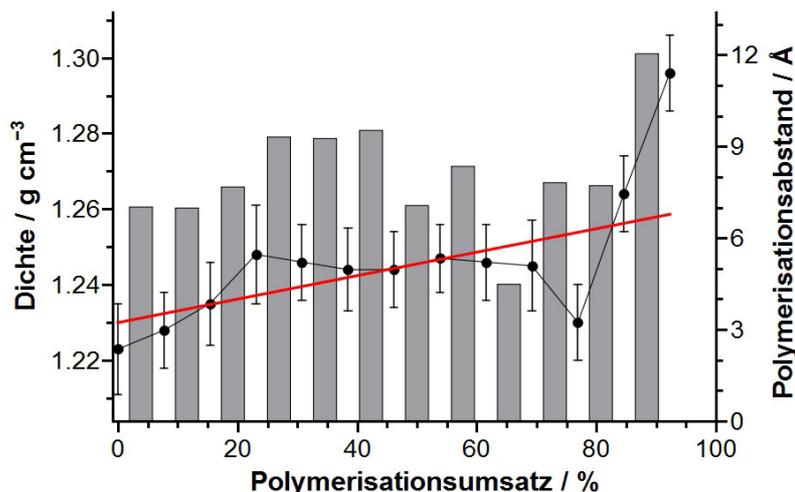


Abb. 63: Weiteres Beispiel eines Dichteverlaufs während der Polymerisation (Punkte mit Linie) und des Verlaufs der zugehörigen Polymerisationsabstände für die einzelnen Schritte. Auch in diesem Fall lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Dichteänderung und dem Polymerisationsabstand feststellen. Zudem verdeutlicht die rote Linie in diesem Fall, dass auch unter Einbezug der Standardabweichung der Dichte für jeden einzelnen Polymerisationsschritt kein linearer Trend in der Dichtezunahme zu erkennen ist.

Wird nun jeweils nur der Verlauf der Dichte bei steigendem Polymerisationsumsatz betrachtet, so lassen sich keine eindeutigen Entwicklungen der Dichteänderung erkennen. Während sich die Dichte in Abb. 62 bei jedem Polymerisationsschritt stärker ändert, sind die Dichteänderungen in Abb. 63 zunächst nur geringen Änderungen unterlegen. Die Dichte steigt jedoch in den letzten Schritten sehr stark an. In diesem Fall scheint die Verteilung der restlichen Acrylatgruppen in der Simulationszelle nicht mehr gleichmäßig, sodass es zu starken Strukturänderungen nach einer Bindungsbildung kommt, weshalb sich die Dichte entsprechend verändert. Unter Einbezug der Standardabweichungen für jede einzelne Dichte ist es in beiden Fällen möglich, einen nahezu linearen Verlauf der Dichte während der Polymerisation zu ermitteln. Dabei muss beachtet werden, dass aus der Dichte des letzten Polymerisationsschrittes die Schrumpfung berechnet wird. Aus diesem Grund ist ein linearer Trend des Dichteverlaufs in Abb. 63 bedeutungslos. Zudem muss die geringe Schrumpfung der Systeme im Vergleich zur Standardabweichung beachtet werden. Beide liegen in derselben Größenordnung, weshalb letztlich keine abschließenden Aussagen über den Verlauf der Polymerisation getroffen werden können.

Aus den beiden aufgetretenen Problemen ergeben sich für den Polymerisationsalgorithmus die folgenden Lösungsansätze. Zur Vermeidung des *ring spearing*-Problems bietet es sich an, in den Algorithmus nach der Bindungsbildung eine Abfrage einzuarbeiten, die die potentielle Energie der Simulationszelle überprüft und die die Ausbildung der Bindung bei einem zu großen Energieanstieg untersagt. Allerdings entsteht hierbei das Problem, wie der Algorithmus an dieser Stelle fortgesetzt werden

soll. Zum einen besteht die Möglichkeit, die Dynamik fortzusetzen, bis eine bessere, energetisch günstigere Struktur entsteht, wodurch es jedoch zu einem drastischen Anstieg der Rechenzeit kommen kann. Zum anderen wäre ein Eingriff in die Struktur möglich, wobei hier die Problematik ist, dass eine individuelle Optimierung der Struktur nötig ist, die schlecht über einen Algorithmus bearbeitet werden kann. Eine Möglichkeit zur Vermeidung der großen Polymerisationsabstände besteht darin, eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Reaktionszentren und dem Radikal während der Moleküldynamiksimulation zu implementieren. Dieser Effekt ist zwar nicht chemisch begründbar, führt jedoch zu einem stabiler laufenden Algorithmus, wie in Kapitel 5.3.1 gezeigt wird. In diesem Kapitel wird der verbesserte Polymerisationsalgorithmus der *coarse grained*-Modelle beschrieben und die zugehörigen Ergebnisse dargestellt. Auf eine Abfrage hinsichtlich der *ring spearing*-Strukturen kann aufgrund der vereinfachten *coarse grained*-Modelle verzichtet werden. Hier besteht ein möglicher Ring aus mindestens 18 Atomen und ist damit so groß, dass nicht mehr von einer *ring spearing*-Struktur gesprochen werden kann.

5.2 Modell- und Kraftfeldentwicklung

Die Modell- und Kraftfeldentwicklung der *coarse grained*-Modelle stellt die Basis für die anschließenden Simulationen dar. Je nach Forschungsfrage können unterschiedliche Modelle erzeugt werden, die einen anderen Schwerpunkt in der Analyse ermöglichen. Die Aussagekraft der simulierten Eigenschaften ist abhängig von der Qualität der Parametrisierung. Die Erstellung der Kraftfelder erfolgte in einer Kombination aus der *force matching* Methode sowie der Anpassung der Bindungslängen an Hand der RDF. Zusätzlich wurde die Parametrisierung über eine Anpassung der Simulationsergebnisse an vorhandene experimentelle Daten verbessert.

5.2.1 Entwicklung eines *coarse grained*-Modells für die organische Matrix

Bevor eine Generierung des Kraftfeldes durchgeführt werden kann, müssen zunächst die vereinfachten *coarse grained*-Modelle erstellt werden. Hierzu werden in Materials Studio die atomistischen Systeme in sogenannte Motion Groups eingeteilt, um anschließend die *bead*-Strukturen zu erzeugen. Die Einteilungen der Atomgruppen sowie die Benennung der *beads* der beiden Monomere Bis-GMA und TEGDMA, mit denen die organische Matrix simuliert werden soll, sind in Abb. 64 zu sehen. Die Wahl der Motion Groups wurde so bestimmt, dass sowohl die lineare Struktur des atomaren Grundgerüsts als auch die Symmetrie beider Monomere in der *bead*-Struktur repräsentiert wird. Außerdem wurde bei der Entscheidung bedacht, dass Atomgruppen mit denselben chemischen

Eigenschaften durch gleiche Motion Groups repräsentiert werden. So wurden in beiden Monomeren die Methacrylatgruppen durch den *bead* BT-1 dargestellt. Der *bead* B-3 in der Mitte des Bis-GMA soll den starren Charakter der beiden Benzolgruppen reflektieren und ist verhältnismäßig groß im Vergleich zu dem mittleren *bead* T-3 im TEGDMA. Insgesamt bestehen beide Monomere jeweils aus drei verschiedenen und insgesamt aus fünf unterschiedlichen *bead*-Typen.

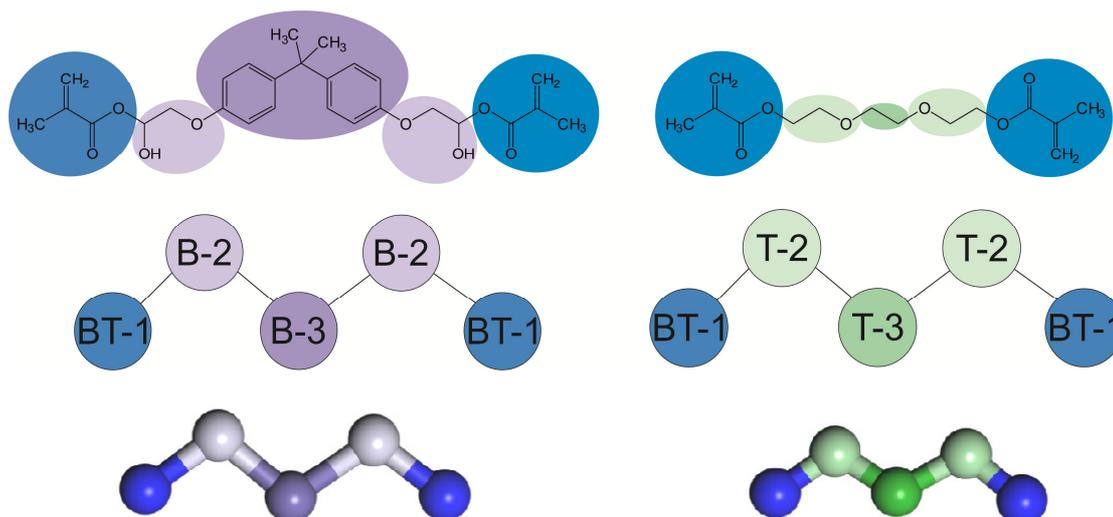


Abb. 64: Mapping Schema für die beiden Monomere Bis-GMA (links) und TEGDMA (rechts). Oben die Bezeichnung der *beads*, in der Mitte die Einteilung der zusammengefassten Gruppen und unten die Darstellung der Monomere in Materials Studio. Die Einteilung wurde so gewählt, dass gleiche funktionelle Eigenschaften durch den gleichen *bead* repräsentiert werden und die Linearität sowie die Symmetrie der beiden Monomere erhalten bleibt.

Die Massen der jeweiligen *beads* entsprechen exakt den Atommassen der zusammengefassten Atomgruppen und der Masseschwerpunkt der Atomgruppen ist als Mittelpunkt der *beads* (ua) festgelegt. Die Summenformeln sowie die Massen der zusammengefassten Atomgruppen sind in Tab. 6 dargestellt.

Tab. 6: Überblick über die zusammengefassten Atomgruppen zur Einteilung der *beads*

<i>bead</i> -Typ	Summenformel	Masse g/mol
BT-1	C ₄ H ₅ O ₂	85,08
B-2	C ₂ H ₂ OHO	59,04
B-3	C ₁₅ H ₁₄	194,27
T-2	C ₂ H ₄ O	44,05
T-3	C ₂ H ₄	28,05

5.2.2 Entwicklung eines Kraftfeldes zur Beschreibung der organischen Matrix

Durch die individuelle Vereinfachung der Systeme entstehen neue Objekte, die sich in ihren Eigenschaften unterscheiden und daher jeweils ein spezielles Kraftfeld brauchen. Im Allgemeinen basiert die Generierung eines Kraftfeldes für *coarse grained*-Modelle auf einem bereits parametrisierten Kraftfeld. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Simulationszellen im Atomistischen generiert und deren Dichte mit dem COMPASS II-Kraftfeld berechnet. Dargestellt in Abb. 65 sind die simulierten Dichten für unterschiedliche Monomerverhältnisse sowie die entsprechenden experimentell ermittelten Werte. Es lässt sich erkennen, dass die simulierten Ergebnisse im Bereich der experimentell ermittelten Dichte liegen. Die maximale Abweichung beträgt 2 % und ist bei hohen Anteilen Bis-GMA und reinem TEGDMA am größten. Trotz der Abweichungen einiger simulierter Werte ist die Nutzung des COMPASS II-Kraftfeldes eine gute Möglichkeit zur Simulation der organischen Matrix der dentalen Komposite. Aus diesem Grund erfolgt die Generierung des vereinfachten Kraftfeldes für die *coarse grained*-Modelle auf Basis des COMPASS II-Kraftfeldes. Hierfür werden lediglich Potentiale zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen und der Bewegungen der *beads* durch die Bindungs- und die Winkelpotentiale aus dem COMPASS II-Kraftfeld abgeleitet.

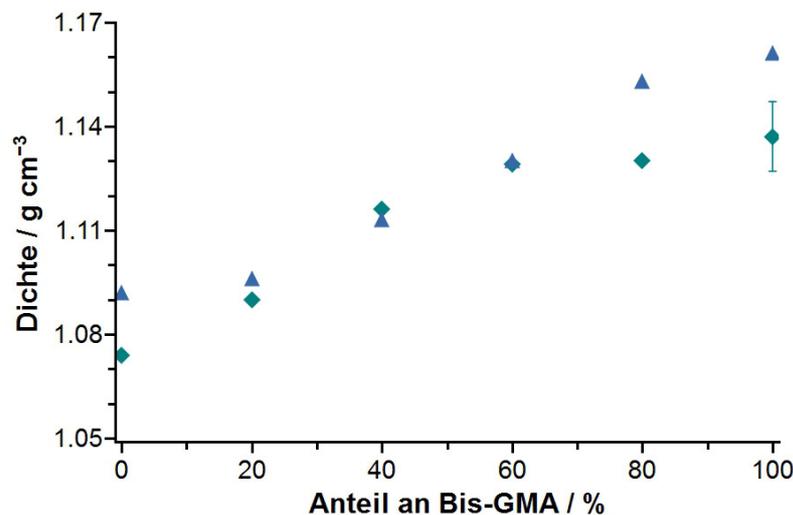


Abb. 65: Experimentelle und simulierte Dichten für verschiedene Monomerverhältnisse. Der Trend der simulierten Dichten entspricht dem der experimentell ermittelten Ergebnisse. Die maximale Abweichung der Werte liegt bei hohen Anteilen Bis-GMA und reinem TEGDMA vor und beträgt dabei maximal 2 %.

5.2.3 Generierung eines Kraftfeldes auf Basis des COMPASS II-Kraftfeldes – ein erster Ansatz

Grundlage der Kraftfeldentwicklung ist die Anpassung der Kräfte, die zwischen den jeweiligen *beads* wirken. Grundsätzlich sollen diese Kräfte aus dem Atomistischen für die jeweiligen Motion Groups abgeleitet werden, die dabei den entsprechenden *bead* repräsentieren. Hierbei soll zunächst die Entwicklung der Bindungspotentiale beschrieben werden, anschließend die Bestimmung der intermolekularen Kräfte und zuletzt die Ermittlung der Winkelpotentiale. Die beschriebene Abfolge ist identisch mit der Reihenfolge, in der die verschiedenen Potentiale entwickelt wurden.

Um einen Verlauf der Bindungspotentiale zu erhalten, wurde zuerst in den atomistischen Modellen die Bindung zwischen zwei MG in definierten Abständen von 0,1 Å im Vakuum gestreckt (Abb. 66) und jeweils die zugehörige Energie bestimmt.

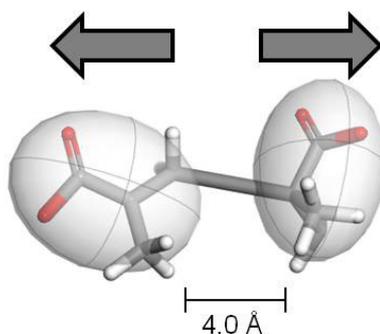


Abb. 66: Beispielhafte Darstellung der Streckung einer Bindung zwischen zwei MG zur Berechnung der Bindungsenergien für definierte Längen.

Dieses Verfahren wurde für jede Bindung zwischen den *beads* der beiden Monomere angewendet, anschließend konnten die Abstände gegen die berechneten Energien aufgetragen werden. Der Verlauf der Messpunkte kann jeweils mit einem quartischen Potential beschrieben werden (Abb. 67).

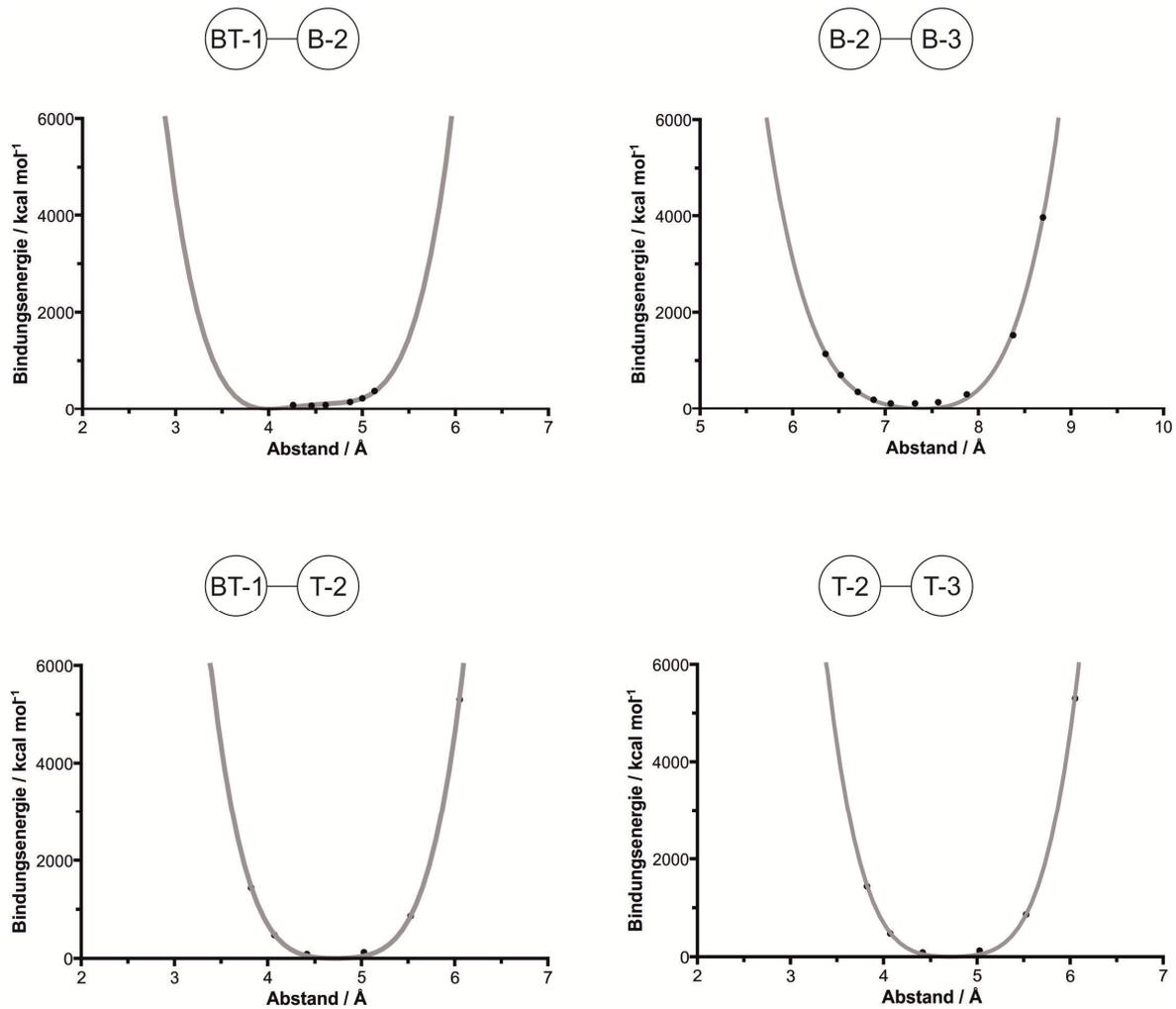


Abb. 67: Ermittelte quartische Potentiale zur Beschreibung der Bindungen zwischen den *beads* der Monomere basierend auf den Bindungsenergien der atomistischen Modelle.

Nachdem die Potentiale für die Bindungen zweier benachbarter *beads* ermittelt wurden, werden im folgenden Abschnitt die intermolekularen Potentiale betrachtet. Diese sind im Hinblick auf die zu untersuchenden Eigenschaften von besonderer Bedeutung, da die intermolekularen Wechselwirkungen die Dichte und damit auch die Polymerisationsschrumpfung direkt beeinflussen.

Zunächst werden zwei Atomgruppen in einem Vakuum energieminiert (Energie: 10^{-4} kcal·mol⁻¹; Kraft: 0,005 kcal Å⁻¹ mol⁻¹) und eine kurze Moleküldynamiksimulation (Länge: 2 ns; Zeitschritt: 1 fs) berechnet. Während der Moleküldynamikrechnung werden Frames ausgegeben, in denen jeweils der Abstand zwischen den beiden MG und die zugehörige intermolekulare Energie berechnet werden. Aus den erhaltenen Ergebnissen für zwei MG ergibt sich exemplarisch Abb. 68.

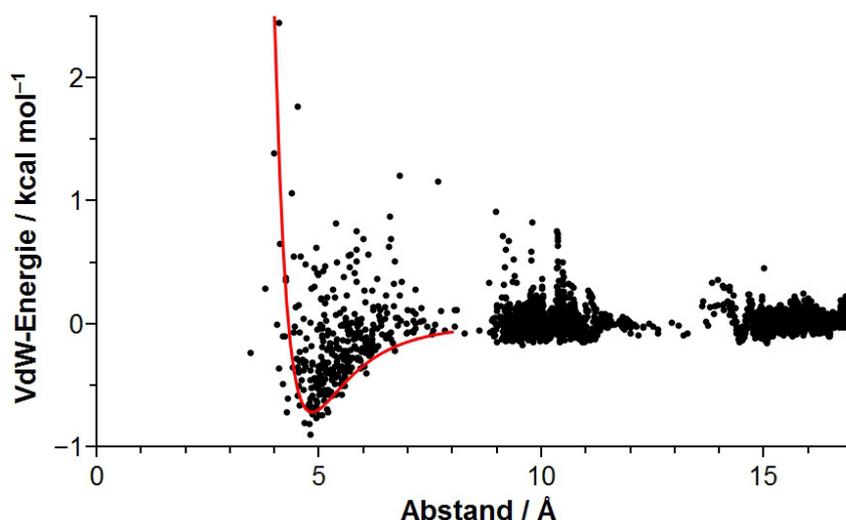


Abb. 68: Beispiel für die berechneten VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen für verschiedene Abstände zwischen zwei MG.

Es lässt sich erkennen, dass für einen bestimmten Abstand verschiedene Energien ermittelt wurden. Grund dafür ist, dass die MG keine kugelförmige Geometrie haben, sondern einem Ellipsoid entsprechen, bei dem die Orientierung der Atomgruppen einen entscheidenden Einfluss auf die Energie hat (Abb. 69).

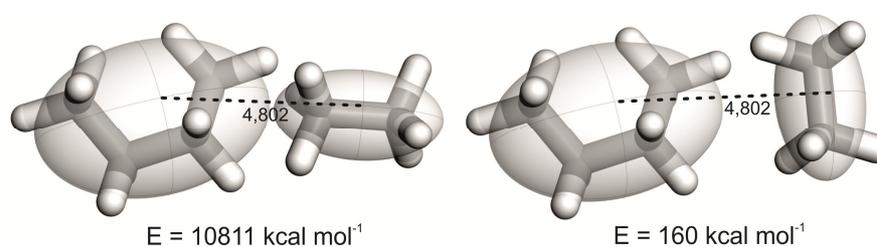


Abb. 69: Ein Beispiel zur Darstellung verschiedener Energien für den gleichen Abstand zwischen den MG B-2 und T-3.

Da aus den erhaltenen Messwerten kein eindeutiges Potential bestimmt werden kann, wird die Anzahl der Strukturen minimiert, um einen eindeutigen Verlauf zu erhalten. Die Minimierung erfolgt durch Auswahl der Struktur mit niedrigster Energie aus der Moleküldynamiksimulation. Für diese Struktur werden bei gleichbleibender Orientierung die Abstände zwischen den zwei Atomgruppen variiert, vergleichbar mit dem Verfahren zur Bestimmung der Bindungspotentiale, und die zugehörigen intermolekularen Wechselwirkungsenergien berechnet. Die Ergebnisse der Berechnung lassen sich gut mit einem 12-6 LENNARD-JONES-Potential anpassen (Abb. 70). Als Beispiel ist die definierte Änderung des Abstandes zwischen den MG B-2 und T-3 gezeigt sowie das daraus

resultierende 12-6 LENNARD-JONES-Potential. Obwohl das COMPASS II-Kraftfeld ein 9-6 LENNARD-JONES-Potential nutzt, lässt sich erkennen, dass hier alle Messwerte exakt durch das 12-6 LENNARD-JONES-Potential beschrieben werden. Zudem wird das Potential ebenfalls im MARTINI-Kraftfeld und damit in vielen *coarse grained*-Simulationen erfolgreich verwendet, was die Anwendung zusätzlich stützt.¹⁷⁵

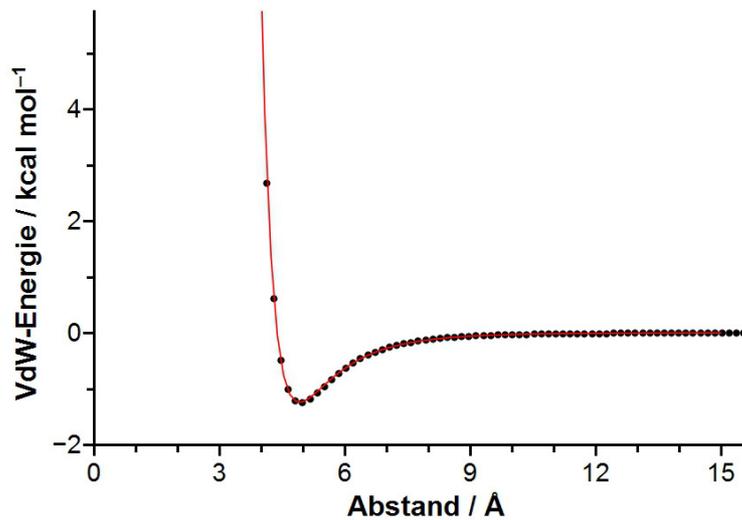


Abb. 70: Beispiel für einen Verlauf des 12-6 LENNARD-JONES-Potential, bei definierter Änderung des Abstandes für eine feste Orientierung zwischen zwei MG, hier am Beispiel von B-2 und T-3.

Als dritte Einflussgröße, die notwendig ist zur Beschreibung der Bewegung und Wechselwirkungen der *beads* während einer Moleküldynamiksimulation, muss das Winkelpotential zwischen jeweils drei *beads* beschrieben werden. Das bedeutet, es muss der Gleichgewichtswinkel und die entsprechende Energie sowie die entstehende Energie bei Abweichungen aus dem Gleichgewichtswinkel bestimmt werden. Hierfür wurde eine atomistische Moleküldynamiksimulation (Simulationszeit: 5 ns; Zeitschritt: 1 fs) jeweils für die beiden Reinstoffe mit MGs berechnet und dabei der Winkel zwischen jeweils drei aneinandergebundenen MG gemessen. Anschließend wurde der Mittelwert der gemessenen Winkel ermittelt und dieser als Gleichgewichtswinkel festgelegt. Die Kraftkonstanten im Potential werden so gewählt, dass die Winkelverteilungen im *coarse grained*-Modell den zugehörigen atomistischen Verteilungen entsprechen. Eine exemplarische Winkelverteilung aus einem atomistischen sowie aus einem *coarse grained*-Modell ist in Abb. 71 dargestellt. Hierbei handelt es sich um lediglich einen Winkel, der während der Moleküldynamikrechnung bestimmt wurde. Insgesamt wurden für jeden Winkel zwölf Verteilungen ermittelt. Aus den einzelnen Messungen ergibt sich ein Mittelwert der Winkelverteilungen, der in den Potentialen des *coarse grained*-Modells als Gleichgewichtswinkel verwendet wird.

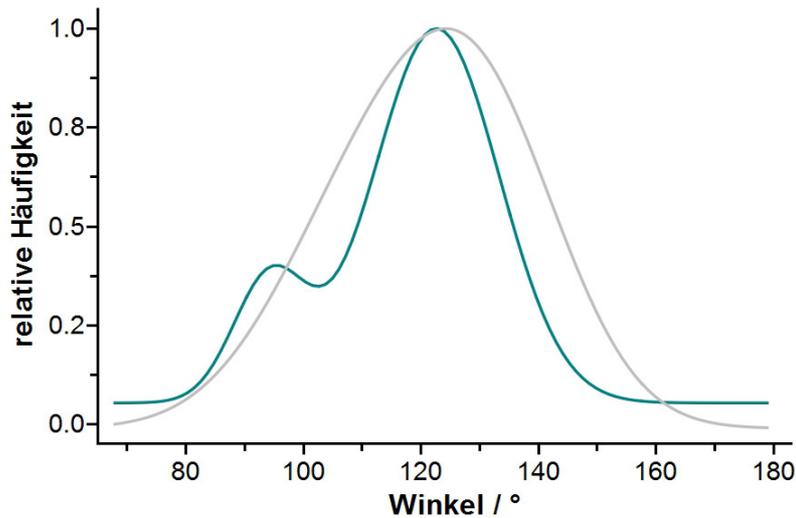


Abb. 71: Winkelverteilung während der Moleküldynamiksimulation im atomistischen (grün) und im *coarse grained*-Modell (grau) zwischen den *beads* BT-1, T-2 und T-3.

Diese Methodik hat sich als notwendig erwiesen, da die Verläufe der atomistischen Winkelverteilungen, wie in dem dargestellten Beispiel in Abb. 71, mehrere Maxima zeigen können. Diese ergeben sich aus der höheren Detaildichte einer atomistischen Simulation. Der Unterschied zwischen den Atomgruppen, die eine MG ergeben, und den *beads* ist unter anderem ihre verschiedene Gestalt als Ellipsoid und Kugel. Lässt man eine MG und einen *bead* mit gleichem Volumen um dasselbe Zentrum rotieren, so besitzt die MG einen vergrößerten Wirkungsbereich. Dadurch kann es bei der Oszillation um den Gleichgewichtswinkel zu stärkeren repulsiven Wechselwirkungen mit anderen Atomgruppen kommen, die zu einem energetisch ungünstigeren Zustand führen, der nach Möglichkeit vermieden wird. Diese Winkel treten entsprechend weniger häufig auf und ergeben somit ein Minimum in der gezeigten Winkelverteilung (Abb. 72).

In der gezeigten Winkelverteilung der *coarse grained*-Modelle tritt hingegen nur ein Maximum auf, da hierbei die repulsive Wechselwirkung bei der Oszillation um das gleiche Rotationszentrum geringer ist. Zusätzlich erlaubt eine geringere Viskosität der *coarse grained*-Modelle eine leichtere lokale Änderung der Anordnung der *beads*, weshalb eine solche Oszillation nicht gehindert wird.

Die berechneten Mittelwerte über die zwölf Messungen für einen Winkel sowie die gewählten Gleichgewichtsabstände und die zugehörigen Standardabweichungen sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Zur Beschreibung des Verlaufs wird ein quartisches Potential genutzt und die beiden weiteren Parameter werden so gewählt, dass das Potential symmetrisch verläuft. Damit werden die Energien bei Abweichungen der Winkel von dem Gleichgewichtswinkel in beide Richtungen über den gleichen Wert angenähert.

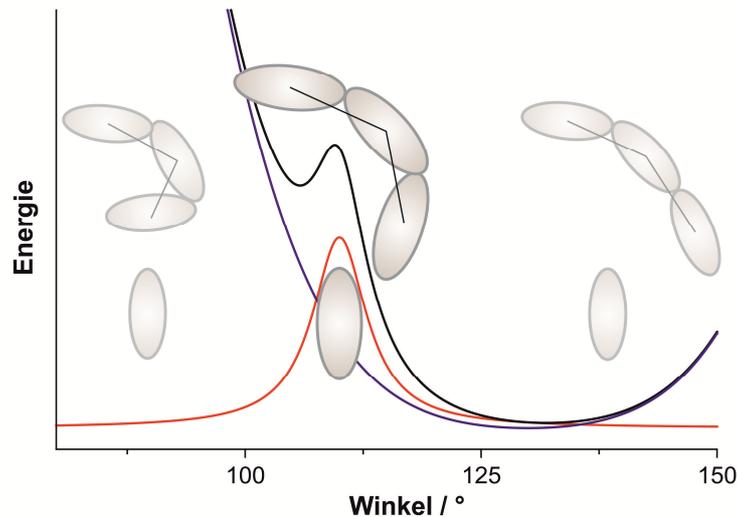


Abb. 72: Schematische Darstellung der Winkeländerung zwischen drei MG mit zusätzlich hindernder externer MG. Durch die repulsiven Wechselwirkungen (roter Verlauf) kommt es zu einer Änderung des ursprünglichen Winkelpotentials (blau), sodass ein weiteres Minimum entsteht (schwarzer Verlauf).

Als Ergebnis ist ein Kraftfeld generiert worden, welches ausschließlich auf den Ergebnissen von Simulationen des COMPASS II-Kraftfeldes für das zu analysierende System basiert. Zur Validierung des Kraftfeldes sind Simulationen nötig, deren Ergebnisse zunächst kritisch im Vergleich mit den atomistischen Daten betrachtet werden müssen.

Tab. 7: Mittelwerte der Winkelverteilung im atomistischen und der resultierende Gleichgewichtswinkel im *coarse grained*-Modell.

Winkel	Mittelwert (Standardabweichung)	Gleichgewichtswinkel
BT-1, B-2, B-3	123° (± 23)	123°
B-2, B-3, B-2	131° (± 11)	131°
BT-1, T-2, T-3	125° (± 18)	125°
T-2, T-3, T-2	117° (± 24)	117°

5.2.4 Validierung des auf COMPASS II basierenden ersten Kraftfeldes (Basis-Kraftfeld)

Zur Einschätzung der Qualität des generierten, vereinfachten Kraftfeldes werden zunächst die Dichten für verschiedene Zusammensetzungen der beiden Monomere berechnet. Diese werden ebenso für die atomistischen Modelle ermittelt, um einen Vergleich der Kraftfelder zu ermöglichen.

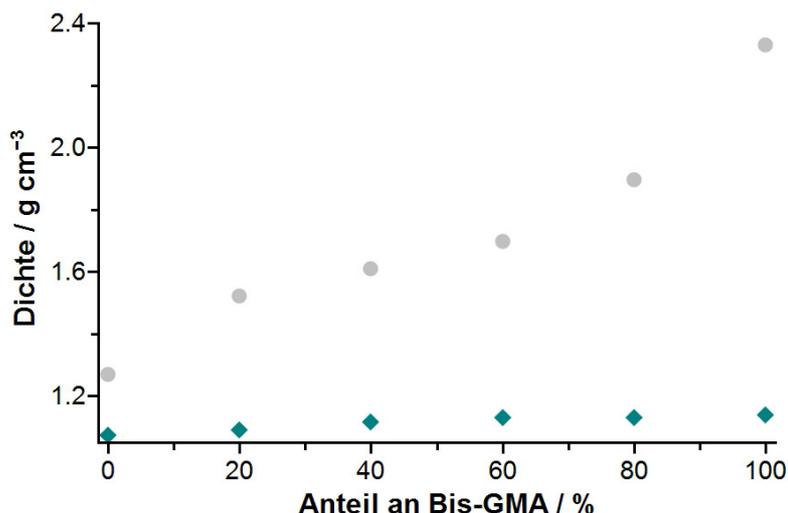


Abb. 73: Berechnete Dichten für verschiedene Zusammensetzungen der unpolymerisierten, organischen Matrix für die atomistischen (grüne Rauten) und die *coarse grained*-Modelle (graue Punkte). Die atomistischen Simulationen zeigen einen gleichmäßigen Anstieg der Dichte mit steigendem Anteil an Bis-GMA. Die Simulation der Dichte der *coarse grained*-Modelle wird bereits für reines TEGDMA übertroffen und zeigt einen deutlich stärkeren Anstieg mit wachsendem Anteil an Bis-GMA als die atomistischen Berechnungen. Als Beispiel beträgt die Standardabweichung für 80 % Bis-GMA $\pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ für das atomistische Modell und $\pm 0,008 \text{ g cm}^{-3}$ für das *coarse grained*-Modell. Dargestellt werden können die Werte nicht mehr auf Grund der notwendigen Einteilung der Ordinatenachse über einen verhältnismäßig weiten Bereich.

Es lässt sich erkennen, dass die Dichten der *coarse grained*-Modelle die atomistisch ermittelten Dichten übertreffen. Dieser Trend steigt mit wachsendem Anteil an Bis-GMA. Grund hierfür ist, dass die Berechnungen der intermolekularen Wechselwirkungen über eine energetisch günstige Struktur erfolgten, weshalb die MG in einer idealen Orientierung zueinander stehen und damit geringe Abstände verhältnismäßig geringe Energien haben. Wird dieser Effekt in der gesamten Simulationszelle beachtet, so sinken die Abstände zwischen den gesamten Molekülen und entsprechend steigt die Dichte der Simulationszelle an. Dieser Effekt lässt sich entsprechend auf die Bindungen übertragen, bei denen die MG in der Erstellung der Potentiale durch die Energieminimierung ebenfalls eine energetisch günstige Orientierung zueinander aufweisen.

Zur Darstellung der Schrumpfung als wichtige Eigenschaft der organischen Matrix muss zunächst das Polymer gebildet und die zugehörige Dichte bestimmt werden. Für beide Modelle werden für die Simulationszellen mit den verschiedenen Monomeranteilen das Polymer gebildet und vergleichbar mit der Darstellung der unpolymerisierten Matrix gegeneinander aufgetragen. Dabei ergibt sich für die *coarse grained*-Modelle ein stark wachsender Trend der Dichten mit steigendem Anteil an Bis-GMA. Besonders die Dichte für reines Bis-GMA ist deutlich höher als die der atomistischen Simulation.

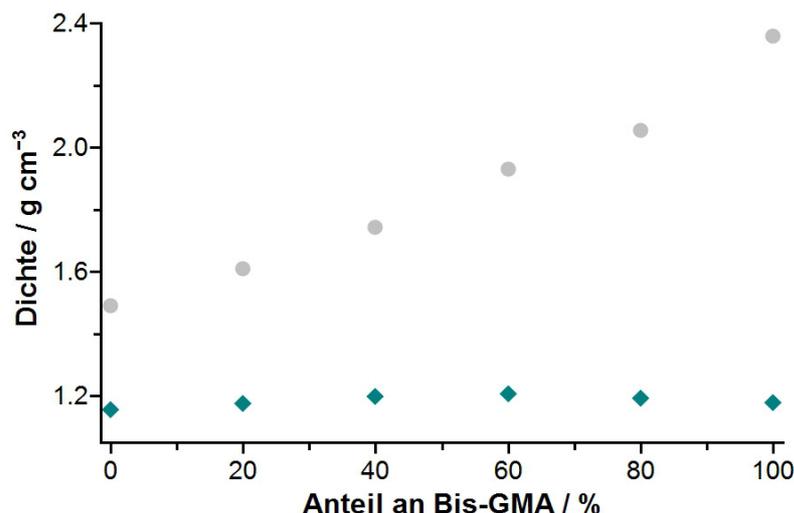


Abb. 74: Berechnete Dichten der Polymere für verschiedene Zusammensetzungen der organischen Matrix mit den atomistischen (grüne Rauten) und den *coarse grained*-Modellen (graue Punkte). Auch hier zeigen die Dichten der *coarse grained*-Modelle einen deutlich stärkeren Dichtezuwachs mit steigendem Anteil an Bis-GMA. Als Beispiel beträgt die Standardabweichung für 80 % Bis-GMA $\pm 0,011 \text{ g cm}^{-3}$ für das atomistische Modell und $\pm 0,008 \text{ g cm}^{-3}$ für das *coarse grained*-Modell. Dargestellt werden können die Werte nicht mehr auf Grund der notwendigen Einteilung der Ordinatenachse über einen verhältnismäßig weiten Bereich.

Entsprechend der Erwartungen übertreffen die simulierten Dichten des *coarse grained*-Modells die Werte der atomistischen Systeme erheblich. Zugrunde liegen die gleichen Effekte wie im unpolymerisierten Modell, als weiterer Einfluss kommen zudem die neu gebildeten Bindungen zwischen zwei BT-1-beads hinzu. Diese Bindung ist für die Schrumpfung im Material verantwortlich und wird während der Polymerisation zwischen zwei BT-1-beads gebildet. Dabei ersetzt das Bindungspotential die intermolekularen Wechselwirkungen und verkürzt somit den Abstand zwischen den unterschiedlichen Molekülen. Das Verhältnis zwischen Bindungslänge und optimalem Abstand der intermolekularen Wechselwirkungen ist für die resultierende Schrumpfung verantwortlich. Die Schrumpfungen für die unterschiedlichen Monomerverhältnisse sind für beide Modelle in Abb. 75 gezeigt. Die Schrumpfungen der atomistischen Modelle zeigen einen abnehmenden Verlauf mit steigendem Anteil an Bis-GMA. Dies ist aus zwei Gründen zu erwarten gewesen. Zum einen hat Bis-GMA zwei Benzolringe im mittleren Teil des Moleküls, die eine Beugung limitieren und dadurch eine strukturelle Anpassung während der Reaktion erschweren. Zum anderen ist der Polymerisationsumsatz im Vergleich zum Umsatz im TEGDMA sehr gering, weshalb weniger Bindungen ausgebildet werden, die die Schrumpfung bewirken.

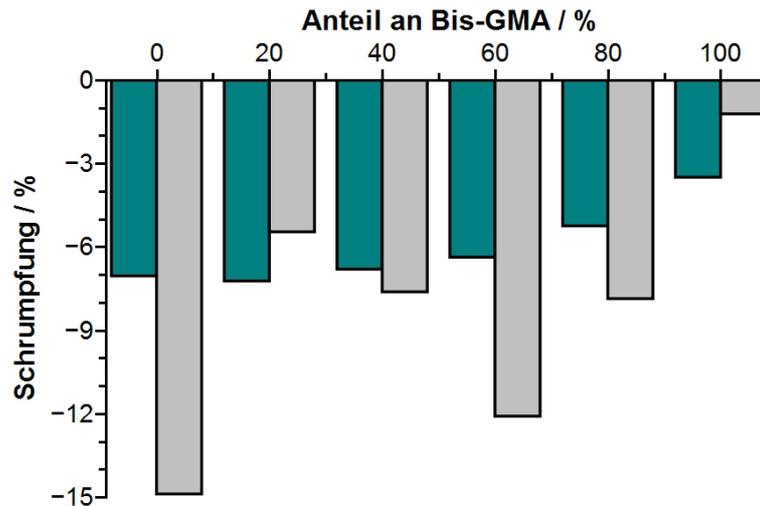


Abb. 75: Berechnete Schrumpfungen für die atomistischen (grün) und die *coarse grained*-Modelle (grau).

Für die *coarse grained*-Modelle zeigt der Verlauf der Schrumpfung kein einheitliches Verhalten. Obwohl die Dichteänderung für Bis-GMA hoch und für TEGDMA niedrig ist, was aufgrund der Ergebnisse der atomistischen Simulationen zu erwarten war, variieren die Schrumpfungen der Simulationszellen mit einem Gemisch der beiden Monomere wahllos. Demnach lässt sich vermuten, dass die entstandenen Bindungen zwischen den BT-1-*beads* zu kurz sind, da die Schrumpfung von TEGDMA übertroffen wird, obwohl bereits die Dichte des unpolymerisierten Systems zu hoch ist. Hingegen hat Bis-GMA eine zu dichte Anordnung durch zu starke intermolekulare Wechselwirkungen. Daher bewirkt die Ausbildung eines Polymers eine geringere Dichtezunahme und damit eine geringe Schrumpfung. Die Schwankungen der Schrumpfungen für die Monomermischungen lassen sich jedoch in diesem Zusammenhang nicht erklären.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass eine Verbesserung des Kraftfeldes notwendig ist, die sich vor allem durch die stark überschätzten Dichten begründen lässt. Das Vorgehen zur Verbesserung des Kraftfeldes wird im folgenden Kapitel beschrieben.

5.2.5 Optimierte Kraftfeld

Eine Korrektur des Kraftfeldes ist neben einer Optimierung der Potentiale an weiteren atomistischen Berechnungen durch die Anpassung der simulierten Ergebnisse an die experimentell ermittelten Eigenschaften möglich. Diese Verbesserung der Parameter erfolgt über die entsprechenden experimentellen Daten, die in einem direkten Zusammenhang zu dem entsprechenden Parameter stehen. Daher wird das Potential zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen über die Dichte und das Winkelpotential über das Elastizitätsmodul angepasst. Im Fall der Bindungspotentiale

werden atomistische RDF analysiert, da über diese das Schwingungsverhalten der MG eindeutig bestimmt werden kann.

Die Reihenfolge und das gesamte Vorgehen für alle drei Potentiale, einschließlich der Erstellung des Basis-Kraftfeldes, ist in Abb. 76 gezeigt. Der linke Kasten stellt die Entwicklung des beschriebenen Basis-Kraftfeldes aus Kapitel 5.2.3 dar, in dem zunächst die Potentiale aus atomistischen Simulationen abgeleitet werden. Der rechte Kreislauf entspricht der im folgenden erklärten Verbesserung des Basis-Kraftfeldes. Jedes Potential wird dabei durch einen sich wiederholenden Kreislauf angepasst. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden über die experimentellen Dichten angepasst, das Bindungspotential über eine Analyse der atomistischen RDF und das Winkelpotential über die experimentell ermittelten Elastizitätsmoduln der reinen Monomere. Dieser Prozess wurde zur Generierung des verwendeten Kraftfeldes im Rahmen dieser Arbeit einmal wiederholt.

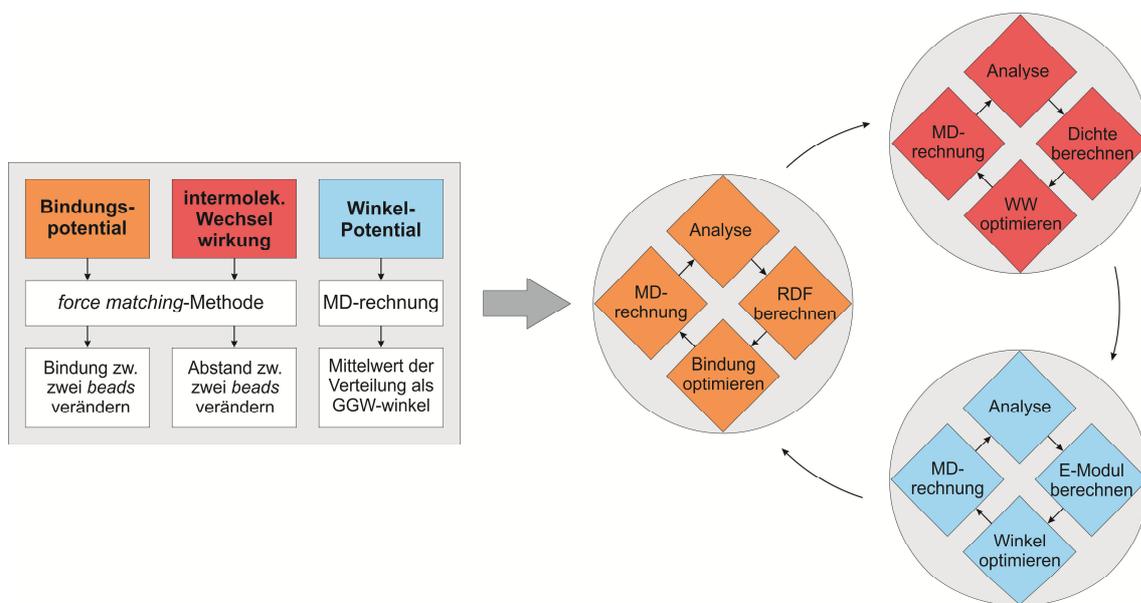


Abb. 76: Schematische Darstellung der Generierung eines Kraftfeldes in zwei Schritten. Zunächst wird ein Basis-Kraftfeld für die drei Potentiale generiert, welches auf den Ergebnissen der atomistischen Simulationen basiert. Im Anschluss daran werden die Potentiale durch einen sich wiederholenden Prozess an experimentellen Ergebnissen bzw. weiteren atomistischen Berechnungen angepasst. In dieser Arbeit wurde das Verfahren für jedes Potential sowie der gesamte Kreislauf jeweils einmal wiederholt.

In den folgenden Abschnitten sollen das Vorgehen und die Ergebnisse der einzelnen Optimierungen dargestellt werden. Dabei wird der Kreislauf grundlegend beschrieben und der Ausgangszustand sowie die jeweiligen Endergebnisse präsentiert.

Die Optimierung der Bindungspotentiale erfolgt über die separate Anpassung der RDF für die beiden Monomere. Werden zunächst die RDF von Bis-GMA und TEGDMA vor der Anpassung des Bindungspotentials in Abb. 77 betrachtet, lässt sich erkennen, dass die

RDF der *coarse grained*-Struktur für Bis-GMA vergleichbar zur atomistischen RDF drei Peaks enthält, diese jedoch bei kleineren Abständen zu sehen sind. Zudem verlaufen die ersten beiden Peaks deutlich schmaler und erheblich höher als die entsprechenden Peaks der atomistischen RDF. Das bedeutet, dass sich die Bindungslänge zwischen den *beads* während einer Moleküldynamiksimulation nur wenig verändert. Der breitere Verlauf der Peaks im unteren Teil hängt nicht unmittelbar mit dem Peak der zugehörigen Bindung zusammen, sondern gibt die 1-3 sowie die 1-4 Abstände an. Die Abstände zwischen diesen Atomen werden nicht über die Bindungen, sondern über die direkte Distanz gemessen. Durch die geringen Änderungen der Bindungslängen ist die Verteilung dieser Abstände ausschließlich durch die Winkeländerungen bestimmt und ergibt deshalb eine deutlich breitere Verteilung.

Die RDF der beiden Modelle für TEGDMA hingegen stimmen für den ersten Peak überein, allerdings befindet sich der zweite Peak der Simulation des *coarse grained*-Modells bei größeren Abständen. Wie bei der RDF von Bis-GMA verlaufen auch bei TEGDMA die Peaks aus dem *coarse grained*-Modell deutlich schmaler und höher als die Peaks der atomistischen RDF. Es muss also für beide Monomere sowohl eine Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes als auch eine Anpassung der Kraftkonstanten vorgenommen werden. Dabei entspricht die Position der atomistischen RDF dem Gleichgewichtsbindungsabstand. Für Bis-GMA entspricht der erste Peak der Bindung zwischen den *beads* BT-1 und B-2 und der zweite der Bindung zwischen den *beads* B-2 und B-3, während bei TEGDMA der erste Peak die Bindung zwischen den *beads* T-2 und B-3 und der zweite Peak die Bindung zwischen BT-1 und B-2 repräsentiert.

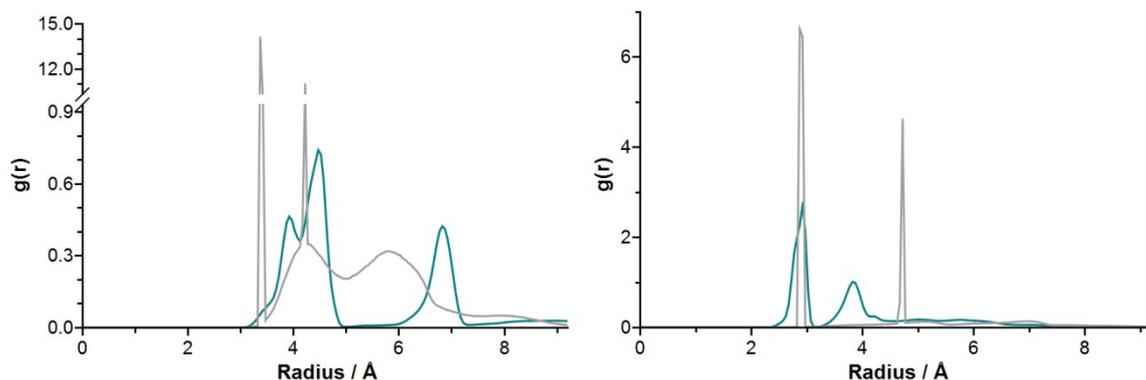


Abb. 77: RDF des atomistischen (grün) und des *coarse grained*-Modells (grau) für Bis-GMA (links) und TEGDMA (rechts). Die Peaks der atomistischen RDF verlaufen für Bis-GMA bei größeren Abständen deutlich breiter als die entsprechenden Peaks der RDF des *coarse grained*-Modells. Für TEGDMA stimmt die Position des ersten Peaks für die beiden Modelle überein, der zweite Peak der atomistischen RDF befindet sich allerdings bei kleinerem Abstand. Wie bei Bis-GMA verlaufen auch bei TEGDMA die Peaks der *coarse grained*-Modelle deutlich schmaler als die Peaks der atomistischen RDF.

Eine Verbesserung des Verlaufs der RDF erfolgt über eine Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes und einer Anpassung der Kraftkonstanten. Eine Verringerung der Kraftkonstante ergibt einen kleineren, breiteren Peak, während eine große Kraftkonstante wenig Schwingungen zwischen den gebundenen *beads* ermöglicht und entsprechend einen sehr schmalen, hohen Peak formt. Durch Verschiebung des Gleichgewichtsabstandes, entsprechend der Position der Peaks in der atomistischen RDF, und Verringerung der Kraftkonstanten konnten die neuen RDF der beiden Monomere ermittelt werden. Es ergibt sich für Bis-GMA eine RDF für das *coarse grained*-Modell (Abb. 78), bei der die Positionen der Peaks gut mit dem atomistischen Modell übereinstimmen. Zudem konnte die Kraftkonstante so angepasst werden, dass die Peaks etwas breiter und deutlich tiefer verlaufen. Allerdings wird der erste Peak, der sich im atomistischen Modell in zwei Peaks aufteilt, lediglich durch einen Peak dargestellt.

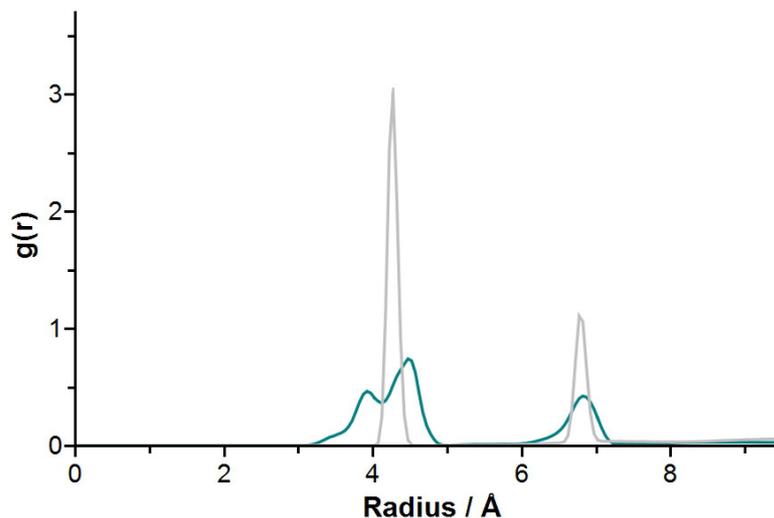


Abb. 78: Vergleich der RDF für Bis-GMA des *coarse grained*-Systems (grau) und des atomistischen Modells (grün).

Die Aufteilung des atomistischen Peaks ergibt sich daraus, dass in der Simulation des atomistischen Modells zwei bevorzugte Konfigurationen auftreten können, die durch die Vereinfachung des Modells in MG zur Berechnung der RDF zusammengefasst wurden und sich in zwei unterschiedliche Zustände teilen (Abb. 79). Im *coarse grained*-Modell sind die tief verlaufenden, breiten Peaks nicht mehr sichtbar, da durch die Veränderung der Bindungslänge die Abstände zwischen dem ersten und dem dritten *bead* zunehmen. Dadurch wird dieser Peak zu höheren Werten verschoben und durch die integrierte Normierung bei der Bestimmung der RDF verhältnismäßig klein.

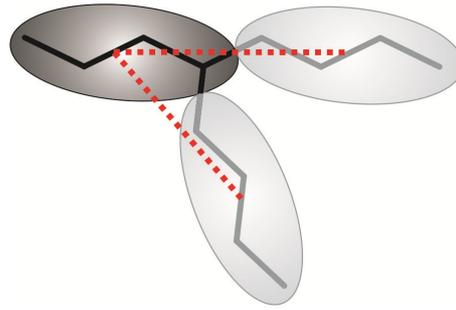


Abb. 79: Schematisches Beispiel zur Entstehung von zwei unterschiedlichen Abständen in der atomistischen RDF durch zwei mögliche Zustände, die während der atomistischen Moleküldynamiksimulation bevorzugt vorliegen und in der RDF Analyse zu zwei Peaks führen.

Bei der RDF für TEGDMA lässt sich erkennen, dass die Anpassung der Bindungslängen und Kraftkonstanten eine abschließende RDF erzeugt, bei der die Bindungsabstände die gleichen Werte zeigen, jedoch die Ausprägung der Peaks im *coarse grained*-Modell stärker ist (Abb. 80).

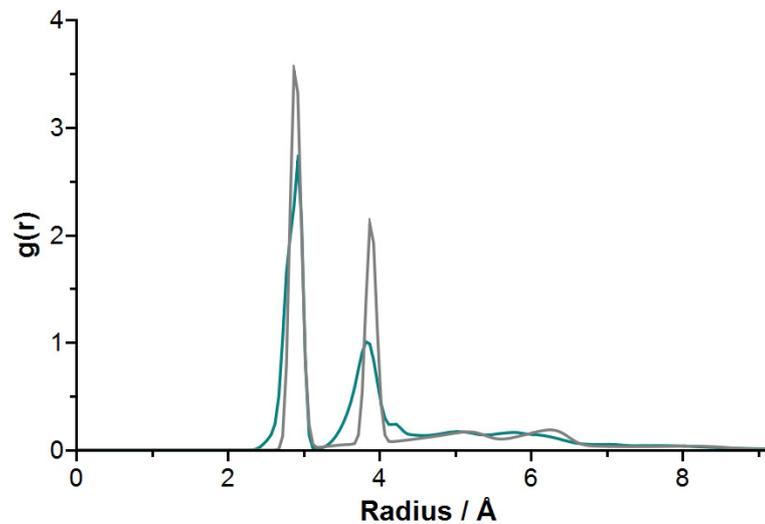


Abb. 80: Vergleich der RDF für TEGDMA des *coarse grained*-Systems (grau) und des atomistischen Modells (grün). Die Positionen und damit die Bindungsabstände für beide Modelle befinden sich an gleicher Stelle.

Werden die Integrale der beiden RDF berechnet, so kann die Häufigkeit der Atome bis zu einem bestimmten Abstand ermittelt werden (Abb. 81). Dies ist interessant, um zu bestätigen, dass die beiden Peaks im Bereich von 4 Å in der atomistischen RDF von Bis-GMA einem *bead* entsprechen. Diese Annahme kann aufgrund des zugehörigen Verlaufs der Integralfunktion für das *coarse grained*-Modell getroffen werden, da beide Funktionen nach dem ersten Anstieg bei einem sehr ähnlichen Wert in einen waagerechten Verlauf wechseln. Da die RDF des *coarse grained*-Modells an dieser Stelle

wissentlich eine Bindung enthält, kann davon ausgegangen werden, dass die atomistische RDF entsprechend auch eine Bindung beschreibt. Im anderen Fall wäre es zu einer stärkeren Abweichung der Funktionswerte gekommen. Zusätzlich lässt sich anhand der Integrale zeigen wie gut die Atomverteilungen übereinstimmen. Dabei ist insbesondere die Verteilung der Bindungslängen im TEGDMA für beide Systeme sehr ähnlich, obwohl in beiden Fällen der Verlauf des *coarse grained*-Modells etwas steiler ansteigt, was auf die stärkeren Kraftkonstanten zurückzuführen ist.

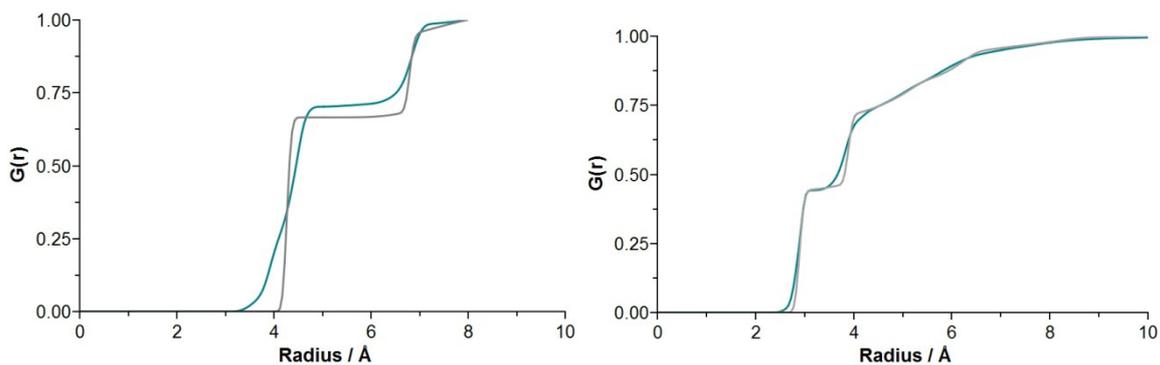


Abb. 81: Verlauf des Integrals für die ermittelten RDF für Bis-GMA (links) und TEGDMA (rechts). Der Verlauf für das *coarse grained*-Modell (grau) zeigt eine gute Übereinstimmung zum atomistischen (grün). Damit ist die Verteilung der Bindungsabstände in beiden Modellen jeweils als ähnlich anzusehen. In beiden Fällen steigt der graue Verlauf etwas steiler an, was auf die stärkeren Kraftkonstanten im *coarse grained*-Modell zurückzuführen ist.

Allgemein lässt sich festhalten, dass die RDF der *coarse grained*-Modelle auch nach der Anpassung etwas schmaler sind und höhere Maximalwerte haben. Der Grund hierfür ist, dass jeder *bead* im atomistischen Modell aus verschiedenen Atomen besteht, die jeweils miteinander verbunden sein können. Jedes verbundene Atompaar hat seine eigene Schwingungsrichtung und Frequenz. Die Summe der Schwingungen innerhalb eines *beads* hat deswegen einen entscheidenden Einfluss auf die Gesamtschwingung der Atomgruppe. Im *coarse grained*-Modell wird ausschließlich die Bindung zwischen den *bead*-verbindenden Atomen berücksichtigt. Im Hinblick auf die Schwingungen innerhalb der Atomgruppe würde dieser Zustand einer kompletten Synchronisierung der Atomschwingungen entsprechen und ist der Grund für die kleinere Abstandsverteilung. Dennoch zeigt sich eine Verbesserung der RDF und damit einhergehend eine Verbesserung der Potentiale. Dabei muss beachtet werden, dass die Anpassung an die RDF der atomistischen Simulationen erfolgt, bei der bereits Abweichungen zu den tatsächlich auftretenden Bindungsabständen möglich sind.

Zur Optimierung der Potentiale zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen wurden sogenannte Ersatzmoleküle generiert. Jedes Ersatzmolekül entspricht in dieser Arbeit einem Molekülfragment der Monomere, bei denen die

endständigen Atome entsprechend ergänzt wurden, sodass keine Subvalenzen vorhanden sind und experimentelle Daten vorliegen. Die Idee einer Verwendung von Ersatzmolekülen basiert auf dem MARTINI-Kraftfeld, welches ähnlichen Molekülen dieselben Wechselwirkungen zuspricht und sie mit einem gleichen Kraftfeldtypen beschreibt.¹⁵⁶

Mit Hilfe der experimentellen Daten können für jedes Ersatzmolekül der Gleichgewichtsabstand und die Kraftkonstante zur Beschreibung der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen berechnet werden, woraus sich 12-6 LENNARD-JONES-Potentiale ermitteln lassen. Die Wahl der Ersatzmoleküle hängt hauptsächlich von zwei Faktoren ab. Zum einen muss die Massenzunahme beachtet werden, die durch die ergänzenden Atome entsteht, weil es dadurch zu einer Steigerung der intermolekularen Wechselwirkungen kommt. Daher ist die einfachste Methode zur Minimierung der Massezunahme, an alle subvalenten Atome ein Wasserstoffatom zu binden. Zum anderen muss jedoch die Auswirkung einer Veränderung der chemischen Umgebung geprüft werden. Durch Bindung eines Wasserstoffatoms an ein Sauerstoffatom werden Wasserstoffbrückenbindungen erzeugt, die die intermolekularen Wechselwirkungen verstärken. Alternativ kann eine Methylgruppe genutzt werden. Diese verhindert die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, erzeugt jedoch eine größere Massenzunahme. In Abb. 82 sind beispielhaft für den *bead* B-2 die erwarteten Abstände zwischen zwei Molekülmittelpunkten für die unterschiedlichen Modifizierungen der MG gezeigt. Die theoretischen Abstände ergeben sich, wenn man vereinfacht annimmt, dass jedes Molekül das Volumen eines kleinen Würfels einnimmt. Mit Hilfe der Dichte der entsprechenden Moleküle lassen sich die Kantenlänge und damit die mittleren Abstände zwischen den Molekülmittelpunkten bestimmen. Diese entsprechen in den Moleküldynamiksimulationen den Gleichgewichtsabständen der intermolekularen Wechselwirkungen.

1,2-Propandiol	1,2-Butanediol	1-Methoxy-2-propanol	1-Methoxy-2-butanol
Dichte: 1,036 g/ml	1,006 g/ml	0,916 g/ml	0,906 g/ml
Abstand: 4,64 Å	5,01 Å	5,17 Å	5,49 Å

Abb. 82: Vereinfachte, theoretisch berechnete Abstände für die MG des *beads* B-2, bei unterschiedlichen Modifizierungen der MG. Der Abstand berechnet sich unter der Annahme, dass jedes Molekül das Volumen eines kleinen Würfels einnimmt. Über die Dichte des entsprechenden Stoffes lassen sich für eine festgelegte Anzahl an Molekülen die Kantenlängen der Würfel berechnen, die den angenäherten Gleichgewichtsabständen entsprechen.

Die Formel zur Berechnung der Kantenlänge, die dem angenäherten Abstand entspricht, ist in Gl. (54) dargestellt.

$$K = \sqrt[3]{\frac{m}{\rho \cdot N_A}} \quad (54)$$

K	Kantenlänge (Abstand)
m	Masse
ρ	Dichte
N_A	Avogadro Konstante

Um nachzuweisen, ob der Zusammenhang zwischen Dichte und Gleichgewichtsabstand auf die Simulationen zu übertragen ist, wurden die intermolekularen RDF für jedes Ersatzmolekül im Atomistischen berechnet. Die jeweilige RDF wurde für die MG der Ersatzmoleküle aus den atomistischen Moleküldynamikrechnungen (Simulationszeit: 5 ns, Zeitschritt: 1 fs) angefertigt. In diesem Fall gibt die RDF die Häufigkeiten der auftretenden Abstände zwischen den einzelnen Molekülen an. Dabei entspricht der erste Peak dem am häufigsten vorkommenden Abstand und wird als Gleichgewichtsabstand für die Potentiale der intermolekularen Wechselwirkungen angenommen. Werden in Abb. 83 die entsprechenden Gleichgewichtsabstände betrachtet, lässt sich erkennen, dass die Reihenfolge der Ersatzmoleküle, geordnet nach steigendem Abstand, die gleiche ist. Demnach lässt sich die oben beschriebene Vermutung bestätigen und es kann der Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Gleichgewichtsabstand der intermolekularen Wechselwirkungen angenommen werden.

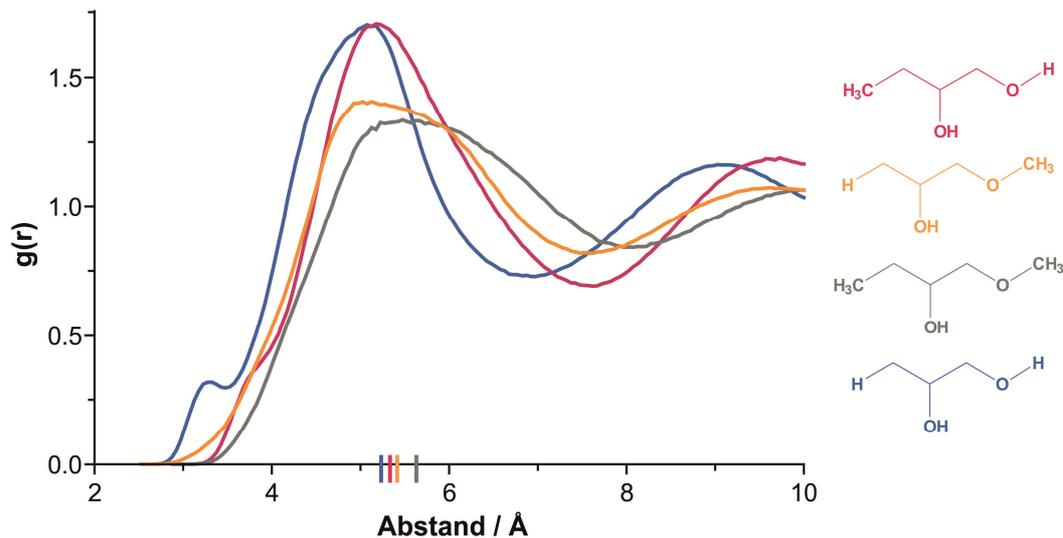
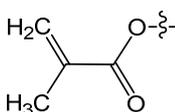
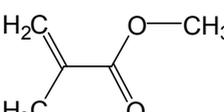
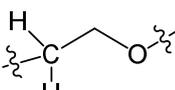
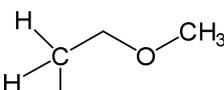
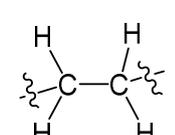
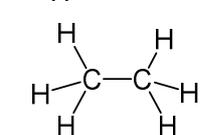
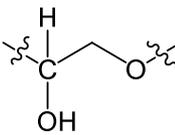
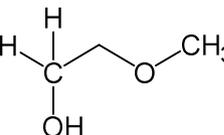
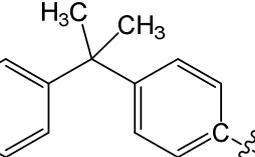
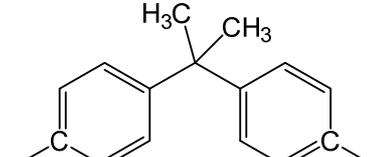


Abb. 83: Vergleich der RDF für die möglichen *Ersatzbeads*, die sich für den *bead* B-2 ergeben. Die Reihenfolge der Moleküle mit steigendem Abstand entspricht der gleichen Abfolge wie die der Ersatzmoleküle aus den theoretischen Abständen.

Werden die Ergebnisse im Detail betrachtet, ergeben sich zwei Trends. Der Abstand zwischen den MG ist deutlich größer, sofern zwei Methylgruppen zur Modifikation genutzt werden, wohingegen die Erzeugung von Wasserstoffbrückenbindungen den Abstand verringert. Dies wird für die beiden Moleküle mit gleicher molarer Masse sichtbar, denn der Gleichgewichtsabstand im 1,2-Butandiol, mit Wasserstoffbrückenbindung, ist kleiner als im 1-Methoxy-2-propanol (Abb. 82).

Insgesamt lässt sich festhalten, dass bei diesem Ansatz eine Abhängigkeit zwischen der Dichte und dem Gleichgewichtsabstand zu erkennen ist, sodass die intermolekularen Abstände über die experimentellen Dichten der entsprechenden Ersatzmoleküle ermittelt werden können. Die Wahl der Ersatzmoleküle sollte nach dem Prinzip verlaufen, dass die Massenzunahme möglichst gering ist, bei gleichzeitiger Vermeidung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die endgültige Wahl der Ersatzmoleküle sowie die zugehörigen Massen der jeweiligen Moleküle sind in Tab. 8 dargestellt. Für die gewählten Ersatzmoleküle wurde die Dichte berechnet und die Kraftkonstante sowie der Gleichgewichtsabstand angepasst, bis die Dichte den experimentellen Ergebnissen in guter Näherung entsprachen.

Tab. 8: Übersicht der gewählten Ersatzmoleküle für die fünf verschiedenen *bead*-Moleküle.

<i>bead</i>	Masse <i>bead</i> g/mol	Ersatz- <i>bead</i>	Masse Ersatz- <i>bead</i> g/mol
	85		100
	44		60
	28		30
	60		76
	202		204

Das Verfahren zur Bestimmung der intermolekularen Wechselwirkungen wurde für jedes Ersatzmolekül durchgeführt und anschließend für jede Kombinationsmöglichkeit, sodass insgesamt 15 Durchgänge nötig waren. Zur Überprüfung der Parameter wurden die Dichten für die verschiedenen Monomerverhältnisse der organischen Matrix mit dem verbesserten Kraftfeld bestimmt. Hierfür wird wie in Kapitel 4.6.1 beschrieben, für jede Simulationszelle eine entsprechende Moleküldynamiksimulation berechnet und die Dichten nach der vorgestellten Methode bestimmt.

Werden diese gegen die unterschiedlichen Monomerverhältnisse aufgetragen, ergeben sich für die atomistischen und die *coarse grained*-Modelle Werte, die im Bereich der experimentell ermittelten Dichte liegen (Abb. 84). Werden die Dichteverläufe genauer betrachtet, lässt sich erkennen, dass besonders für größere Massenanteile an Bis-GMA die berechneten Werte der atomistischen Simulationen von den experimentellen Ergebnissen signifikant abweichen. Für die *coarse grained*-Modelle hingegen liegt eine Abweichung der Werte bei geringerem Masseanteil an Bis-GMA vor. Auffällig ist, dass die beiden simulierten Werte für einen Masseanteil von 60 % Bis-GMA exakt mit der experimentellen Dichte übereinstimmen. Grund hierfür ist, dass die Parametrisierung des Kraftfeldes an das atomistische Kraftfeld und an die experimentelle Dichte für diese Zusammensetzung durchgeführt wurde. Insgesamt weichen die atomistischen Werte durchschnittlich stärker von den experimentellen Daten ab als die Ergebnisse der *coarse grained*-Modelle. Die Parametrisierung anhand der experimentellen Dichte wirkt sich demnach positiv auf die Dichteergebnisse aus und begründet somit die Nutzung der experimentellen Werte. Die Qualität der Ergebnisse in diesem Bereich ist besser, als eine Parametrisierung, die ausschließlich auf dem COMPASS II-Kraftfeld basierend, möglich wäre.

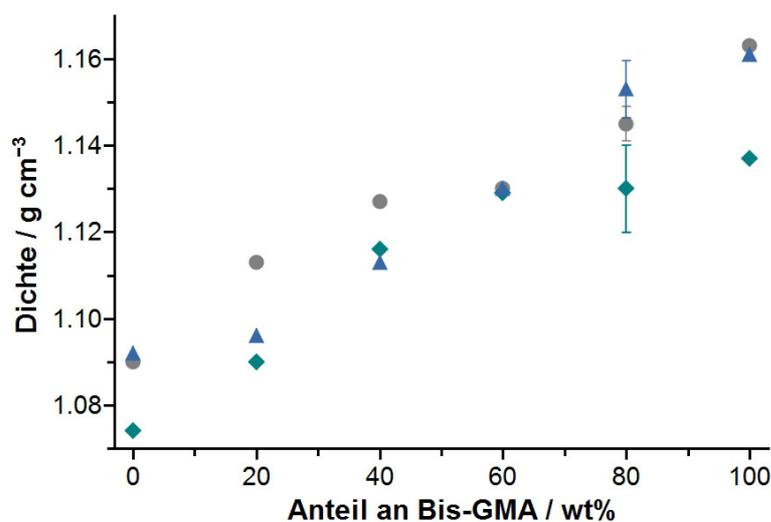


Abb. 84: Vergleich der Verläufe der experimentellen Dichten^{21,76} (blaue Dreiecke) und der berechneten Dichten für die atomistischen (grüne Rauten) und die *coarse grained*-Modelle (grüne Punkte) der nicht polymerisierten organischen Matrix bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen. Alle drei Verläufe zeigen einen Dichtezuwachs mit steigendem Anteil an Bis-GMA.

Allgemein liefert eine reine kraftfeldbasierte Parametrisierung im Idealfall Eigenschaften ohne Unterschiede zwischen dem parametrisiertem Kraftfeld und dem der Parametrisierung zugrunde liegendem Kraftfeld.

Unter der Beachtung, dass zur Berechnung dieser Ergebnisse auch einmal das Bindungs- und das Winkelpotential verbessert wurde, erscheint eine Parametrisierung über die Ersatzmoleküle eine geeignete Form zur Bestimmung der intermolekularen Wechselwirkungen.

Die Anpassung der Kraftkonstanten der Winkelpotentiale erfolgt über eine Angleichung der simulierten Elastizitätsmoduln an die zugehörigen, experimentell ermittelten Werte¹⁹⁰ für die beiden Monomere. Die berechneten Elastizitätsmoduln vor Anpassung der Winkelpotentiale sind in Abb. 85 gezeigt. Während die atomistischen Berechnungen die experimentellen Ergebnisse deutlich übertreffen, sind die Elastizitätsmoduln der *coarse grained*-Modelle zu gering, ausgenommen der Wert für 100 wt% TEGDMA. Die experimentellen Elastizitätsmoduln steigen mit wachsendem Anteil an Bis-GMA, die simulierten Werte der *coarse grained*-Modelle hingegen sinken. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass der Trend der Elastizitätsmoduln für die *coarse grained*-Modelle in Zusammenhang mit dem Polymerisationsumsatz der unterschiedlichen Monomerverhältnisse steht. Da im Basis-Kraftfeld im Winkelpotential keine wesentlichen Unterscheidungen der Kraftkonstanten vorgenommen wurde, verhalten sich in der Berechnung der Elastizitätsmoduln Bis-GMA und TEGDMA hinsichtlich ihrer Winkeländerungen nahezu identisch.

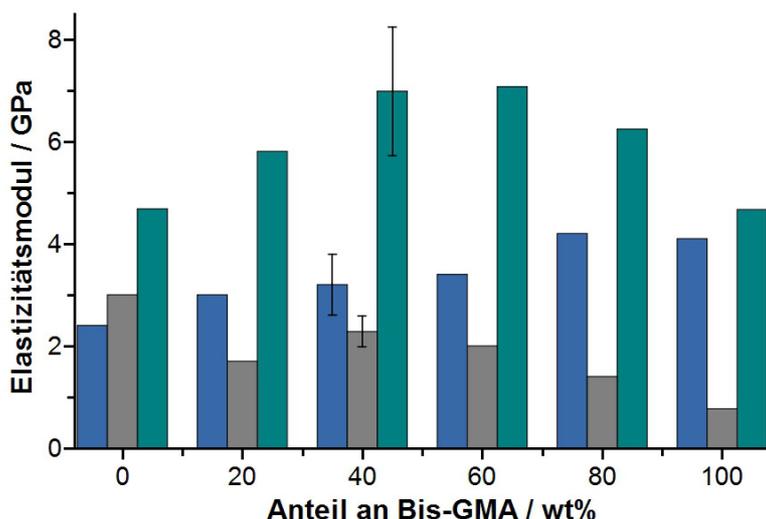


Abb. 85: Vergleich der Elastizitätsmoduln für die verschiedenen Massenanteile der Monomere der atomistischen (grün) und der *coarse grained*-Modelle (grau) sowie den experimentellen Ergebnissen (blau). Die berechneten Werte basieren auf dem Basis-Kraftfeld ohne eine weitere Anpassung. Die Elastizitätsmoduln der atomistischen Modelle sind deutlich höher als die experimentellen Ergebnisse. Die Werte der *coarse grained*-Modelle hingegen untertreffen die experimentellen Elastizitätsmoduln. Exemplarisch sind die Standardabweichungen für ein Monomerverhältnis gezeigt.

Somit liegt nahe, dass die Elastizitätsmoduln hauptsächlich durch die verschiedenen Polymerisationsumsätze¹⁹⁰ beeinflusst werden. Werden die Polymerisationsumsätze der verschiedenen Monomerverhältnisse gegen die Elastizitätsmoduln aufgetragen, so ergibt sich ein nahezu direkter Zusammenhang der beiden Größen (Abb. 86).

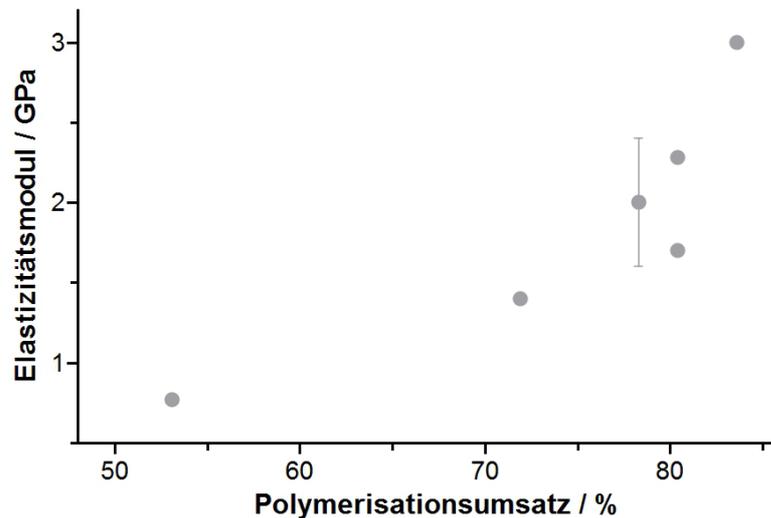


Abb. 86: Zusammenhang zwischen dem Polymerisationsumsatz und dem entsprechenden Elastizitätsmodul. Der Elastizitätsmodul steigt nahezu direkt mit dem Polymerisationsumsatz der verschiedenen Monomerzusammensetzungen an.

Um den Verlauf der Elastizitätsmoduln zu verbessern und an den experimentellen Verlauf anzunähern, wurde die Kraftkonstante der Winkelpotentiale an den experimentell ermittelten Elastizitätsmoduln der Reinstoffe verbessert. Die berechneten Ergebnisse nach Anpassung der Kraftkonstanten sind in Abb. 87 dargestellt.

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten und insbesondere die Berechnung des Elastizitätsmoduls stellen wichtige Eigenschaften der dentalen Zahnkomposite und damit auch einen wichtigen Bereich dieser Arbeit dar. Bereits bei einem Vergleich der atomistischen Ergebnisse mit denen der *coarse grained*-Modelle und den experimentell ermittelten Elastizitätsmoduln lässt sich die Notwendigkeit einer Verbesserung der Potentiale erkennen. Abschließend kann festgehalten werden, dass die Anpassung der Potentiale erfolgreich war und die Ergebnisse der *coarse grained*-Modelle die experimentellen Daten in guter Näherung repräsentieren.

Zusammenfassend stellt sich das gewählte Verfahren zur Generierung eines Basis-Kraftfeldes sowie der folgenden Verbesserung als eine Möglichkeit für eine Entwicklung eines individuellen Kraftfeldes heraus. Wie sich an den ersten Ergebnissen erkennen lässt, werden die Dichte der Harze sowie die Elastizitätsmoduln der Polymere bereits in guter Näherung zu den experimentellen Daten berechnet und zeigen hierbei häufig bessere Ergebnisse im Vergleich zu den atomistischen Modellen.

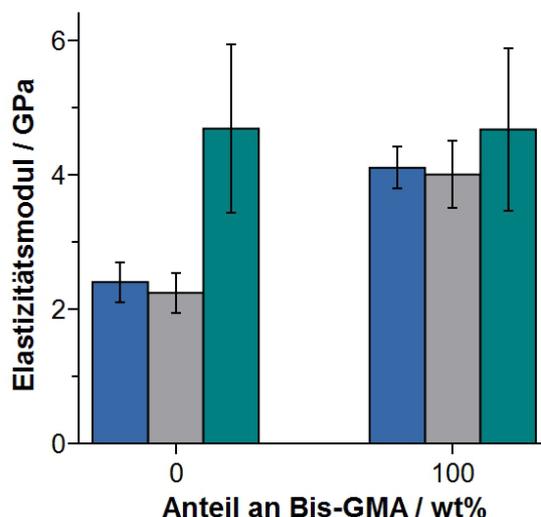


Abb. 87: Verbesserung der Elastizitätsmoduln für reines TEGDMA und reines Bis-GMA. Die Werte der *coarse grained*-Modelle (grau) stimmen mit den experimentellen Ergebnissen¹⁹⁰ (blau) überein, während die atomistischen Modelle (grün) die Ergebnisse übertreffen.

Als Nachteil ist eine schlechte Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere Systeme zu benennen, da für jedes System neue *Ersatzbeads* entwickelt werden müssen. Durch die manuelle Bestimmung der Ersatzmoleküle bleibt der Arbeitsaufwand hoch, sodass keine Zeitersparnis bei einer weiteren Durchführung entsteht. Dennoch kann die Methodik des Verfahrens generell auf andere Systeme angewendet werden und somit ein modellspezifisches Kraftfeld generiert werden. Die Qualität des Kraftfeldes lässt sich an den Ergebnissen der weiteren Simulationen in den folgenden Kapiteln erkennen.

5.3 Die Polymerisation der organischen Matrix

Die Generierung der Polymere aus dem vorherigen Kapitel erfolgt mit Hilfe der bereits in Kapitel 4.5.3 beschriebenen Polymerisationsalgorithmen für die atomistischen und die *coarse grained*-Modelle, wobei beide auf dem gleichen Prinzip basieren. Aufgrund der vereinfachten strukturellen Beschreibung der Moleküle im *coarse grained*-Modell reduziert sich die Komplexität des Reaktionsmechanismus der Polymerisation ebenfalls. Die *BT1-beads* sind hinsichtlich ihrer Masse vor und nach der Polymerisation unverändert und werden mit den gleichen Kraftfeldtypen beschrieben. Die während der Polymerisation gebildeten Radikale können ebenfalls mit den gleichen Parametern simuliert werden. Sie müssen jedoch innerhalb des Algorithmus unterscheidbar sein und haben aus diesem Grund eine gesonderte Kraftfeldbezeichnung.

5.3.1 Die dynamische und die progressive Polymerisationsmethode

In Kapitel 5.1.3 wurde der atomistische Polymerisationsalgorithmus für die ORMOCER-Modelle validiert und festgestellt, dass vor allem die Abstände der in der Polymerisation gebildeten Bindungen unrealistisch lang sind. Hinsichtlich der Simulation ist dies ein legitimer Faktor, jedoch ist nicht klar, inwiefern solche Bindungen Auswirkungen auf die modellierten Eigenschaften der Systeme haben können. Die Bindungslängen der gebildeten Bindungen und der Polymerisationsumsatz sind für zwei Beispiele in Abb. 88 gegeneinander aufgetragen. Dabei zeigt sich aufgrund der größeren Anzahl von Molekülen eine breitere Verteilung der Bindungsabstände sowie ein klarer Trend zu größeren Polymerisationsabständen bei steigendem Umsatz. Aus den Polymerisationsergebnissen der ORMOCER-Systeme ergab sich als ein Verbesserungsvorschlag, eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Radikal und den Reaktionszentren zu implementieren, welche in den *coarse grained*-Modellen demnach zwischen dem Radikal-*bead* und den restlichen BT-1-*beads* besteht. Hierdurch soll das Problem der langen Polymerisationsabstände und damit einhergehend der Abbruch des Algorithmus durch eine hohe Energie im System verhindert werden.

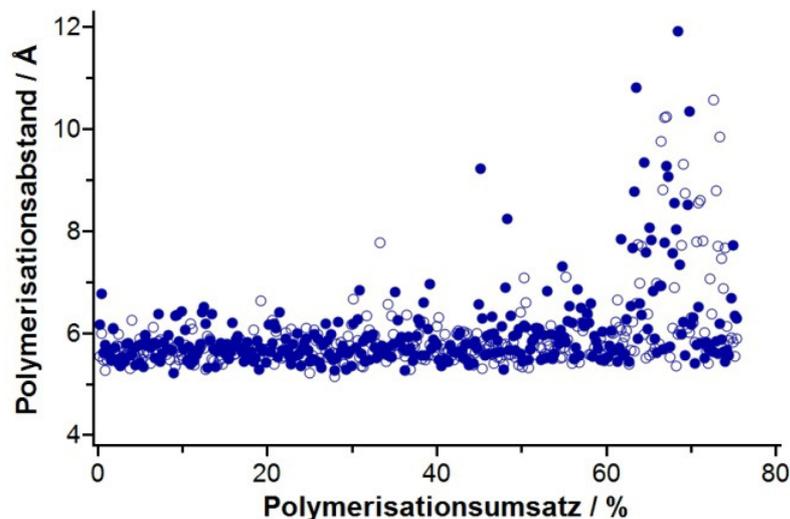


Abb. 88: Polymerisationsabstände in Abhängigkeit des Polymerisationsumsatzes an zwei Beispielen (gefüllt und ungefüllte Symbole) ohne Anziehung zwischen Radikal-*bead* und BT-1-*bead* für die organische Matrix mit einem Anteil von 80 wt% Bis-GMA und einem Polymerisationsumsatz von 73 %.

Diese Anziehung zwischen dem Radikal-*bead* und den BT-1-*beads* wird durch eine Änderung des Kraftfeldtyps für das Radikal erreicht. Während die intermolekularen Wechselwirkungen mit 12-6 Lennard-Jones-Potentialen beschrieben werden, werden die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Radikal-*bead* und dem BT-1-*bead* durch ein Morse-Potential erzeugt. Die Morse-Potentiale wurden dafür so

angepasst, dass sie einen mit den LENNARD-JONES-Potentialen vergleichbaren Verlauf zeigen und damit drei Vorteile bieten: Die attraktiven Wechselwirkungen sollen stärker als die normalen intermolekularen Wechselwirkungen sein, sie sollen eine größere Reichweite haben und zudem sollen sie auch bei geringer Distanz zwischen zwei *beads* bis zum Bindungsabstand anziehend wirken.

Allgemein ist es das Ziel, freie Moleküle in Richtung des Radikals zu bewegen und bereits gebundene Moleküle in Richtung des Radikals auszurichten. Die Möglichkeit zur Anpassung der Potentialverläufe begründet die Verwendung eines MORSE-Potentials, da hiermit die gewünschten Eigenschaften über die Parameter deutlich besser eingestellt werden können, als dies bei einem 12-6 LENNARD-JONES-Potential möglich ist. In Abb. 89 sind sowohl die Potentiale als auch deren Ableitungen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Energieverlauf des MORSE-Potentials generell zu kleineren Energiewerten führt als das 12-6 LENNARD-JONES-Potential. In den Ableitungen der Potentiale können die Kräfte zwischen zwei *beads* betrachtet werden, wobei ein positiver einer attraktiven und ein negativer Wert einer repulsiven Kraft entspricht. Durch die Energieänderungen im MORSE-Potential entsteht damit eine attraktive Wechselwirkung zwischen zwei *beads* über den gesamten Bereich von dem Bindungsabstand bis hin zur *cut-off*-Distanz.

Das Minimum, also der Gleichgewichtsabstand, wird ebenfalls beeinflusst und ist bei dem MORSE-Potential zu kleineren Abständen verschoben. Damit wird auch die Nullstelle der Ableitungsfunktion verändert, welche von fundamentaler Bedeutung ist. Sie entspricht dem Abstand, auf den sich zwei *beads* nähern können, und spiegelt damit den minimalen Bindungsabstand der Polymerisation wieder. Wird in Abb. 89 die Nullstelle des 12-6 LENNARD-JONES-Potentials (5,7 Å) mit dem Bindungsabstand von zwei BT-1-*beads* (4,5 Å) verglichen, wird deutlich, weshalb in Abb. 88 der Bindungsabstand entsprechend zu hoch war: Die *beads* können sich bei Nutzung des 12-6 LENNARD-JONES-Potentials nicht weiter annähern.

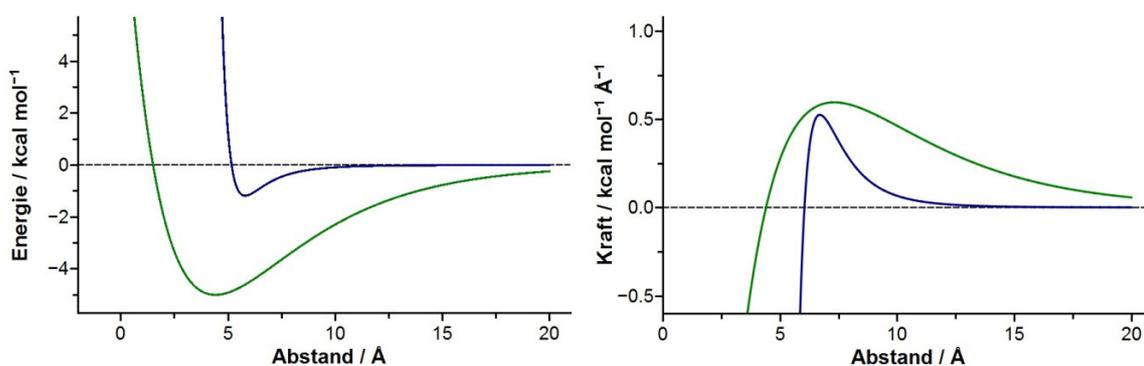


Abb. 89: linke Abbildung: Verlauf eines MORSE- (grün) und eines LENNARD-JONES-Potentials (blau). rechte Abbildung: Verlauf der Ableitungen der beiden Potentiale. Positive Funktionswerte entsprechen dabei einer attraktiven Wechselwirkung, während negative Funktionswerte eine repulsive Wechselwirkung darstellen.

Die Kraft im Bereich des *cut-off*-Abstandes von 15 Å ist im 12-6 LENNARD-JONES-Potential annähernd null, weshalb keine Wechselwirkungen zwischen den *beads* vorliegen. Das MORSE-Potential hingegen zeigt auch bei diesen hohen Abständen eine attraktive Wechselwirkung, wodurch die Bewegung der BT-1-*beads* während der Dynamik zum Radikal hin beeinflusst und damit der Bindungsabstand während der Polymerisation deutlich verringert wird. In Abb. 90 sind die Verteilungen der Bindungsabstände in Intervallen von je 0,5 Å aus acht Polymerisationsdurchgängen gezeigt. Es lassen sich die Verteilungen für die progressive und die dynamische Methode unterscheiden, bei der die progressive Methode eine attraktive Wechselwirkung und die dynamische Methode keine Wechselwirkung enthält. Es lässt sich erkennen, dass bei beiden Methoden der häufigste Abstand jeweils bei kleinen Distanzen der zugehörigen Verteilung auftritt. Allerdings zeigen die beiden Methoden einen unterschiedlichen Verlauf der Verteilungen. Während die progressive Methode bei 4,5 Å die höchste Häufigkeit hat und die Verteilung im Intervall von 5,5 Å bis hin zu 12,5 Å über ein zweites, verhältnismäßig kleines Maximum verläuft, zeigt der Verlauf der dynamischen Methode nach dem Maximum bei 6 Å einen nahezu durchgängig abnehmenden Trend bei steigendem Polymerisationsumsatz. Ab einem Abstand von 9,5 Å sind keine wesentlichen Unterschiede mehr zwischen den Bindungsabständen bei beiden Methoden zu erkennen. Der Grund dafür, dass es bei der Methode mit Anziehung zwischen den *beads* keine Bindungsabstände von 5 Å gibt, liegt darin, dass hierbei gemäß Abb. 89 starke Anziehungskräfte wirken, die vor Bindungsbildung den Bindungsabstand auf die Bindungslänge reduzieren. Die weitere Verteilung für größere Abstände zeigt, dass die BT-1-*beads* mit einem Abstand von bis zu 9 Å durch die attraktive Wechselwirkung positiv beeinflusst werden können.

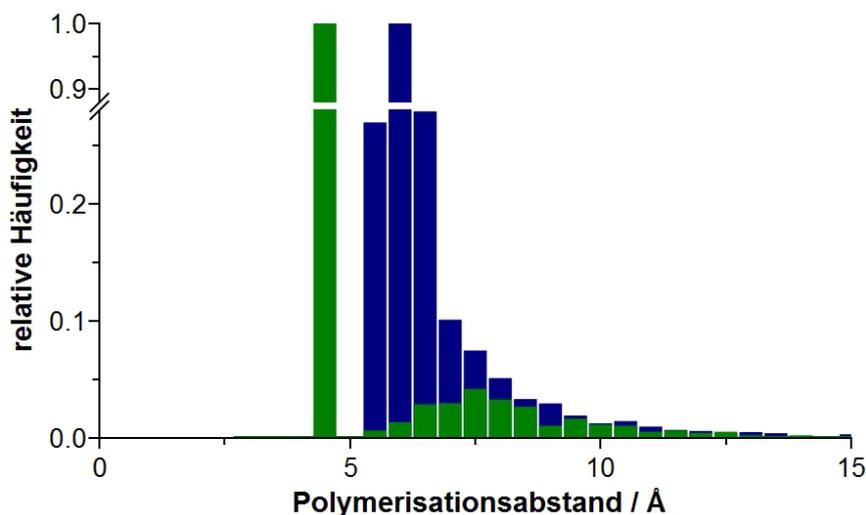


Abb. 90: Verteilung der Bindungsabstände aus acht Polymerisationsdurchgängen für die Polymerisation mit (grün) und ohne (blau) Anziehung zwischen den Radikal- und den BT-1-*beads* der organischen Matrix mit einem Anteil von 80 wt% Bis-GMA und einem Polymerisationsumsatz von 90 %.

Bei größeren Abständen zeigt ein Vergleich mit Abb. 89, dass die Kräfte zwischen den Radikalen und den BT-1-*beads* kleiner werden als die intermolekularen Wechselwirkungen zu den nahegelegenen anderen *beads*. Gleichzeitig steigt die Wahrscheinlichkeit mit zunehmendem Abstand, dass andere *beads* dem BT-1-*beads* deutlich näher sind und somit stärkere Wechselwirkungen ausbilden können. Aus Abb. 88 konnte zusätzlich die Tendenz beobachtet werden, dass höhere Polymerisationsabstände überwiegend mit steigendem Polymerisationsumsatz auftreten. Durch den hohen Polymerisationsumsatz erhöht sich die Anzahl der BT-1-*beads*, die bereits in dem Polymernetzwerk eingebunden sind. Aus den Simulationsmodellen ergibt sich, dass bei einem Polymerisationsumsatz von 60 % nur noch 20 % der Moleküle frei beweglich sind. Solche Moleküle können sich nicht mehr in gleicher Form frei durch die Simulationszelle bewegen, weshalb eine Verringerung des Polymerisationsabstandes nicht mehr möglich ist. Mit weiter steigendem Polymerisationsumsatz sollte die Beweglichkeit der BT-1-*beads* noch stärker eingeschränkt sein und die progressive Methode ihren Vorteil gegenüber der dynamischen Methode einbüßen.

Um die Entwicklung des Polymerisationsabstandes für höheren Umsatz zu bewerten, wurden für beide Verfahren die acht Simulationszellen bis zu einem Polymerisationsumsatz von 90 % umgesetzt und die Messwerte sowie die gleitenden Mittelwerte in Abb. 91 gezeigt. Der Mittelwert für die progressive Methode befindet sich bis zu einem Polymerisationsumsatz von 87 % stets unterhalb des gleitenden Mittelwertes für die dynamische Methode. Es ist zu erkennen, dass der generelle Trend beider Methoden mit zunehmenden Umsatz zu größeren Abständen führt. Die stärkeren Schwankungen der progressiven Methode sind zudem gute Indizien für ausschließlich unbewegliche BT-1-*beads* in der näheren Umgebung zum Radikal-*bead*. Solche *beads* können, wie bereits erwähnt, nicht von der Anziehung beeinflusst werden. Folglich kann kein Unterschied im Mechanismus der beiden Methoden festgestellt werden und der mittlere Abstand gleicht sich an. Die senkrechten Striche in der Abbildung repräsentieren experimentell erreichte Polymerisationsumsätze von Arbeitsgruppen, die die Elastizitätsmoduln¹⁹⁰ und die Schrumpfungen⁷⁶ für unterschiedliche Monomerzusammensetzungen der organischen Matrix untersucht haben. Bis zu beiden Umsätzen ist die progressive Methode überlegen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der computergestützten Modellierungen ist die benötigte Rechenzeit für eine Simulation. In der progressiven Methode kommt es zu einem zeitlich schnelleren Verlauf der Polymerisation, da die Anzahl der Durchgänge an Moleküldynamikrechnungen bis zum Erreichen des Polymerisationsumsatzes erheblich reduziert wird. Die reinen CPU-Zeiten können dabei jedoch nicht verglichen werden, da es bereits durch die Verwendung unterschiedlicher Hardware zu Abweichungen kommt. Die Simulationszeit verringert sich allerdings von durchschnittlich 60 ns auf 12 ns für die oben gezeigten Durchgänge und entsprechend reduziert sich die Rechendauer circa um Faktor fünf.

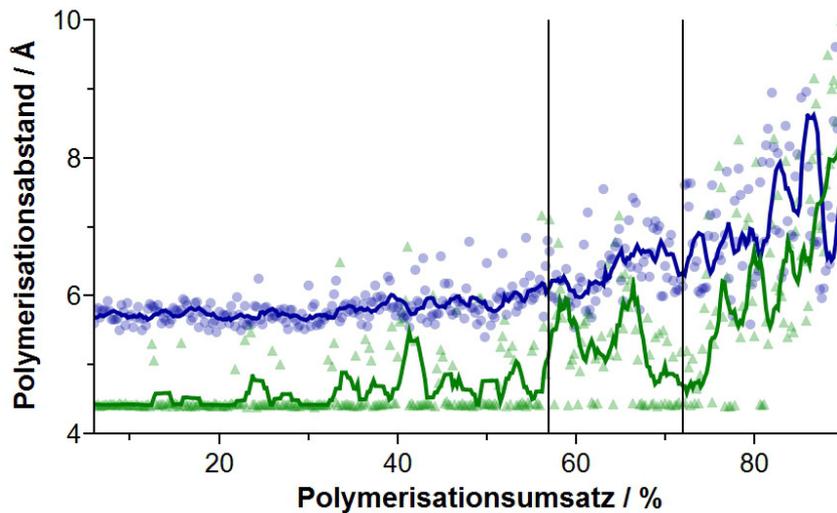


Abb. 91: Vergleich der Verläufe des mittleren Polymerisationsabstandes über insgesamt acht Polymerisationen und jeweils mit einem Anteil von 80 % Bis-GMA mit steigendem Umsatz (grün: progressive Methode mit attraktiver Wechselwirkung; blau: dynamische Methode ohne attraktive Wechselwirkung). Zusätzlich sind die gleitenden Mittelwerte der Abstände zur Verdeutlichung der Entwicklung der Polymerisationsabstände gezeigt.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass mit der progressiven Polymerisationsmethode kleinere Polymerisationsabstände erreicht werden können. Außerdem reduziert sich die Simulationszeit erheblich, sodass die Methode bisher ausschließlich Vorteile bietet. Jedoch müssen für eine abschließende Beurteilung die Eigenschaften der organischen Matrix für beide Methoden berechnet werden, um mögliche Unterschiede in den Simulationsergebnissen auszuschließen.

5.3.2 Besonderheit der Polymernetzwerkmodellierung

Das nachfolgende Kapitel soll sich mit den unterschiedlichen Ergebnissen der Polymerisationsmethoden befassen. Im Fokus stehen dabei die Schrumpfung der Zellen und der steigende Widerstand des Materials gegen eine Verformung durch die Bildung eines Polymernetzwerks. Dieses Netzwerk besteht aus den Verknüpfungen zwischen den BT-1-*beads*, die während der Polymerisation gebildet werden, und der Querverknüpfung über die Monomere, die wegen ihrer beiden BT-1-*beads* an zwei unterschiedlichen Stellen in die Matrix eingebunden werden können. Aufgrund der Bedeutung, die die Bindungen zwischen den BT-1-*beads* auf die Matrix haben, wird zunächst ihre Parametrisierung kurz erläutert. Allgemein wird die Parametrisierung als erfolgreich angesehen, wenn das Schrumpfungsverhalten, die Elastizitätsmoduln und das Spannungs-Dehnungs-Verhalten für verschiedene Massenanteile an Bis-GMA im Bereich der experimentellen Befunde simuliert werden können.

Zur Simulation der bereits vorgestellten Bindungen zwischen den jeweiligen *beads* in den Monomeren wurden quartische Potentiale genutzt. Sie eigneten sich gut um die Dichte des Harzes zu beschreiben, jedoch nimmt ihre Energie für große Bindungsabstände exponentiell zu. Somit steigt die rückwirkende Kraft stetig mit wachsendem Bindungsabstand an (Abb. 92). Dadurch sind starke Abweichungen bei der Berechnung von Spannungs-Dehnungs-Kurven zu erwarten, da die hohen Energien für längere Bindungen eine weitere Verformung verhindern. Daraus folgend steigt die Spannung im Material auch bei geringerer Vergrößerung der Bindungslänge sehr stark an. In Abb. 20 wurde bereits das typische Verhalten einer Spannungs-Dehnungs-Kurve für Polymere vorgestellt. Dabei tritt nach der elastischen Verformung die plastische Verformung und abschließend das Materialversagen in Form von Bindungsbrüchen im Polymer auf. Damit solche Brüche simuliert werden können, muss für die Bindung zwischen BT-1-*beads* ein Potential gewählt werden, das bei ausreichend großer Dehnung keine zu große Rückstellkraft aufweist. Ein solches Potential ist das MORSE-Potential (Abb. 92).

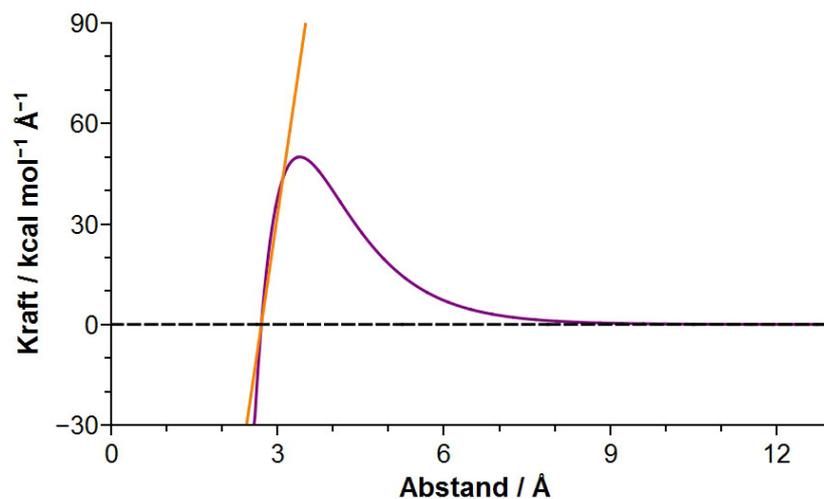


Abb. 92: Kraftverlauf für das MORSE-Potential (violett) und das quartische Potential (orange) zur Beschreibung der Bindungsstärke.

Ein direkter Vergleich in Abb. 93 zwischen den Ergebnissen der Spannungs-Dehnungs-Berechnung für das Kraftfeld mit quartischen und MORSE-Potential zur Beschreibung der Bindung zwischen den BT-1-*beads* bestätigt, dass die Nutzung des MORSE-Potentials eine Spannungs-Dehnungs-Kurve erzeugt, die eher dem Spannungs-Dehnungs-Verlauf eines Polymers gleicht. Der Verlauf bei der Verwendung eines quartischen Potentials zeigt eine verhältnismäßig geringe Dehnung des Modells für eine entsprechende Spannung und zeigt anstelle eines Plateaus einen Anstieg der Funktion, der der Form eines quartischen Potentials entspricht.

Aus diesem Grund wurde für die folgenden Simulationen das MORSE-Potential verwendet und die Potentialparameter anhand des Schrumpfungsverhalten angepasst. Dafür wurde

das Modell mit einem Anteil von 60% Bis-GMA verwendet, da das Verhältnis für das Harz die beste Übereinstimmung mit der experimentelle Dichte zeigt.

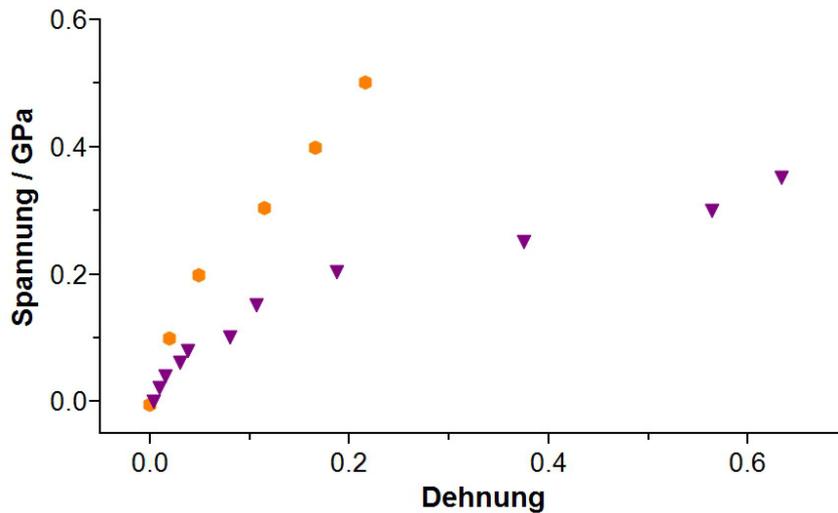


Abb. 93: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Verläufe bei der Verwendung eines quartischen Potentials (orangefarbene Sechsecke) bzw. eines MORSE-Potentials (violette Dreiecke) zur Beschreibung der Bindung zwischen den BT-1-beads.

In Abb. 94 sind sowohl die Dichten für Harz und Polymer sowie die Schrumpfung der experimentellen Daten nach DEWAELE⁷⁶ als auch die simulierten Ergebnisse für das Verhältnis gezeigt. Die Ergebnisse für das Polymer konnten auf diese Weise in guter Näherung angepasst werden, sodass sie wie das Harz eine gute Übereinstimmung mit der experimentellen Dichte zeigen und daraus resultierend auch das Schrumpfungsverhalten in Simulation und Experiment übereinstimmt.

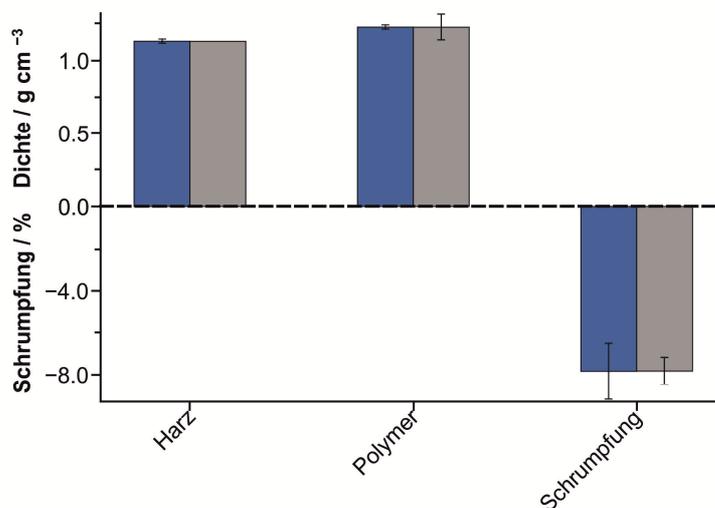


Abb. 94: Vergleich der Dichten von Harz und Polymer sowie die daraus resultierende Schrumpfung nach Anpassung des Bindungspotentials für die Bindung zwischen zwei BT-1 beads in der Simulationszelle mit 60 % Bis-GMA (blau: experimentelle Ergebnisse⁷⁶; grau: coarse grained-Modell).

Es kann somit festgehalten werden, dass für alle weiteren Simulationen die Bindungen zwischen zwei BT-1-*beads* durch ein MORSE-Potential beschrieben werden.

Durch die Simulationen der Bindungen mit einem MORSE-Potential ergibt sich als Nachteil, dass in Folge der hohen Polymerisationsabstände in beiden Methoden (Abb. 91) Bindungen gebildet werden, die länger als 7 Å sind. Aus Abb. 92 lässt sich schließen, dass die rückstellende Kraft solcher Bindungen auf die verbundenen *beads* sehr klein ist. Die Wahrscheinlichkeit ist damit sehr groß, dass es zu einem simulierten Riss der Bindung während einer Moleküldynamiksimulation kommt, also einer Vergrößerung der Bindungslänge, bis keine Kraftwirkung mehr existiert. Der Polymerisationsumsatz wäre in diesem Fall also geringer als berechnet und folglich kommt es zu einer geringeren Dichte im Polymer. Um diesem Phänomen entgegenzuwirken, muss nach der Polymerisation eine Moleküldynamiksimulation (Simulationszeit: 10 ns; Zeitschritt: 1 fs) mit dem quartischen Potential durchgeführt werden. Dieses Potential sorgt dafür, dass die Bindungslängen auf einen Betrag von weniger als 4 Å reduziert werden. Anschließend kann die Dichte mit dem regulären Kraftfeld auf dem üblichen Weg berechnet werden. In Abb. 95 sind für jeweils fünf Zellen die Dichten mit der gerade beschriebenen Korrekturdynamik-Simulation und ohne gezeigt. Jede der Zellen hat nach der Korrektur eine deutlich höhere Dichte, die im Durchschnitt der experimentellen Dichte entspricht. Generell scheint es keinen signifikanten Unterschied zwischen der progressiven und dynamischen Polymerisation hinsichtlich der Dichteunterschiede zu geben, obwohl die dynamische Polymerisation eine numerisch stärkere Differenz zeigt.

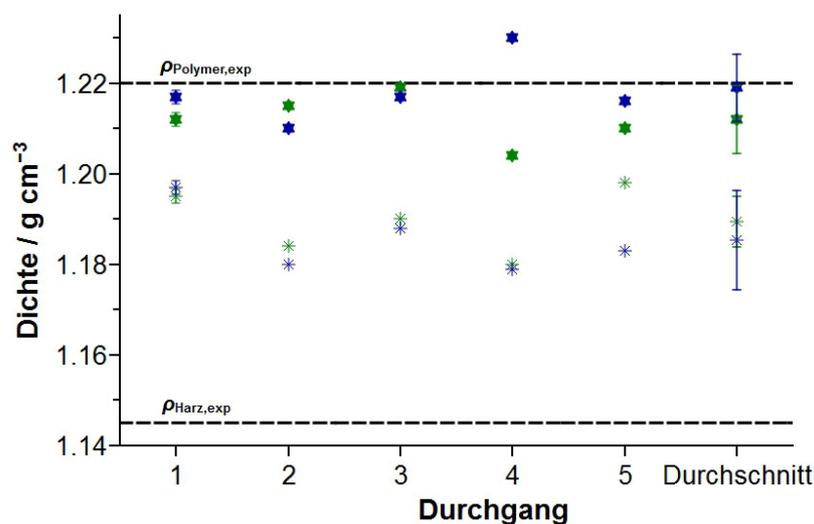


Abb. 95: Verbesserung der Dichte in fünf Durchgängen für die dynamische (blaue Sterne) und progressive (grüne Sterne) Methode durch Nutzung einer Korrekturdynamik-Simulation mit quartischem Potential und anschließender Simulation zur Bestimmung der Dichte mit regulärem Kraftfeld. Die Sterne zeigen die jeweiligen Dichten ohne Korrektur, die gefüllten Sterne spiegeln die Dichten wieder, bei denen zu der Simulation mit dem regulären Kraftfeld zusätzlich eine Korrekturdynamik-Simulation durchgeführt wurde.

5.3.3 Validierung der Polymerisationsmethoden

Der direkte Vergleich zwischen den beiden Polymerisationsmethoden ist notwendig, um den Einfluss der progressiven Methode auf die Materialeigenschaften zu überprüfen. Da auf unnatürliche Weise in die Moleküldynamiksimulation der *beads* eingegriffen wird, kommt es zu Veränderungen im Polymeraufbau. Dies wurde bereits anhand der Bindungsabstände illustriert, jedoch nicht weiter untersucht. Daher sollen im Folgenden mögliche Unterschiede aufgezeigt werden.

Zunächst wurde für beide Methoden der Dichteverlauf in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz ermittelt und in Abb. 96 exemplarisch für die Zusammensetzung von 80 wt% Bis-GMA und 20 wt% TEGDMA graphisch dargestellt. In beiden Verfahren ist ein nahezu stetiger Anstieg der Dichte mit zunehmendem Polymerisationsumsatz zu erkennen.

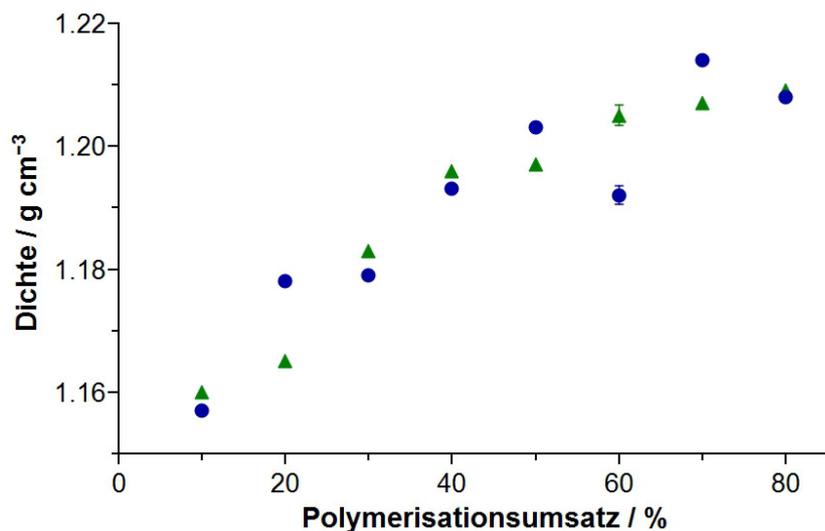


Abb. 96: Dichteverlauf in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz für die Simulation einer Polymerisation mit Anziehung zwischen Radikal-*bead* und BT-1-*bead* (grüne Dreiecke) und ohne Anziehung zwischen den beiden *beads* (blaue Punkte) (Zusammensetzung: 80 wt% Bis-GMA, 20 wt% TEGDMA). Exemplarisch ist die Standardabweichung der Werte für einen Messpunkt gezeigt.

Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Dichteentwicklung zwischen den beiden Methoden erkennen. Die Daten der dynamischen Polymerisationsmethode schwanken jedoch offensichtlich stärker um die durchschnittliche Entwicklung der Dichte als die Werte der progressiven Methode. Dies stimmt mit den Erkenntnissen aus den atomistischen Simulationen des ORMOCER-Systems überein, da hier bereits ein Zusammenhang zwischen einem großen Polymerisationsabstand und den Schwankungen der Dichte während der Polymerisation erkannt wurde. Ferner ist in beiden Methoden zu erkennen, dass die Dichte bis zu einem

Umsatz von ca. 60 % zunimmt und anschließend die Steigung der Dichte stark abnimmt. Dies lässt sich mit der geringen Anzahl an frei beweglichen Molekülen und der bereits stark ausgeprägten Netzwerkstruktur erklären. Die beiden Methoden stimmen also sowohl im Verlauf als auch im Ergebnis der Dichte überein.

Des Weiteren wurden die Elastizitätsmoduln jeweils für die einzelnen Polymerisationsumsätze berechnet, um weiterhin mögliche Unterschiede in der Struktur der Modelle auszuschließen. Die Verläufe für jeweils zwei Durchgänge beider Polymerisationsmethoden sind in Abb. 97 für eine Zusammensetzung von 80 wt% Bis-GMA und 20 wt% TEGDMA dargestellt.

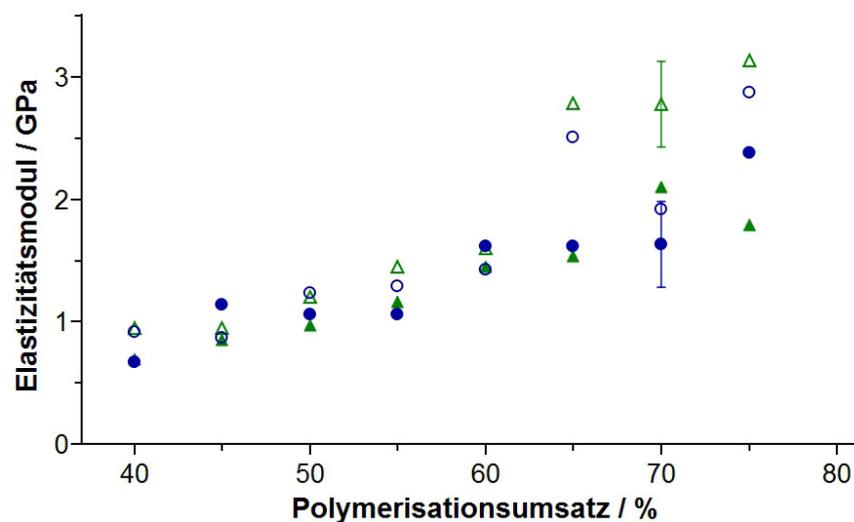


Abb. 97: Verlauf der Elastizitätsmoduln in Abhängigkeit vom Polymerisationsumsatz für die Simulation einer Polymerisation mit Anziehung zwischen Radikal-*bead* und BT-1-*bead* (grüne Dreiecke) und ohne Anziehung zwischen den beiden *beads* (blaue Punkte) (Zusammensetzung: 80 wt% Bis-GMA, 20 wt% TEGDMA). Exemplarisch ist die Standardabweichung der Werte für einen Messpunkt gezeigt.

Bis zu einem Polymerisationsumsatz von 60 % steigen die berechneten Elastizitätsmoduln der beiden Methoden gleichmäßig stetig an. Oberhalb von 60 % zeigen die Werte jedoch eine größere Streuung. Diese hängt nicht von der gewählten Polymerisationsmethode ab, sondern zeigt generell eine große Varianz. Somit kann insgesamt davon ausgegangen werden, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen dem Radikal- und dem BT-1-*bead* keine Auswirkungen auf die Strukturen und Eigenschaften der Modelle hat. Insgesamt zeigt sich, dass die progressive Polymerisation aufgrund ihrer geringeren Rechenzeit, der Verringerung der Polymerisationsabstände und den gleichwertigen Ergebnissen der dynamischen Methode überlegen ist.

5.4 Simulationen der Eigenschaften der organischen Matrix

Mit Abschluss der Parametrisierung und der Entwicklung einer Polymerisationsmethode können nun die Eigenschaften der Polymermatrix für verschiedene Zusammensetzungen untersucht werden. Dabei sollen zum einen die Werte der Dichte, der Schrumpfung und des Elastizitätsmoduls und zusätzlich die Änderung der Eigenschaften während der Polymerisation mit steigendem Umsatz untersucht werden. Auf diese Weise können mögliche Fehler ausgeschlossen und starke Veränderungen in der Struktur sichtbar gemacht werden.

Um die Polymerisationsschrumpfung der organischen Matrix zu berechnen, müssen zunächst alle Simulationszellen polymerisiert werden. Hierfür wird jeweils der zugehörige experimentelle Polymerisationsumsatz des entsprechenden Monomerverhältnisses⁷⁶ als Polymerisationsumsatz angenommen. Die Auswertung der generierten Polymere erfolgt auf dieselbe Weise wie bei den Harzmodellen. Werden die berechneten Dichten für die beiden Systeme sowie die experimentell ermittelten Dichten für die unterschiedlichen Verhältnisse der Monomere gegeneinander aufgetragen, ergibt sich Abb. 98. Werden zunächst die atomistischen Simulationsergebnisse betrachtet, lässt sich eine deutliche Unterschätzung der experimentellen Dichten erkennen. Die Dichten der *coarse grained*-Modelle hingegen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die experimentellen Ergebnisse und nähern sich mit steigendem Anteil an Bis-GMA den experimentellen Dichten gut an.

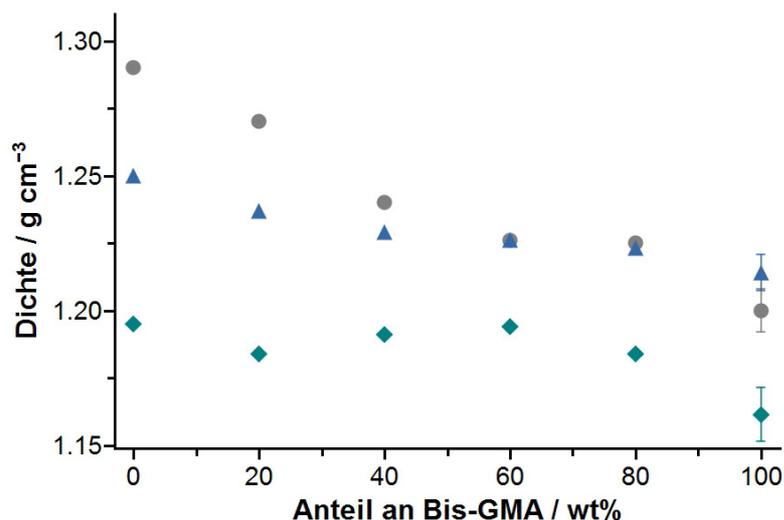


Abb. 98: Vergleich der Verläufe der Dichten für die polymerisierte organische Matrix (bis zu dem Polymerisationsumsatz des entsprechenden Verhältnisses) für verschiedene Zusammensetzungen der Monomere. Blaue Dreiecke: experimentell ermittelte Dichte^{21,76}; Graue Punkte: berechnete Dichten der *coarse grained*-Modelle; Grüne Rauten: berechnete Dichten der atomistischen Modelle. Die Ergebnisse der *coarse grained*-Modelle liegen überwiegend in guter Näherung zu den experimentellen Werten, während die Dichten der atomistischen Modelle die Polymerdichte in jedem Verhältnis unterschätzen. Eine Verbesserung des Kraftfeldes lässt sich an dieser Stelle deutlich erkennen.

Der Verlauf der Dichten lässt darauf schließen, dass das Verhältnis zwischen dem Gleichgewichtsbindungsabstand und dem Gleichgewichtsabstand der intermolekularen Wechselwirkungen im TEGDMA nicht ideal ist. Die Abstände zwischen den Molekülen werden im Vergleich zu den Bindungsabständen übertroffen, sodass jedes einzelne Molekül ein geringeres Volumen einnimmt. Dies wird durch den größeren Abstand zwischen den Molekülen kompensiert, sodass die Dichte des Harzes den experimentellen Werten entspricht. Bei der Polymerisation verringert sich der Abstand zwischen den Molekülen durch die Bildung neuer Bindungen zwischen den *BT-1-beads*. Der große Abstand der Moleküle kann die geringe Bindungslänge im Molekül nicht mehr kompensieren und es kommt zu einer deutlich höheren Dichte des Polymers als im Laborexperiment. Dieser Effekt nimmt mit wachsendem Anteil an Bis-GMA ab, da der Einfluss von TEGDMA auf die Dichte des gesamten Systems geringer wird.

Um eine Überschätzung der Dichte von TEGDMA durch eine fehlerhafte Polymerisationsmethode auszuschließen, wurde der Verlauf der Dichte für den steigenden Umsatz berechnet (Abb. 99). Auf diese Weise kann ausgeschlossen werden, dass einzelne Werte durch eine von der Norm abweichende Struktur einen sehr großen Einfluss auf das Ergebnis haben. Ein ähnlich sprunghafter Verlauf wie in den atomistischen Berechnungen ist hier nicht zu erkennen. Es zeigt sich vielmehr ein nahezu linearer Anstieg der Dichte. Ab einem Umsatz von 60 % läuft dieser in ein Plateau mit steigender Standardabweichung. Dieser Verlauf konnte bereits in Abb. 96 und Abb. 97 erkannt werden, sodass auch hier das Polymernetzwerk bereits so stark ausgebildet ist, dass die berechnete Dichte keine signifikanten Veränderungen mehr zeigt. Der dargestellte Verlauf ergibt sich aus einer Mehrfachbestimmung für dasselbe System.

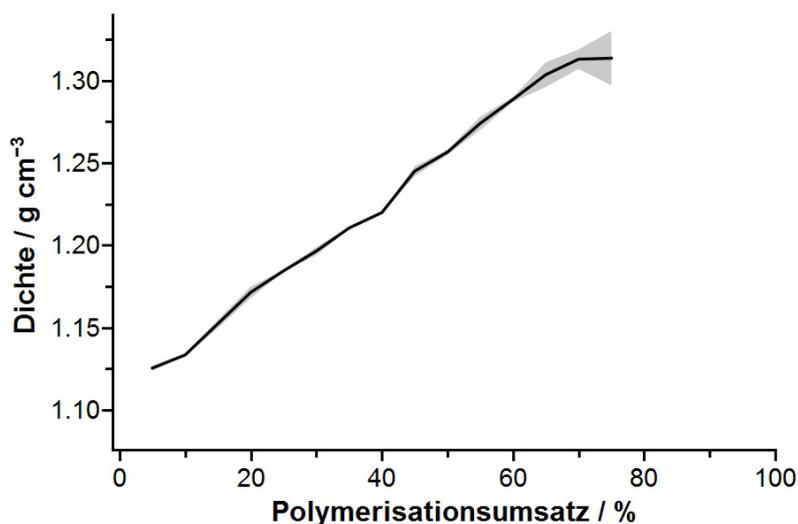


Abb. 99: Durchschnittliche simulierte Dichteentwicklung bei steigendem Polymerisationsumsatz für mehrfache Berechnungen von reinem TEGDMA. Zusätzlich ist in grau die Abweichungen der Messungen angegeben.

Aus den berechneten Werten der Harze und der Polymere lässt sich das Schrumpfungsverhalten für die verschiedenen Monomierzusammensetzungen bestimmen. Das experimentelle Schrumpfungsverhalten sowie das für die atomistischen und für die *coarse grained*-Modelle ist in Abb. 100 dargestellt. Da Bis-GMA auf Grund einer hohen Viskosität den geringsten Polymerisationsumsatz hat, ist die Schrumpfung des Reinstoffs auch am geringsten. Der Polymerisationsumsatz und damit auch die Schrumpfung des Verdünnungsmittels TEGDMA ist für die untersuchten Zusammensetzungen am höchsten. Entsprechend sinkt die Volumenschrumpfung mit steigendem Massenanteil an Bis-GMA. Dieses Verhalten wird für beide simulierten Systeme dargestellt. Auf Grund der bereits dargestellten kleinen Polymerdichten ist offensichtlich, dass die Simulation der atomistischen Modelle die experimentelle Schrumpfung für alle Verhältnisse unterschätzt. Das Schrumpfungsverhalten der *coarse grained*-Modelle hingegen wird für reines TEGDMA aus den beschriebenen Gründen überschätzt und nähert sich dem experimentellen Verhalten mit steigendem Anteil an Bis-GMA an.

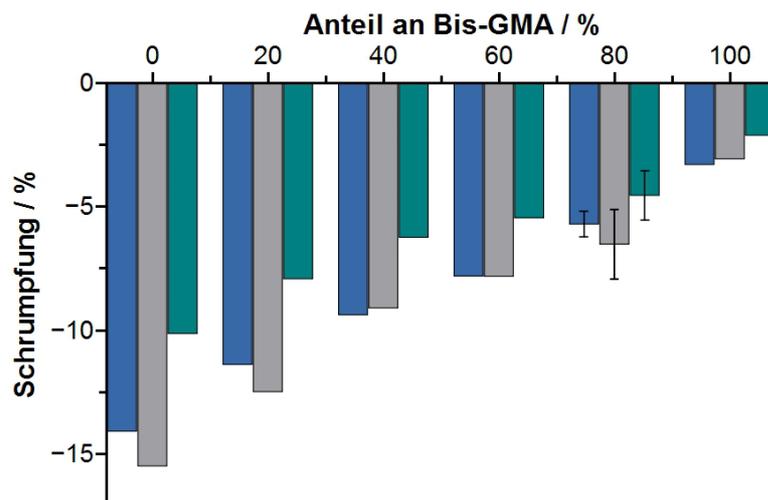


Abb. 100: Verhalten der experimentell ermittelten (blau) Polymerisationsschrumpfungen⁷⁶ sowie der berechneten Schrumpfungen der *coarse grained*- (grau) und der atomistischen (grün) Modelle bei unterschiedlichen Verhältnissen der Monomere Bis-GMA und TEGDMA.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Simulation des Schrumpfungsverhaltens für die organische Matrix für unterschiedliche Monomerverhältnisse durch die *coarse grained*-Modelle gut simuliert werden konnte. Daraus folgt, dass das erstellte Kraftfeld für diesen Bereich ausreichend parametrisiert wurde.

Als weitere Materialeigenschaft soll das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Materialien bestimmt werden. Hierbei wird der allgemeine Verlauf sowie der Frakturpunkt des betreffenden Polymers untersucht. Im Hinblick auf die unzureichenden Ergebnisse der Elastizitätsmoduln für die atomistischen Modelle sowie den Fokus der Arbeit auf der

Simulation der Nanopartikel wird das Spannungs-Dehnungs-Verhalten ausschließlich für die *coarse grained*-Modelle präsentiert. Abb. 101 zeigt exemplarisch das Spannungs-Dehnungs-Diagramm für das polymerisierte System aus 100 wt% TEGDMA in eine Raumrichtung. Der Verlauf der Messpunkte entspricht dem typischen Verlauf eines Polymers. Zunächst lässt sich der lineare Teil erkennen, der zur Berechnung des Elastizitätsmodul genutzt wird. In diesem Bereich kommt es zu einer elastischen Verformung der Zelle. Die Struktur wird nicht verändert, sondern die ausgeübte Spannung kann durch die kleinen Änderungen aus den Gleichgewichtszuständen der Potentiale kompensiert werden. Anschließend lässt sich ein Plateau erkennen: In diesem Bereich der Messkurve richten sich die Bindungen orthogonal zur induzierten Spannung aus. Dadurch verformt sich die Zelle und es kommt zu einer Ausrichtung der Bindungen entlang einer Vorzugsachse. Ab einer gewissen Verformung können sich die Bindungen in der Simulationszelle nicht weiter ausrichten. Die benötigte Spannung für eine weitere Verformung der Zelle steigt wieder stärker an, da nun die Bindungen zwischen den BT-1-*beads* dem externen Druck entgegenwirken. Durch die Ausübung weiterer Spannung in eine Richtung werden die Bindungen soweit gestreckt, dass sie schließlich reißen.

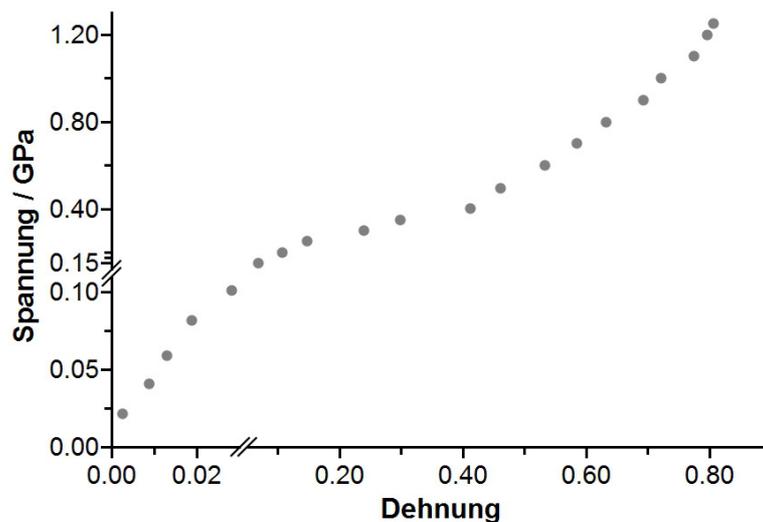


Abb. 101: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für das polymerisierte *coarse grained*-Modell aus 100 wt% TEGDMA.

Dies entspricht in Abb. 92 einer Bindungslänge von mehr als 7 Å, bei der die rückwirkende Kraft sehr klein wird. Die Bindung kann ohne größeren Widerstand beliebig gedehnt werden. Übertrifft die externe Spannung den maximalen Widerstand aller Bindungen zwischen den BT-1-*beads*, kommt es zur Zerstörung der Struktur, was dem Frakturpunkt des Materials entspricht. An diesem Punkt kann die gesamte Spannung innerhalb des Moleküls abgebaut werden. Der dadurch entstehende Druckanstieg wird vom Barostaten durch drastisch vergrößerte Bindungslängen

ausgeglichen (vgl. Abb. 102): Die Ermittlung des Punktes ergibt sich aus dem Abbruch des Algorithmus zur Berechnung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens. Zu diesem Zeitpunkt zeigt das System eine zu große Ausdehnung, sodass Materials Studio von einem Fehler in der Dynamik ausgeht.

Wird das Spannungs-Dehnungs-Verhalten für jede Simulationszelle in alle drei Raumrichtungen berechnet, so lässt sich anschließend der zugehörige Elastizitätsmodul aus den Mittelwerten der Steigungen für die drei linearen Bereiche ermitteln.

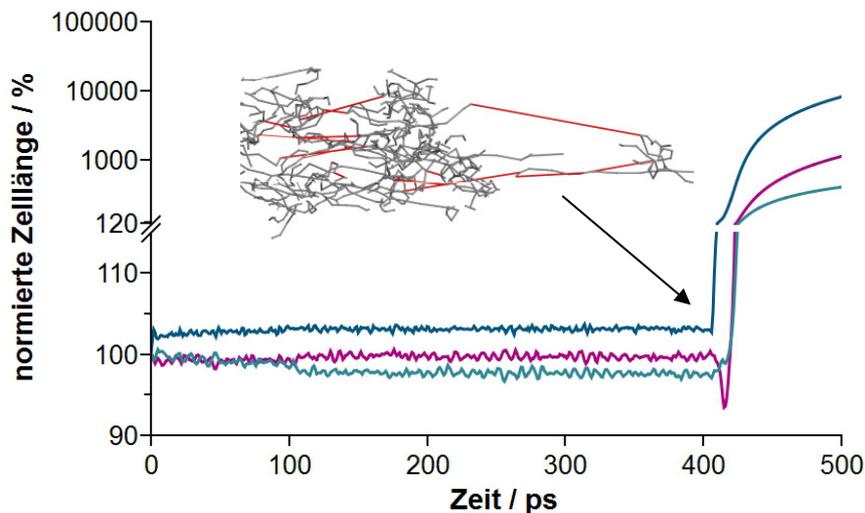


Abb. 102: Normierte Zellparameter (Seitenlängen a,b,c) während einer Moleküldynamiksimulation mit externem Druck aus einer Raumrichtung. Die normierten Längen werden nach 400 ps deutlich länger, was dem Frakturpunkt der Struktur (rote Bindungen im Modell) entspricht.

Die berechneten Ergebnisse für die atomistischen und die *coarse grained*-Modelle sowie die experimentell ermittelten Elastizitätsmodul¹⁹⁰ sind in Abb. 103 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die atomistischen Modelle die experimentellen Werte deutlich überschätzen und zudem der Trend mit steigendem Anteil an Bis-GMA nicht dem experimentellen Verlauf entspricht. Die Werte der *coarse grained*-Modelle zeigen zu den experimentellen Elastizitätsmoduln eine gleiche Entwicklung und die jeweiligen Ergebnisse stimmen in guter Näherung überein.

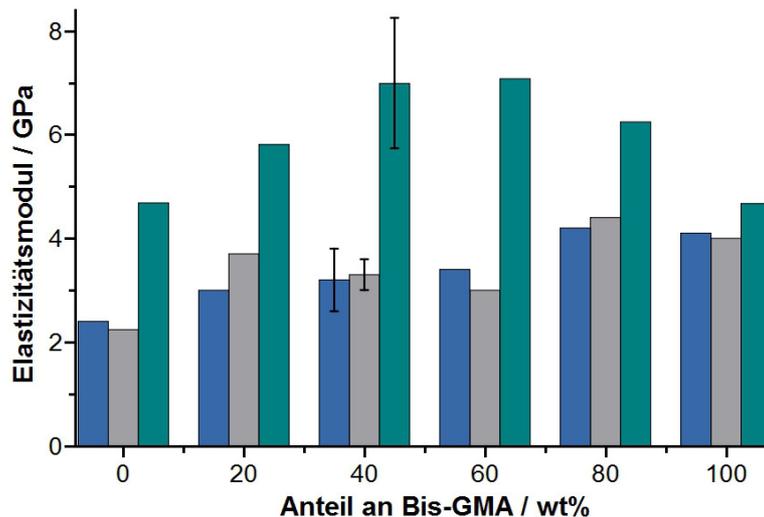


Abb. 103: Berechnete und simulierte Elastizitätsmoduln für die verschiedenen Monomerzusammensetzungen. Die atomistischen (grün) Ergebnisse zeigen eine deutliche Überschätzung der experimentellen (grau) Werte und die Ergebnisse der *coarse grained*-Modelle (blau) liegen in guter Näherung zu den experimentellen Daten.

Damit konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe des Polymerisationsalgorithmus und den experimentellen Werten des Polymerisationsumsatzes das Spannungs-Dehnungs-Verhalten für beliebige Zellen vorhergesagt werden kann. In Kapitel 5.2.3 wurde bereits geschlossen, dass der Polymerisationsumsatz einen direkten Einfluss auf das Elastizitätsmodul hat. Im Bezug auf den Verlauf des Elastizitätsmoduls wurde daraufhin die Parametrisierung so verändert, dass die Winkel zwischen den *beads* der Monomere einen deutlich größeren Einfluss auf die Berechnung haben. Um den noch vorhandenen Einfluss des Polymerisationsgrades zu ermitteln, wurde für eine Zelle mit 80% Bis-GMA der Verlauf des Elastizitätsmoduls mit steigenden Umsätzen überprüft. Dieser ist in Abb. 104 gezeigt und ermöglicht zusätzlich eine Validierung der Messwerte. Für geringe Umsätze ist die Methode, lediglich eine einzige Struktur zu analysieren, nicht sehr aussagekräftig. Die Werte können in einem großen Wertebereich streuen und überschätzen den wirklichen Wert um ein Vielfaches. Dies liegt an dem eigentlich geringen Widerstand der Monomerezellen, bei denen es durch zufällige Anordnung von lokalen Geometrien dazu kommen kann, dass die Monomere sich aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen blockieren. Dadurch kommt es zu einer geringen Änderung der Zellparameter und es wird ein zu hoher Elastizitätsmodul berechnet. Aus der Abbildung ist weiterhin ersichtlich, dass eine konkrete Aussage über den Elastizitätsmodul nur oberhalb von 40 % Polymerisationsumsatz möglich ist, da ab diesem Wert das Polymernetzwerk scheinbar ausgeprägt genug ist.

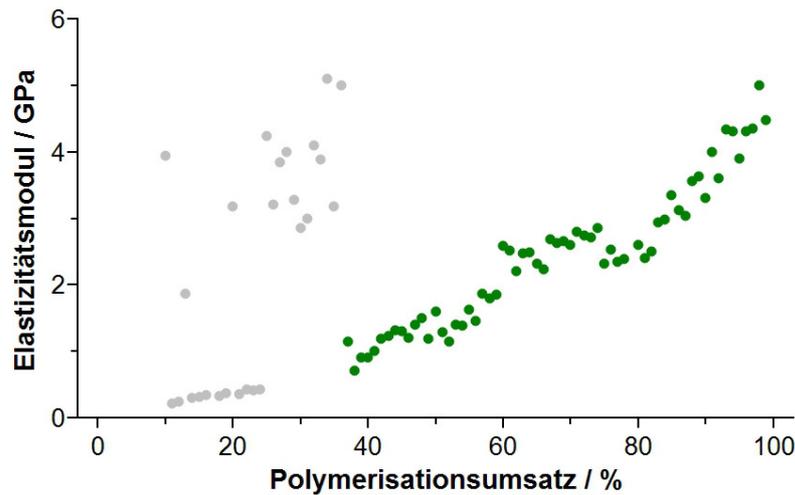


Abb. 104: Verlauf der Elastizitätsmoduln mit steigendem Polymerisationsumsatz. Bis zu einem Umsatz von 40 % lassen sich keine genauen Aussagen aufgrund eines zu gering ausgebildeten Polymernetzwerks treffen. Anschließend steigen die Werte mit steigendem Umsatz stetig an.

Zusammenfassend lassen sich mit Hilfe des parametrisierten Kraftfeldes die Eigenschaften der organischen Matrix in guter Näherung zu den experimentellen Ergebnissen simulieren. Es konnten Dichten der unpolymerisierten und polymerisierten Systeme gezeigt werden, die für die verschiedenen Monomeranteile im Bereich der experimentellen Dichten liegen. Daraus resultiert ein Schrumpfungsverhalten, welches, auf Grund einer Überschätzung der Dichte für reines TEGDMA, mit steigendem Anteil an Bis-GMA das experimentelle Schrumpfungsverhalten gut widerspiegelt. Für die Simulationszellen, die einen Nanopartikel enthalten, wird als Monomerverhältnis der organischen Matrix ein Massenanteil von 70 % Bis-GMA angenommen (siehe Kapitel 4.3), weshalb ein besonderes Augenmerk auf den Simulationen für die Anteile an 60 % und 80 % Bis-GMA liegt. Die simulierten Eigenschaften für diese Massenanteile entsprechen in allen simulierten Werten den experimentellen Eigenschaften in guter Näherung, sodass bei einer weiteren Modellierung die organische Matrix als mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann.

Zudem konnte gezeigt werden, dass das Polymerisationsverfahren auf Basis des atomistischen Algorithmus für das simulierte *coarse grained*-Modell gut funktioniert und die beschriebenen Probleme des *ring spearing* sowie der zu langen Bindungsabstände nicht mehr vorkommen bzw. minimiert werden konnten. Für das beschriebene Modell ist somit eine Simulation der unpolymerisierten als auch der polymerisierten organischen Matrix sowie die Berechnung der vorgestellten Eigenschaften von dentalen Kompositmaterialien möglich.

5.5 Entwicklung eines *coarse grained*-Modells für die anorganischen Nanopartikel

Zu den aktuell kommerziell erhältlichen Dentalkompositen werden meist Nanopartikel hinzugefügt, wobei häufig Partikel mit einer sphärischen Form verwendet werden. Aus der Literatur sind Beispiele bekannt, bei denen anisotrope Füllstoffe genutzt und so die Rissbildung innerhalb der Polymere verhindert wird.^{18,82,86} Durch die Erstellung geeigneter *coarse grained*-Modelle ist es möglich, unterschiedlich geformte Partikel zu modellieren und ihren Einfluss auf die Polymermatrix zu untersuchen.

Zur Generierung dieser Nanofüllstoffe muss zunächst in Materials Studio die gewünschte Form des Partikels als atomistisches Modell erstellt werden. In dieser Arbeit werden fünf verschiedene Partikelformen generiert, die aus einer amorphen Silicatstruktur bzw. der MCM 41-Struktur bestehen und deren atomistische Strukturen in der Datenbank der Software enthalten sind. Eine Übersicht der Partikel sowie der zugehörigen Eigenschaften ist in Tab. 9 gegeben. Die Partikel sind in ihrem Volumen ähnlich, mit Ausnahme der Röhre. Die Maße der Röhre wurden so gewählt, dass sie denen des Zylinders entsprechen, um mögliche Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Struktur ermitteln zu können.

Tab. 9: Eigenschaften der Partikel im *coarse grained*-Modell.

Partikel	Maße (nm)	# <i>beads</i>	Masse	Oberfläche (nm ²)
Ellipsoid	a = 3,7	2404 SiO ₂	200336	122,9
	r = 2,8	624 SiOH		
Zylinder	r = 2,5	2265 SiO ₂	194408	138,8
	l = 6,4	735 SiOH		
Röhre	r _{innen} = 1,4	665 SiO ₂	78405	176,4
	r _{außen} = 2,2	1020 SiOH		
	l = 6,2			
Würfel	a, b, c = 5	2202 SiO ₂	195563	150
Kugel	r = 3,1	795 SiOH	169145	113,1
		2045 SiO ₂		
		607 SiOH		

Unabhängig von der Form werden aus den atomistischen Nanopartikeln die *coarse grained*-Modelle auf gleiche Weise generiert. Im ersten Schritt werden die Partikel mit einem Modul in Materials Studio bzw. bei dem Ellipsoid und der Röhre durch ein Skript aus der atomistischen Struktur erstellt. Anschließend werden die atomistischen

Strukturen über die Motion Groups in das entsprechende *coarse grained*-Modell überführt. Hierzu werden mit Hilfe eines automatisierten Verfahrens jeweils ein Siliciumatom mit zwei Sauerstoffatomen zu einem SiO_2 -*bead* und ein Siliciumatom, welches an eine Hydroxylgruppe gebunden ist, zu einem SiOH -*bead* zusammengefasst. Allgemein ist in der Simulation festgelegt, dass ein *bead*, der vier Bindungen ausbildet, als SiO_2 -*bead* gilt, bei weniger Bindungen wird dieser als SiOH -*bead* definiert. Um die atomistische Struktur der Partikel zu erhalten, ergeben die Zentren der SiO_2 -Tetraeder die Position des entsprechenden *beads*. Die Struktur ist schematisch in Abb. 105 dargestellt. Es ergeben sich gleich geformte und in der Größe unveränderte Partikel im *coarse grained*-Modell.

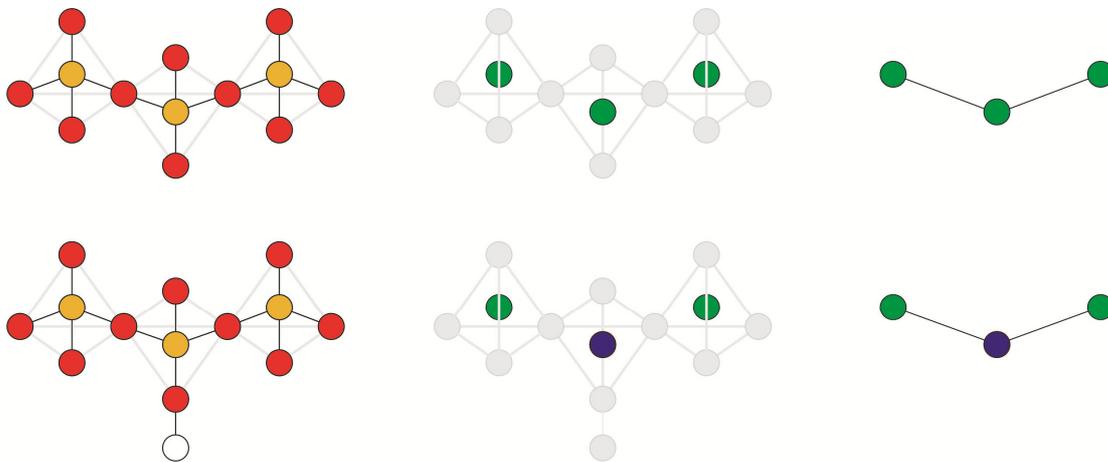


Abb. 105: Schematische Darstellung der atomistischen und der zugehörigen *coarse grained*-Struktur. Rot: Sauerstoffatom; Gelb: Siliciumatom; Weiß: Wasserstoffatom; Grün: SiO_2 -*bead*; blau: SiOH -*bead*. Die Positionen der SiO_2 - bzw. der SiOH -*beads* entsprechen den Tetraederlücken der atomistischen Struktur. Somit kann die Silicatstruktur im *coarse grained*-Modell erhalten bleiben.

Zur Simulation der funktionalisierten Nanopartikel wird das hydrophobe Organosilan MEMO gewählt. Auch hier muss ein Transfer der atomistischen Struktur in ein *coarse grained*-Modell erfolgen. Die Einteilung der MG wurde so gewählt, dass die einzelnen Fragmente *beads* der Polymermatrix entsprechen, um die Komplexität des Systems gering zu halten. Die Acrylatgruppen können deshalb durch den BT-1-bead dargestellt werden, die Trimethoxysilangruppen werden als F-1-bead bezeichnet, entsprechen jedoch vereinfacht den SiOH-beads , und die Propylgruppe wird als F2-bead definiert. Dieser unterscheidet sich vom T-3-bead durch eine erhöhte Masse, wird jedoch mit dem gleichen Kraftfeldtyp beschrieben (Abb. 106).

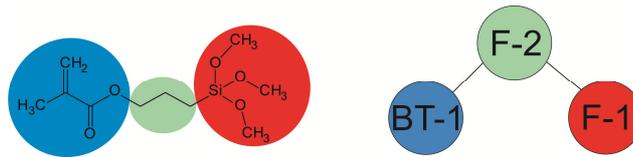


Abb. 106: Einteilung der MG für das Organosilan MEMO zur Simulation der funktionalisierten Partikel. Der *bead* BT-1 entspricht dem *bead*, der bereits in der organischen Matrix beschrieben wurde. Die Eigenschaften der *beads* F-1 bzw. F-2 entsprechen nach Anpassung der jeweiligen Massen den *beads* SiOH bzw. T-2.

Die Dichte der Funktionalisierung der Partikel beträgt circa $0,5 \text{ nm}^{-2}$ ⁹⁶ und es werden in der Simulation ausschließlich die hydrophilen *beads* funktionalisiert. Die Anzahl der Funktionalisierungen entspricht der Hälfte der Oberfläche in nm^2 des Partikels und wird vor Generierung der Simulationszelle mittels eines Skriptes durchgeführt. Dabei werden die hydrophilen *beads* in zehn Gruppen eingeteilt und ein Zehntel der Funktionalisierungen wird jeweils an zufällig ausgewählten hydrophilen *beads* jeder Gruppe angebunden. Damit kann eine gleichmäßige Verteilung der Funktionalisierungen gewährleistet und eine Anreicherung in einem Bereich des Partikels vermieden werden.

In Abb. 107 ist beispielhaft das *coarse grained*-Modell der Kugel gezeigt sowie eine nähere Betrachtung der funktionalisierten Oberfläche. Der ursprüngliche hydrophile *bead* wird in diesem Fall durch die Funktionalisierung zu einem hydrophoben *bead* umgeändert, da der *bead* eine vierte Bindung erhält und damit als hydrophob gilt.

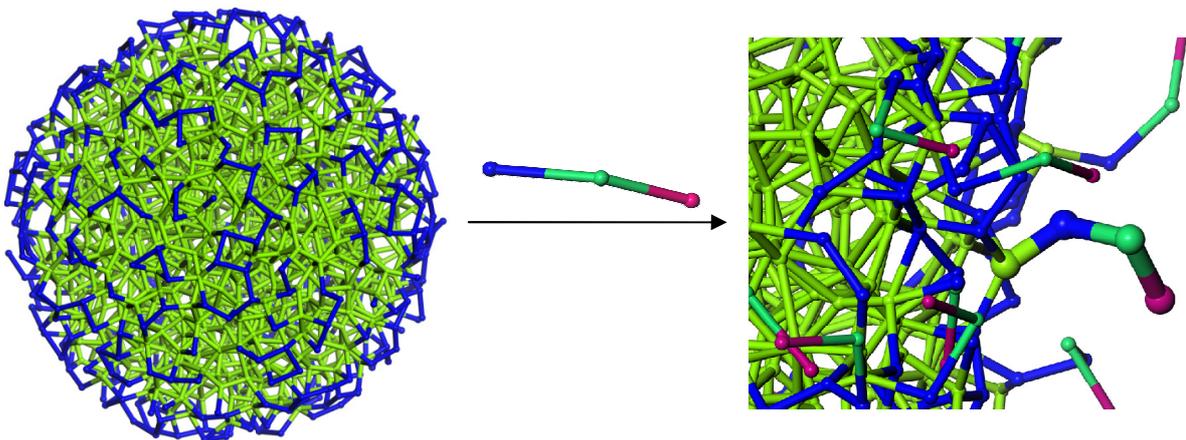


Abb. 107: *Coarse grained*-Modell der Kugel sowie eine nähere Betrachtung der funktionalisierten Oberfläche.

5.5.1 Entwicklung eines Kraftfeldes für die Nanopartikel

Wie die Bestandteile der organischen Matrix benötigen auch die *beads* zur Simulation der Nanopartikel ein parametrisiertes Kraftfeld. Dabei müssen die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den Bestandteilen der organischen Matrix wiedergegeben werden und zusätzlich die Bindungs- und die Winkelverhältnisse innerhalb der Partikel simuliert werden. Es liegen keine experimentellen Werte für Systeme vor, die den hier verwendeten Verhältnissen zwischen Nanopartikeln und organischer Matrix sowie der gewählten Zusammensetzung der organischen Matrix entsprechen. Aus diesem Grund erfolgt eine Parametrisierung des Partikels anhand experimenteller Werte, die Wechselwirkungen mit der Matrix jedoch mittels atomistischer Ergebnisse von Berechnungen mit Cristobalit und Hexacelsian.

Innerhalb eines Partikels ist lediglich eine Bindung zwischen den SiO_2 -*beads* vorhanden, dessen Parametrisierung über eine Anpassung der Dichte an Cristobalit erfolgt. Da die Dichte der atomistischen Simulation ($2,18 \text{ g/cm}^3$) von Cristobalit deutlich von der experimentellen Dichte ($2,33 \text{ g/cm}^3$ ¹⁹¹) abweicht, erfolgt eine Anpassung der Bindung über die experimentelle Dichte. Hierfür wird der Bindungsabstand aus der atomistischen Simulation des Cristobaliten zwischen zwei MG als Startwert genommen und anschließend über Moleküldynamiksimulationen (Simulationszeit: 10 ns; Zeitschritt: 1 fs) die Dichte der *coarse grained*-Struktur an die experimentelle Dichte angepasst. Als Endergebnis ergibt sich eine Dichte von $2,29 \text{ g/cm}^3$ mit einer Standardabweichung von $\pm 0,00014 \text{ g/cm}^3$.

Anschließend kann die RDF der atomistischen Struktur mit der RDF aus dem *coarse grained*-Modell verglichen werden. Dazu sind beide Funktionen in Abb. 108 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Bindungsabstände im *coarse grained*-Modell kleiner sind als im atomistischen Modell. Grund hierfür ist, dass die Dichte, aufgrund der zu geringen Dichte im atomistischen Modell, an dem experimentellen Wert angepasst wurde. Zusätzlich ist zu sehen, dass die Verteilung der Peaks in beiden Modellen übereinstimmt. Der erste Peak entspricht der Bindung zwischen zwei direkt gebundenen SiO_2 -*beads* bzw. den Motion Groups. Der zweite Peak entspricht dem Abstand von zwei SiO_2 -Bindungen die einer 1-3-Verbindung entsprechen.

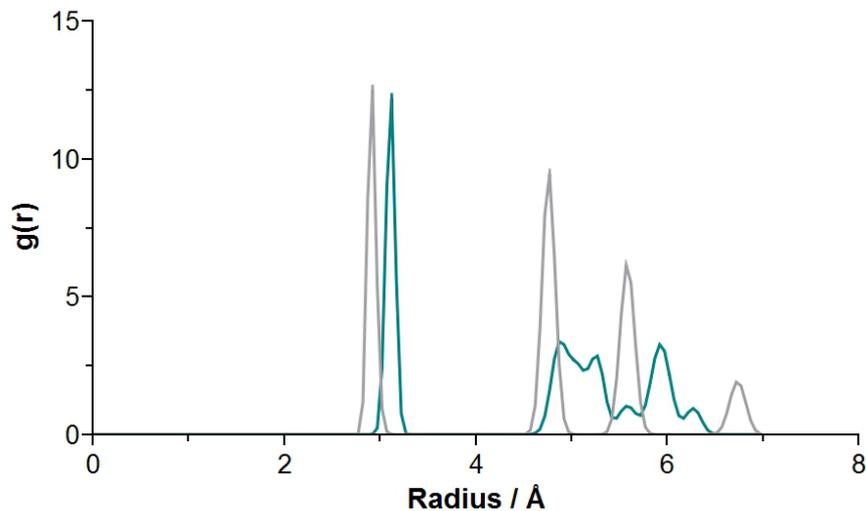


Abb. 108: Vergleich der RDF aus dem atomistischen (grün) und dem *coarse grained*-Modell (grau). Die RDF des *coarse grained*-Modells zeigt eine Verschiebung der Peaks zu kleineren Abständen, da die simulierte Dichte im atomistischen Modell eine zu geringe Dichte zeigt.

Ein Vergleich der Integrale in Abb. 109 ermöglicht eine genauere Betrachtung der Bindungsverteilungen. Werden dazu die Stufen der Integralfunktionen untersucht, lassen sich diese im *coarse grained*-Modell deutlich klarer voneinander unterscheiden. Sie stimmen jedoch von der Höhe her mit denen des atomistischen Modells überein. Die stärkeren Schwingungen in den atomistischen Simulationen sorgen ebenfalls dafür, dass die entsprechenden Siliciumtetraeder im Abstand von 6 \AA näher als die entsprechenden Gruppen im *coarse grained*-Modell sind, weshalb hier ein kontinuierlicher Anstieg im Verlauf sichtbar ist.

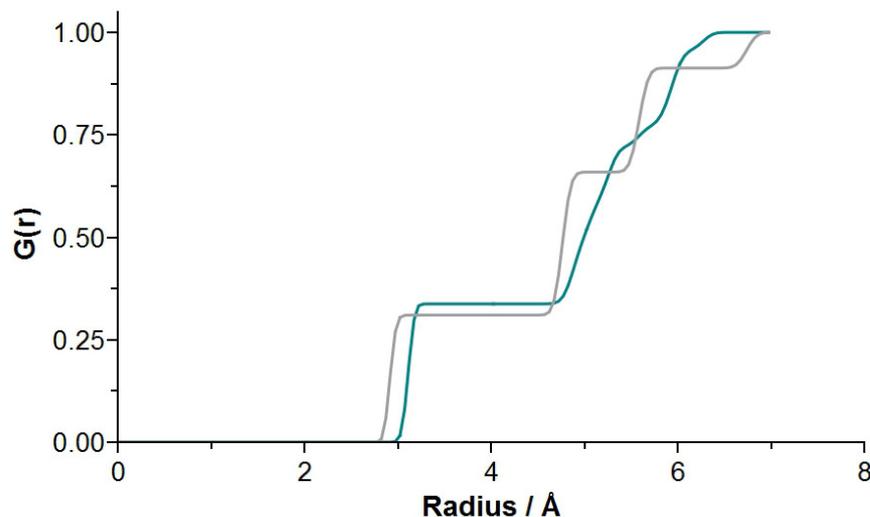


Abb. 109: Verlauf der Integrale im atomistischen (grün) und im *coarse grained*-Modell (grau). Die Abweichungen der Bindungsverhältnisse entstehen über die längeren Bindungen im atomistischen Modell sowie die schwächeren Bindungspotentiale. Aus diesem Grund lassen sich im atomistischen Verlauf keine eindeutigen Stufen erkennen.

Zur Beschreibung des Winkelpotentials im Partikel wird der Gleichgewichtswinkel, wie in der organischen Matrix, aus einer Moleküldynamiksimulation (Simulationszeit: 5 ns; Zeitschritt: 1 fs) im atomistischen und im *coarse grained*-Modell ermittelt. Dieser liegt im Bereich von 109° , was in Anbetracht der tetraedrischen Struktur im Cristobalit zu erwarten ist. Die Kraftkonstante des Winkelpotentials wurde anhand des Elastizitätsmoduls und der Stabilität der Kristallstruktur angepasst.

Die Parametrisierung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen der organischen Matrix und den zwei *bead*-Typen der Nanopartikel erfolgt über die *force matching* Methode. Zur Berechnung der Potentiale der hydrophoben *beads* werden zunächst zwei Schichtlagen Hexacelsian erstellt, die in zwei Richtungen ausgedehnt sind. In der Hexacelsianstruktur haben alle Sauerstoffatome zwei benachbarte Siliciumatome und bilden an der Oberfläche dadurch keine SiOH-Gruppen. Aus diesem Grund entsteht bei der Transformation in das *coarse grained*-Modell eine Struktur, die nur aus einem *bead*-Typ besteht.

Anschließend wurden nacheinander im atomistischen Modell die Atomgruppe einer MG aus der organischen Matrix über der Schicht platziert (Abb. 110). Die Größe der zweidimensionalen Wiederholungseinheit der Schicht wurde so gewählt, dass die *beads* der organischen Matrix während der folgenden Moleküldynamiksimulation (Simulationsdauer: 100 ps, Zeitschritt: 0,1 fs) keine Wechselwirkung mit sich selbst, sondern ausschließlich mit der Schicht haben. Die Simulationsdauer und der Zeitschritt wurden klein gewählt, um aus einer großen Anzahl ähnlicher Konformationen die energetisch günstigste zu wählen. Für diese Struktur wurden anschließend die intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt, indem der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der MG und der Oberfläche der Schicht variiert und jeweils die dazugehörige Energie bestimmt wurde. Um einen Vergleich zwischen dem atomistischen und dem *coarse grained*-Modell zu ermöglichen, wurde die Ableitung der Energie nach dem Abstand gebildet (Abb. 111).

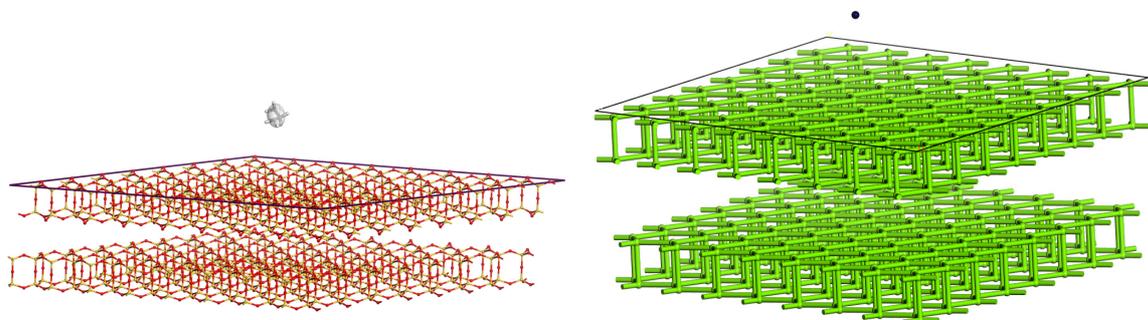


Abb. 110: Atomistische (links) und coarse grained (rechts)-Darstellung der hydrophoben Oberfläche und einer Motion Group bzw. eines *beads* zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen.

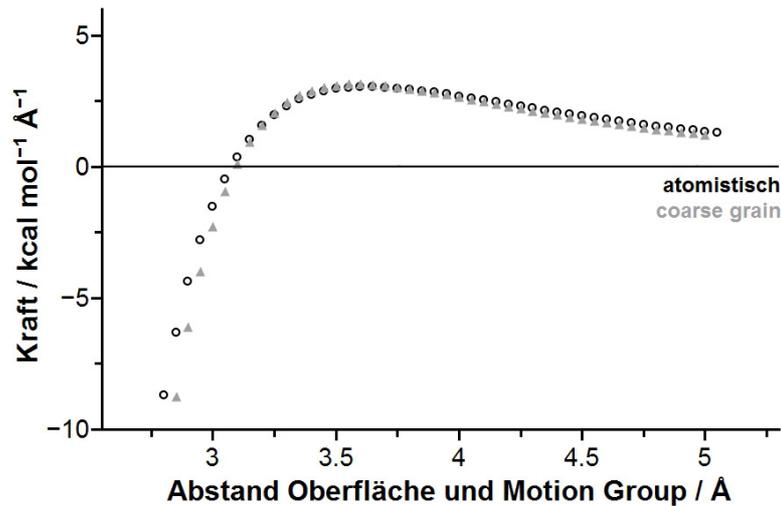


Abb. 111: Verlauf der attraktiven und repulsiven Kräfte im atomistischen (schwarz) und im *coarse grained*-Modell (grau) zwischen dem BT-1-bead bzw. der entsprechenden Motion Group und dem hydrophoben SiO₂-bead. Der Verlauf der beiden Graphen ist ähnlich, sodass die Wechselwirkungen zwischen Schicht und bead bzw. MG in beiden Modellen ähnlich ist.

Entsprechendes wird mit den Modellen für die *beads* und dem *coarse grained*-Modell der Hexacelsianstruktur durchgeführt. Die Kräfte, die in den jeweiligen Systemen wirken, können so verglichen und der Kraftverlauf des *coarse grained*-Systems durch Änderung der Potentialparameter angepasst werden. Hierbei ergab die Anpassung der Kräfte eine gute Übereinstimmung, wie in Abb. 111 exemplarisch für den BT-1-bead bzw. die entsprechenden Atomgruppe zu sehen ist. Insbesondere die Nullstelle als Gleichgewichtsabstand und der Hochpunkt der Funktion, als maximal attraktive Kraft zwischen der Schicht und dem bead, sollten bestmöglich übereinstimmen, um ein vergleichbares Verhalten während der Simulation zu erreichen.

Anschließend erfolgt die Anpassung der Kräfte zwischen der Motion Group bzw. dem bead und der hydrophilen Oberfläche über die mit Hydroxylgruppen besetzte {111} Ebene des Cristobaliten. Diese Schicht hat die gleichen Maße wie die Hexacelsianstruktur, sodass auch hier ausschließlich Wechselwirkungen zwischen dem bead und der Schicht auftreten können.

Das weitere Verfahren verläuft entsprechend der Parametrisierung zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den *beads* und der hydrophoben Schicht. Auch hier erhält man als Ergebnis ähnliche Kraftverläufe zwischen den beiden Modellen, von denen ebenfalls exemplarisch in Abb. 112 der Verlauf der Kraft zwischen der hydrophilen Schicht und dem BT-1-bead dargestellt ist.

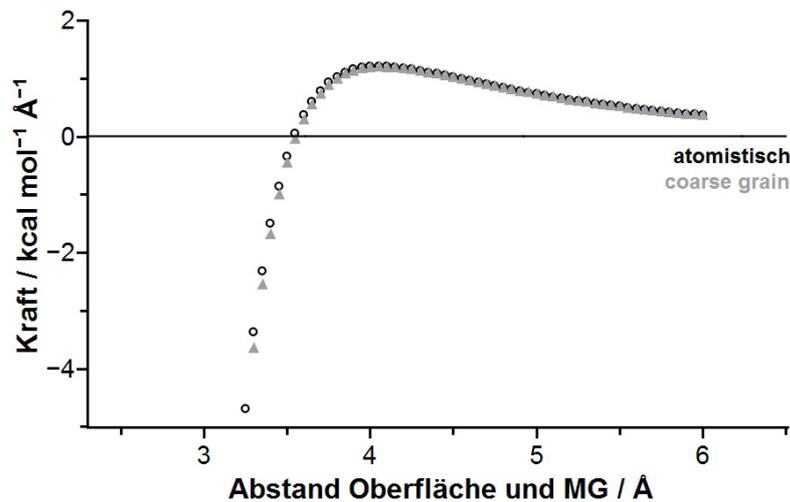


Abb. 112: Verlauf der attraktiven und repulsiven Kräfte im atomistischen (schwarz) und im *coarse grained*-Modell (grau) zwischen dem BT-1-bead bzw. der entsprechenden Motion Group und den hydrophilen SiOH-beads. Der Verlauf der beiden Graphen ist ähnlich, sodass die Wechselwirkungen zwischen Schicht und bead bzw. MG in beiden Modellen ähnlich ist.

Dies ist die einzige Möglichkeit die Wechselwirkungen zwischen dem Partikel und der organischen Matrix zu modellieren, da es für Systeme bestehend aus einer *bead*-Sorte und dem Partikel keine experimentellen Werte geben kann. Die gewählte Methode zeigt jedoch, dass die Wechselwirkungen in guter Näherung beschrieben werden. Der Grad der Abweichung lässt sich auf Grund der ORMOCER-Berechnungen im ersten Teils dieser Arbeit, welche der Wechselwirkungen von Silicatgerüst und organischer Matrix am ehesten entspricht, als gering einschätzen (Abweichung < 1%). Aufgrund der notwendigen Systemgröße zur Modellierung eines Nanopartikels in organischer Matrix ist eine Simulation der Eigenschaften im atomistischen Modell schwierig bis unmöglich, sodass auch eine Überprüfung der Eigenschaften des atomistischen Modells mit dem *coarse grained*-Modell nicht möglich ist.

Damit ist die Parametrisierung des gesamten Kraftfeldes abgeschlossen und im Folgenden können die Eigenschaften der Simulationszellen, die einen Nanofüllstoff in organischer Matrix enthalten, berechnet werden.

5.6 Simulation der Nanopartikel in organischer Matrix

Zur Vergleichbarkeit der beschriebenen Materialeigenschaften in Abhängigkeit von den verschiedenen Partikeln werden alle Simulationszellen mit demselben Massenverhältnis zwischen Nanopartikel und organischer Matrix gebildet. Insgesamt unterscheiden sich die Gesamtmassen der Simulationszellen aufgrund der unterschiedlichen Massen der Partikel. Durch die Partikelgröße und Komplexität sind die in Materials Studio enthaltenen Module zur Erstellung der Simulationszellen ungeeignet, weshalb der in

Kapitel 4.4.2 beschriebene Algorithmus genutzt wird. Dabei wird das Partikel in der Simulationszelle vorgegeben und die Matrix anschließend um das Partikel positioniert. Nachdem die Zellen wie beschrieben equilibriert wurden, können anschließend aus einer Moleküldynamiksimulation (Simulationszeit: 20 ns; Zeitschritt: 1 fs) die Dichten der Simulationszellen berechnet werden.

5.6.1 Reduzierungen der Thermostat-induzierten Schwingungen

Betrachtet man in Abb. 113 einen Ausschnitt des Temperaturverlaufs aus einer Moleküldynamiksimulation zur Berechnung der Dichte für eine Simulationszelle, die als Nanopartikel eine Kugel enthält, lassen sich regelmäßige Schwingungen in der Temperatur erkennen. Die Amplitude beträgt bis zu 175 K und der Temperaturmittelwert ist sichtlich höher als die Zieltemperatur. Dieser Temperaturverlauf steht im Kontrast zu den Ergebnissen der organischen Matrix, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Schwankungen unmittelbar in Zusammenhang mit dem Nanopartikel stehen. Die Temperaturregulierung in den Moleküldynamiksimulationen erfolgt wie in den Simulationen der organischen Matrix mittels des NOSÉ-HOOVER-Thermostaten. Dieser ist insbesondere für ergodische Systeme geeignet, also solche, die in einer endlichen Zeit jeden möglichen Zustand der Simulationszelle bilden. Die Partikel zeigen aufgrund ihrer Größe lediglich eine geringe Beweglichkeit innerhalb der gesamten Simulationszelle und ergeben durch die enge Bindungslängenverteilung zwischen den *beads* ein sehr starres Gebilde. Durch die große Anzahl der *beads* im Partikel wird bei einer Temperaturkorrektur durch den Thermostaten eine große Energiemenge ausgetauscht.

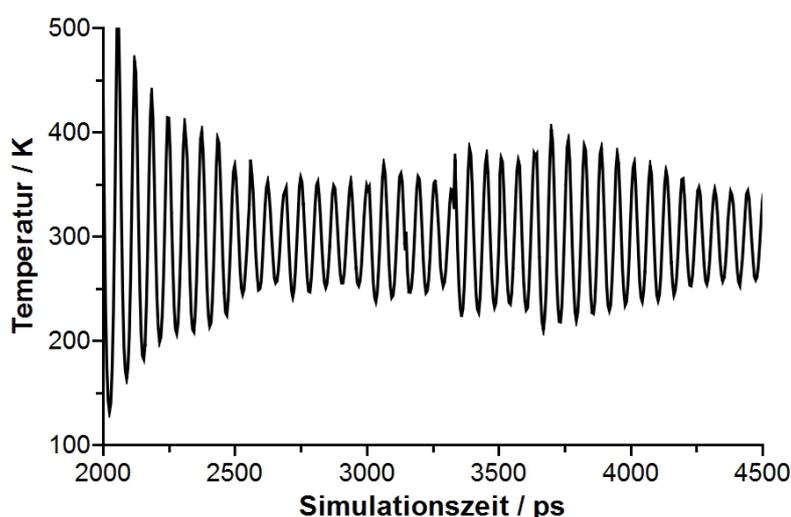


Abb. 113: Ausschnitt eines Temperaturverlaufs während einer Moleküldynamikrechnung (Simulationszeit: 20 ns, Zeitschritt: 1 fs, NOSÉ-HOOVER-Thermostat). Es treten regelmäßige, starke Temperaturschwankungen auf, die auf gleichgerichtete Schwingungen der *beads* des Partikels hindeuten.

In Kombination mit den starren Bindungen kommt es durch die gleichgerichtete Schwingung der einzelnen *beads* zu einer resultierenden Schwingung des gesamten Clusters. Da die gekoppelten Schwingungen sich folglich nicht kompensieren sondern verstärken, kommt es insgesamt zu einer Zunahme der Teilchenbewegung und gleichzeitig zu den beschriebenen Temperaturschwankungen. In den Kapiteln 3.8 wurden zwei weitere gängige Thermostaten zur Modellierung solcher Systeme beschrieben.

In Abb. 114 sind die Ergebnisse für das gleiche System mit den unterschiedlichen Temperaturregulierungen gezeigt. Dabei kann man erkennen, dass neben dem NOSÉ-HOOVER-Thermostaten auch der BERENDSEN-Thermostat Schwankungen zeigt. Hinzu kommt, dass die Temperatur durch den BERENDSEN-Thermostaten deutlich überreguliert wird. Bei Nutzung der velocity-scaling-Methode kommt es zu einer sehr stark kontrollierten Temperaturentwicklung. Die Werte liegen exakt auf der gewählten Temperatur in einem sehr geringen Schwankungsintervall, wodurch natürliche Temperaturfluktuationen nicht wiedergegeben werden. Damit bietet der Thermostat keine gute Basis für die Berechnung von Eigenschaften in einem natürlichen Ensemble. Diese natürlichen Fluktuationen lassen sich hingegen bei einer Temperaturregulierung mit dem NOSÉ-HOOVER-Thermostaten erkennen.

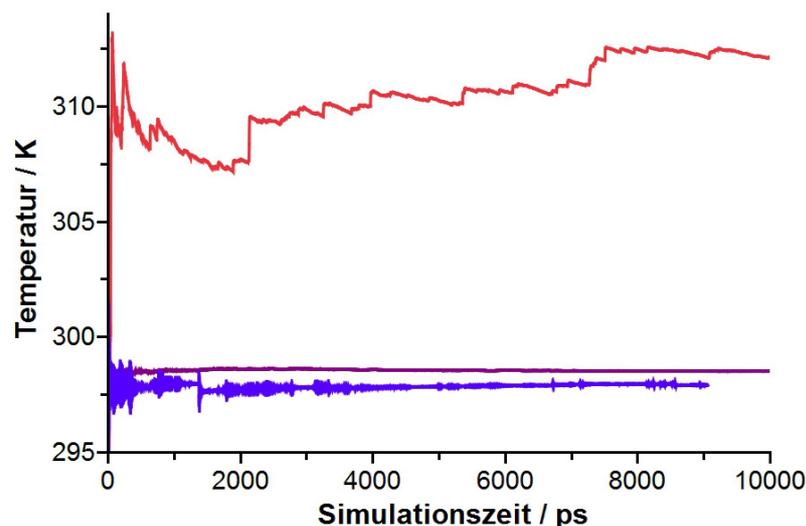


Abb. 114: Temperaturverläufe bei unterschiedlicher Temperaturregulierung. Rot: BERENDSEN-Thermostat; Violett: velocity-scaling-Methode; Blau: NOSÉ-HOOVER-Thermostat.

Durch die Gl. (44) ist der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und dem Volumen einer Zelle bei konstantem Druck gegeben. Da die Temperatur zusätzlich an die mittlere Geschwindigkeit gekoppelt ist (Gl. (34)), ergibt sich aus den Temperaturschwankungen auch eine Schwankung der Dichte.

In Abb. 115 sind der Temperatur- sowie der zugehörige Dichteverlauf einer Moleküldynamikrechnung exemplarisch für die organische Matrix mit dem Ellipsoid als Nanopartikel gezeigt. Es lassen sich auch hier in unregelmäßigen Zeitabständen Temperaturschwankungen erkennen, die ebenfalls in der Dichte sichtbar werden. Es kommt zum Abbruch der Simulation durch zu hohe Energieunterschiede.

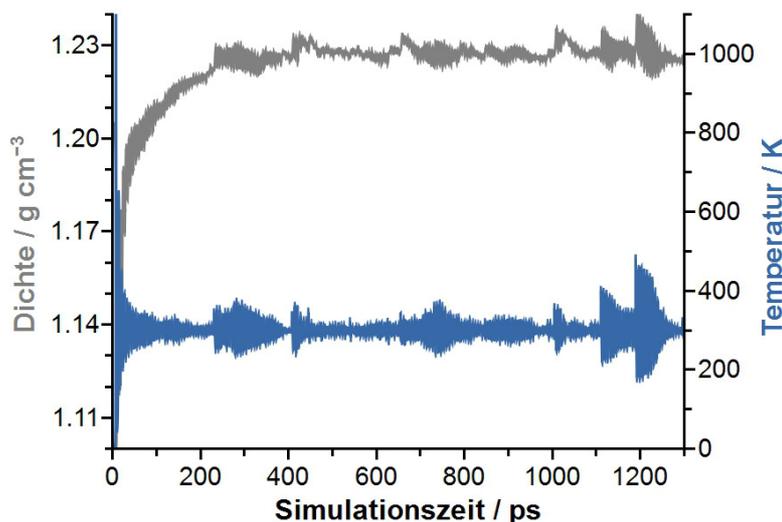


Abb. 115: Verlauf der Temperatur und der Dichte des Ellipsoiden in einer Moleküldynamikrechnung (Simulationszeit: 20 ns, Zeitschritt: 1 fs), die nach 1300 ps durch zu hohe Energieänderungen abbricht. Es lassen sich in unregelmäßigen Abständen Schwingungen der Temperatur erkennen, die Auswirkungen auf die Dichte zeigen.

Diese Problematik tritt vor allem in den Simulationszellen auf, bei denen die Partikel eine sphärische Form bzw. im Querschnitt eine kreisförmige Gestalt aufweisen. Entsprechend sind hiervon vor allem die Kugel, der Zylinder und das Ellipsoid betroffen. Diese Partikelformen bieten nur eine geringe Wechselwirkung mit der organischen Matrix. Insbesondere Rotationen um die orthogonalen Achsen der kreisförmigen Querschnitte sind wenig gehindert. In Abb. 116 ist für einen Kreis und ein Quadrat eine 90°-Drehung um den Mittelpunkt gezeigt. Nach 45° unterscheidet sich die Position des Quadrats vom Ausgangspunkt, während sich die des Kreises nicht vom Beginn unterscheidet.

Im Falle eines kreisförmigen Querschnitts kommt es also zu keiner Impulsübertragung an die Matrix. Ein quadratischer Querschnitt muss entweder die Monomere der Matrix zur Seite schieben oder im Falle eines Polymers die gesamte Struktur verändern. Dafür wird ein großer Teil der Energie in die Matrix abgegeben. Diese Energie kann durch die höhere Anzahl der Freiheitsgrade über den Thermostaten in Form einer Temperaturverringerung abgeführt werden.¹⁸¹

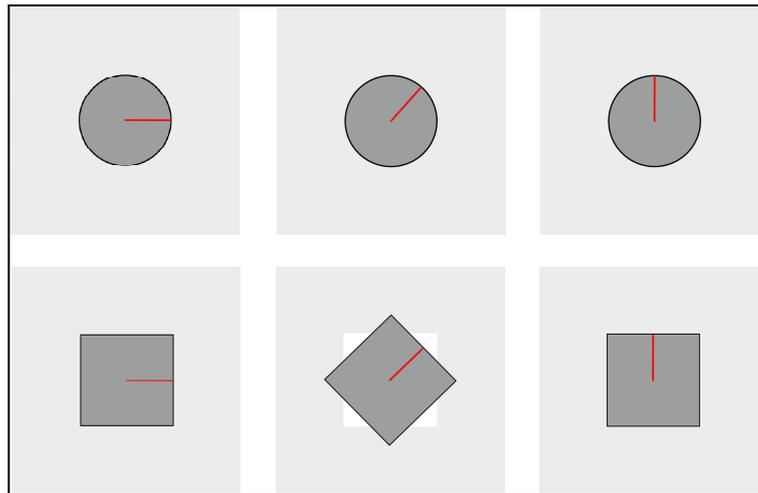


Abb. 116: Schematische Darstellung der Rotation eines im Querschnitt kreisförmigen Partikels (oben) und eines eckigen Partikels (unten). Während das kreisförmige Partikel (dunkelgrau) ungehindert in der Matrix (hellgrau) rotieren kann, bewegt sich das eckige Partikel bei Rotation in die Matrix hinein.

Diese Eigenschaften werden bei einem Vergleich der Temperaturverläufe einer Moleküldynamiksimulation von Kugel und Würfel als Nanopartikel sichtbar (Abb. 117). Die Temperaturschwankungen sind für den Würfel deutlich seltener in einem kleineren Temperaturintervall, während die Schwankungen für eine Kugel dauerhaft existieren und teilweise sehr hohe Schwankungen zeigen. Aus den Ergebnissen lassen sich zwei Methoden ableiten, um den Effekt der Schwingung zu verringern: Eine stärkere Temperaturkontrolle, sodass überschüssige Energie dem System schneller entzogen wird und eine Verhinderung der ungehinderten Rotation der Partikel mit kreisförmigem Querschnitt durch eine Funktionalisierung. Eine Regulierung der Temperatur ist in der Simulation durch stärkere Eingriffe des Thermostaten möglich. Dabei wird die in Kapitel 3.8 beschriebene Q_{ratio} in Materials Studio erhöht, sodass der NOSÉ-HOOVER-Thermostat schneller in die Temperaturregulierung eingreift.

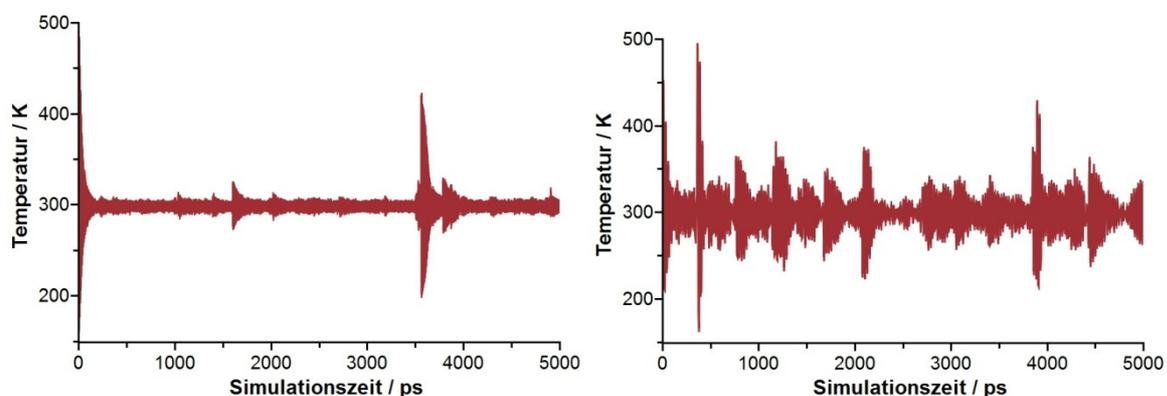


Abb. 117: Vergleich der Temperaturverläufe für einen Würfel (links) und eine Kugel (rechts) als Nanopartikel in der organischen Matrix. Die Kugel zeigt deutlich mehr Schwankungen in der Temperatur als der Würfel.

In Abb. 118 sind die Temperaturverläufe für eine sehr starke Temperaturregulierung ($Q = 0,01$), eine mittlere ($Q = 0,1$) und die bisherige ($Q = 1$) Temperaturregulierung gezeigt. Es lassen sich erheblich weniger Temperaturschwankungen bei einer starken Temperaturkontrolle erkennen, wobei angemerkt werden muss, dass bei der Wahl eines zu geringen Wertes für den Parameter Q der NOSÉ-HOOVER-Thermostat ähnlich stark in die Simulation eingreift wie die velocity-scaling-Methode. Der Wert muss demnach so klein wie nötig, jedoch gleichzeitig so groß wie möglich gewählt werden.¹⁸¹

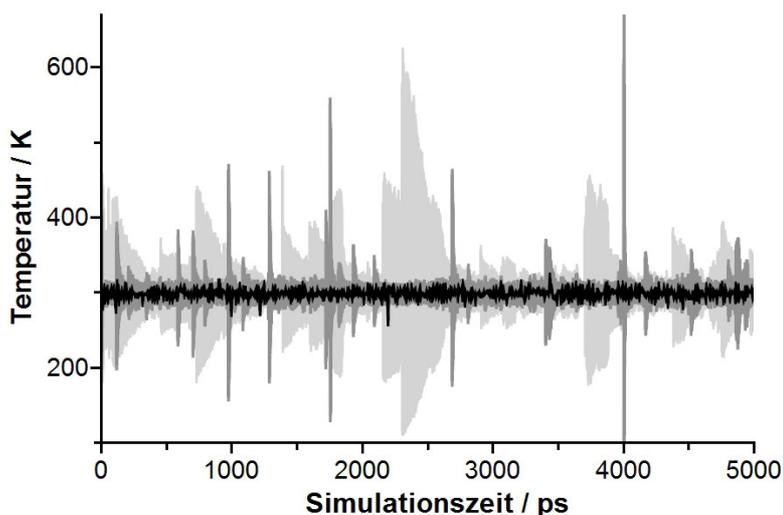


Abb. 118: Temperaturschwankungen während einer Moleküldynamiksimulation bei unterschiedlich starker Temperaturregulierung mit dem NOSÉ-Thermostaten. Hellgrau: $Q = 1$; Grau: $Q = 0,1$; Schwarz: $Q = 0,01$.

Eine Alternative zur Vermeidung der Temperaturschwankungen stellt eine Funktionalisierung der Partikel dar. Hierbei können in Abhängigkeit der gewählten Funktionalisierung die Wechselwirkungen mit der organischen Matrix gesteigert werden. In Abb. 119 ist schematisch die steigende Wechselwirkung dargestellt, die durch eine Funktionalisierung der Partikel erreicht wird. Bereits bei einer hydrophilen Funktionalisierung ergeben diese eine geringe Wechselwirkung mit der organischen Matrix, die bei einer hydrophoben Funktionalisierung deutlich gesteigert werden kann.

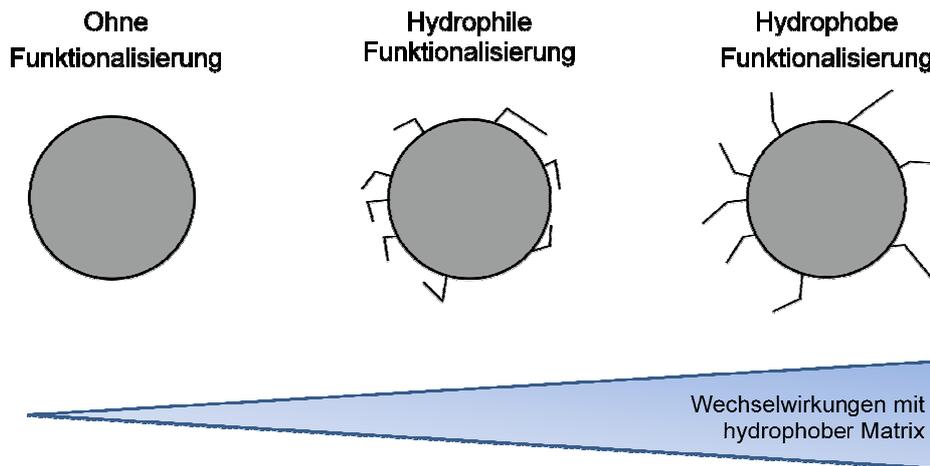


Abb. 119: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen durch eine hydrophile bzw. hydrophobe Funktionalisierung. Da die organische Matrix hydrophob ist, können die stärksten Wechselwirkungen durch eine hydrophobe Funktionalisierung erreicht werden.

Dementsprechend können bei einem Vergleich der Temperaturen während der Moleküldynamiksimulation weniger Temperaturschwankungen beobachtet werden (Abb. 120). Interessant ist dabei insbesondere der Einfluss auf den kugelförmigen Nanofüller, da dieser ohne Funktionalisierung die geringsten Wechselwirkungen mit der Matrix zeigt und während der Moleküldynamiksimulation sogar in der Lage ist, Teilrotationen durchzuführen. Es zeigt sich auch in diesem Fall eine deutliche Reduzierung der Temperaturschwankungen (Abb. 121).

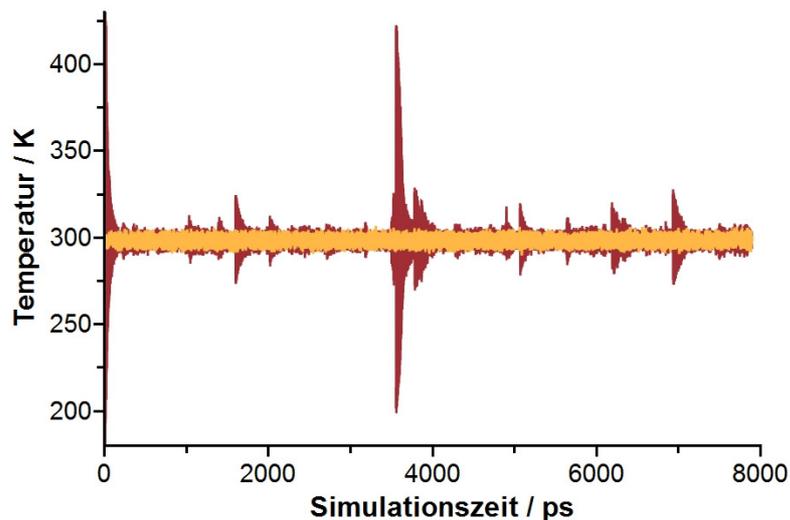


Abb. 120: Vergleich der Temperaturschwankungen während einer Moleküldynamiksimulation eines funktionalisierten (gelb) und eines nicht funktionalisierten (rot) Würfels als Nanopartikel.

In der Kombination der beiden Methoden lassen sich die Schwingungen während der Moleküldynamiksimulation auf ein Minimum reduzieren und die daraus resultierenden abbrechenden Berechnungen vermeiden.

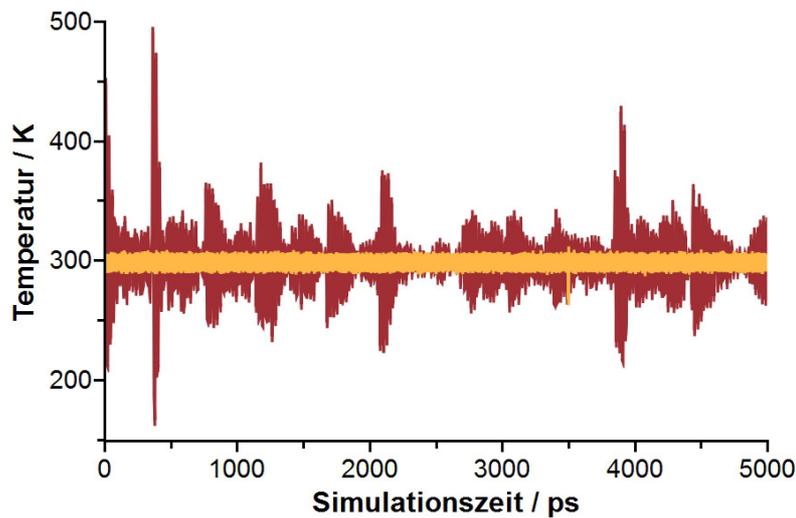


Abb. 121: Vergleich der Temperaturschwankungen während einer Moleküldynamiksimulation einer funktionalisierten (gelb) und einer nicht funktionalisierten Kugel (rot) als Nanopartikel.

5.6.2 Simulationen der funktionalisierten und nicht funktionalisierten Partikel

Im Folgenden sollen nicht nur die unterschiedlich geformten Partikel miteinander verglichen werden, sondern auch eine Unterscheidung zwischen den funktionalisierten und den nicht funktionalisierten Füllstoffen mit einbezogen werden. Da die Funktionalisierung ebenfalls eine polymerisierbare Gruppe enthält, können die Partikel in das Polymernetzwerk eingebunden werden und eventuell die Eigenschaften der Systeme verändern.

Zunächst wurden die Dichten der unpolymersierten Zellen bestimmt, um Einflüsse der Partikelform und der Funktionalisierung auf die Monomere abzuwägen. In Abb. 122 lässt sich erkennen, dass die Dichten der Simulationszellen aufgrund der Partikel deutlich höher sind als die simulierte Dichten der reinen organischen Matrix. Errechnet man anhand der Dichten der Matrix ($1,15 \text{ g/cm}^3$) und des Siliciumdioxids ($2,29 \text{ g/cm}^3$) die theoretisch resultierende Dichte für die Zellen mit Partikel, so ergibt sich ein Wert von $1,21 \text{ g/cm}^3$, welcher mit zugehörigem 1 % Abweichungsintervall in der Abbildung grau dargestellt ist. Die Zellen mit Röhre oder nicht funktionalisiertem Würfel liegen unterhalb des Intervalls, während alle anderen Zellen innerhalb oder oberhalb des erwarteten Bereichs liegen.

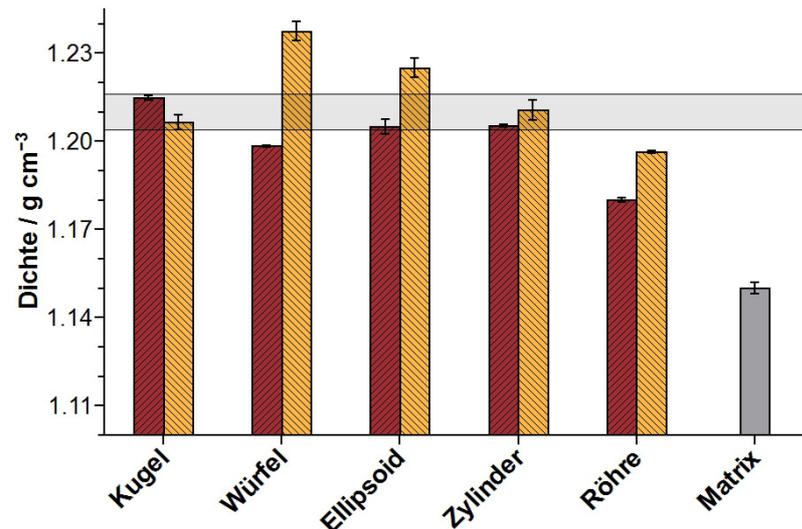


Abb. 122: Vergleich der Dichten der Harzmodelle mit einem unterschiedlich geformten, nicht funktionalisierten (rot) bzw. funktionalisierten (gelb) Nanopartikel. Der graue Bereich stellt die theoretisch errechnete Dichte mit einer Abweichung von 1 % dar.

Die geringste Dichte hat die Zelle der nicht funktionalisierten Röhre. Allgemein kann bei der Röhre, auf Grund der Form, ein Diffusionsprozess der Matrixmonomere in das Partikel auftreten, da die Monomere auch in diesem Fall bei der Generierung der Zellen außerhalb der Füllstoffe platziert werden. Diese Diffusion ist bei der nicht funktionalisierten Röhre schwierig, da die hydrophile Oberfläche eine repulsive Wirkung auf die hydrophoben Monomere zeigt. Ein direkter Vergleich mit der Dichte der funktionalisierten Röhre verdeutlicht dies, da hier die Dichte durch eine begünstigte Diffusion entsprechend zunimmt. Dennoch besitzt die Zelle die zweitgeringste Dichte. In Abb. 123 ist ein Blick in das Innere der Röhre dargestellt. Hier lässt sich erkennen, dass sich deutlich weniger organische Komponenten in der nicht funktionalisierten Röhre befinden, als im Vergleich dazu in der funktionalisierten Röhre vorhanden ist.

Der Grund für die geringe Dichte der Zelle mit nicht funktionalisiertem Würfel ist in Abb. 116 gezeigt. Durch die Thermostat-induzierten Schwingungen der Partikel kommt es zu einer Impulsübertragung auf die Matrix. Wie bereits erklärt, funktioniert dies insbesondere beim Würfel sehr gut. Dadurch minimieren sich zwar die Schwankungen der Temperatur, jedoch bewirkt jede Energieübertragung gemäß Gl. (34) eine Steigerung der mittleren Geschwindigkeit der *beads* und nach Gl. (44) eine Vergrößerung des Zellvolumens.

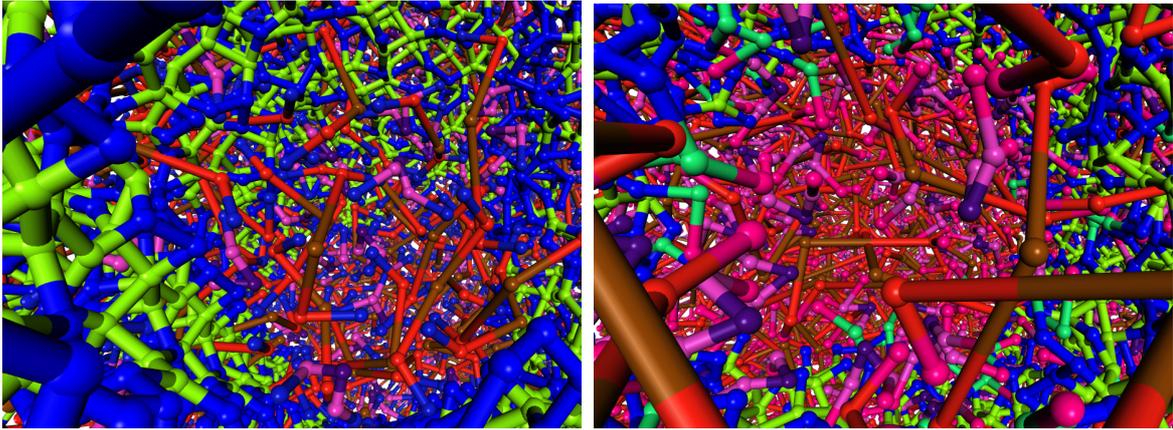


Abb. 123: Blick innerhalb einer Simulationszelle in eine nicht funktionalisierte (links) und eine funktionalisierte Röhre (rechts). Die organische Matrix wird durch die Rottöne und die *beads* des Partikels durch grün und blau dargestellt. In den nicht funktionalisierten Partikel ist deutlich weniger organische Matrix diffundiert als in die funktionalisierte Röhre.

Ein Trend, der in den Simulationen auftritt, ist die im Mittel höhere Dichte der Zellen mit funktionalisiertem Partikel. Eine Ausnahme bilden die beiden Zellen mit kugelförmigen Füllstoffen. Der Grund für die höhere Dichte ist die starke Wechselwirkung, die zwischen der hydrophoben Matrix und der Funktionalisierung auftritt. In Abb. 124 sind die Abstände der Matrix zu den hydrophoben (grün) und hydrophilen (blau) *beads* des Partikels gezeigt. Im Mittel sind diese zwischen den hydrophoben *beads* 0,6 Å kürzer, wodurch der hydrophobe Charakter der Matrix widerspiegelt wird. Eine Ausnahme bildet der *bead* T-2, der aufgrund seiner Hydroxylgruppe einen überwiegend hydrophilen Charakter hat.

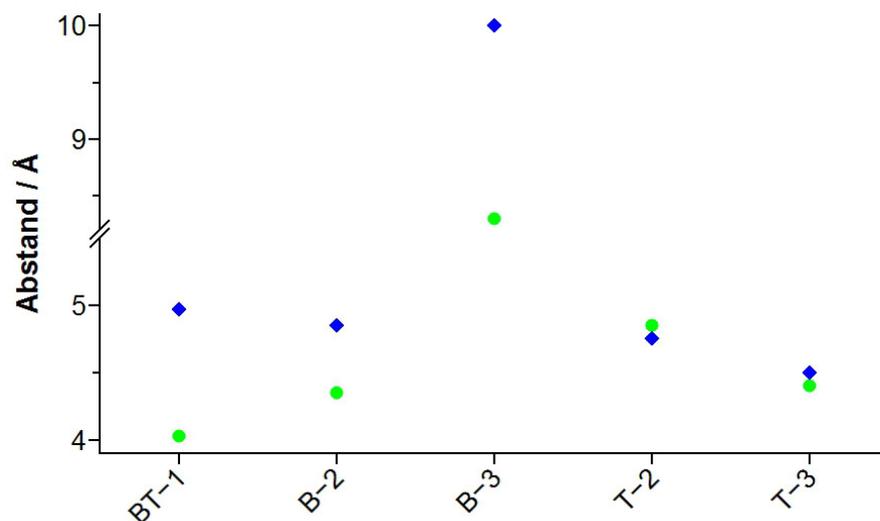


Abb. 124: Abstand der *beads* der organischen Matrix zu dem hydrophoben (grün) und dem hydrophilen (blau) *bead*. Im Mittel ist der Abstand zu den hydrophoben *beads* 0,6 Å geringer. Aufgrund des überwiegend hydrophilen Charakters des T-2-*beads* bildet dieser die einzige Ausnahme.

Der Einfluss der Funktionalisierung steigt mit dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Partikel. Daraus folgt, dass der Würfel und die Röhre am stärksten von einer Funktionalisierung profitieren. Bei beiden kommt verstärkend hinzu, dass die oben genannten Gründe (Diffusion und Impulsübertragung an die Matrix) abgeschwächt werden, die für die geringe Dichte verantwortlich sind. Die Diffusion wird durch die attraktiven Wechselwirkungen mit der Funktionalisierung beschleunigt, da sich insbesondere der Wandabstand verringern kann. Dadurch vergrößert sich die Querschnittsfläche, durch die sich die Monomere bewegen können. Beim Würfel hat sich gezeigt, dass durch die Funktionalisierung die Schwingungsanregung frühzeitig unterbunden wird. Dass die Energieübertragung durch die Funktionalisierung vereinfacht wird, steht dazu nicht im Widerspruch: Damit ein Impuls die entsprechenden Auswirkungen in der Dichte zeigt, muss das Partikel zunächst eine gewisse Schwingungsenergie erreichen. Die Funktionalisierung überträgt die Energie frühzeitig an die Matrix, von der sie durch den Thermostaten abgeführt wird. Sowohl der verringerte Wandabstand als auch die reduzierten Schwingungen lassen sich auf alle anderen Partikel übertragen.

Nachdem alle Simulationszellen polymerisiert wurden, wobei die Anzahl der Radikale jeweils 1 % der Gesamtmasse beträgt, können die Dichten der polymerisierten Simulationszellen bestimmt werden.

Der hauptsächliche Unterschied in den beiden Modellen ist, dass das funktionalisierte Partikel an der Polymerisation teilhaben kann, während die Polymerisation der organischen Matrix bei einem nicht funktionalisierten Partikel um dieses herum verläuft und das Partikel in dem gebildeten Polymer eingeschlossen ist. Tatsächlich zeigt sich, dass der Anteil an eingebundenen Funktionalisierungen im Polymernetzwerk unterdurchschnittlich ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein *bead* der Funktionalisierung Teil des Netzwerkes ist, beträgt nur 70-96 % der Wahrscheinlichkeit für die *beads* der Matrix. Die Wahrscheinlichkeiten sind dabei abhängig vom Habitus des Partikels. Bei einem Vergleich der Dichten der Zellen zeigt sich, dass eine Funktionalisierung in den Simulationen zu einer größeren Schrumpfung führt. Ein Zusammenhang zwischen dem Anteil der Funktionalisierungen im Polymernetzwerk und der Schrumpfung liegt nahe und wird von den Werten mit Ausnahme des Würfels gestützt (Abb. 125). Grund hierfür ist, dass die Abstände zwischen dem Partikel und der Matrix nicht mehr durch die intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt werden, sondern diese durch die Polymerisation auf den Bindungsabstand reduziert werden und die Schrumpfung entsprechend stärker ausgeprägt ist.

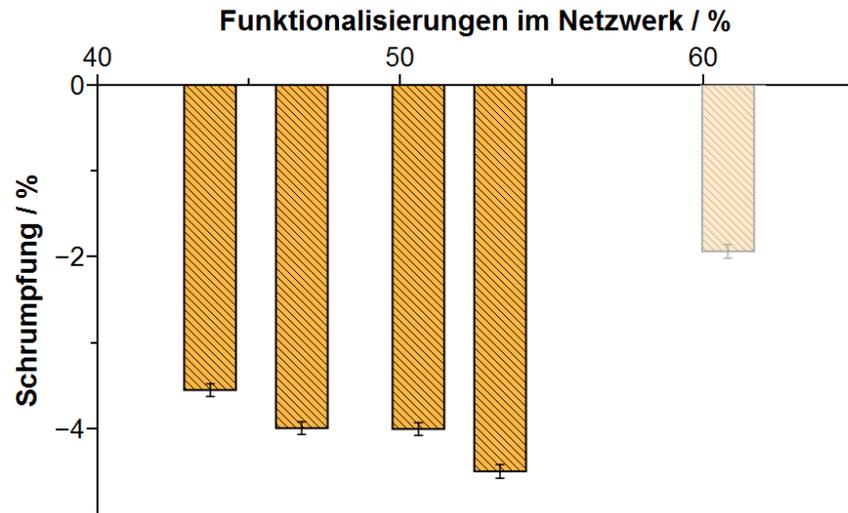


Abb. 125: Abhängigkeit der Schumpfung von der Anzahl der im Polymernetzwerk eingeschlossenen Funktionalisierungen. Es lässt sich eine steigende Schumpfung bei einer steigender Anzahl an Funktionalisierungen im Netzwerk erkennen, sofern das Ergebnis für den Würfel nicht beachtet wird.

In Abb. 126 lässt sich erkennen, dass der Einfluss der Funktionalisierung bei Würfel und Röhre wieder am größten ist. Besonders interessant ist, dass die Dichten, unter Einbezug der zugehörigen Standardabweichungen, für alle Partikel mit Ausnahme des nicht funktionalisierten Würfels bzw. der nicht funktionalisierten Röhre im Dichtebereich der polymerisierten Matrix liegen, es also im Polymer keinen Unterschied macht, ob eine Simulationszelle mit oder ohne Partikel vorliegt

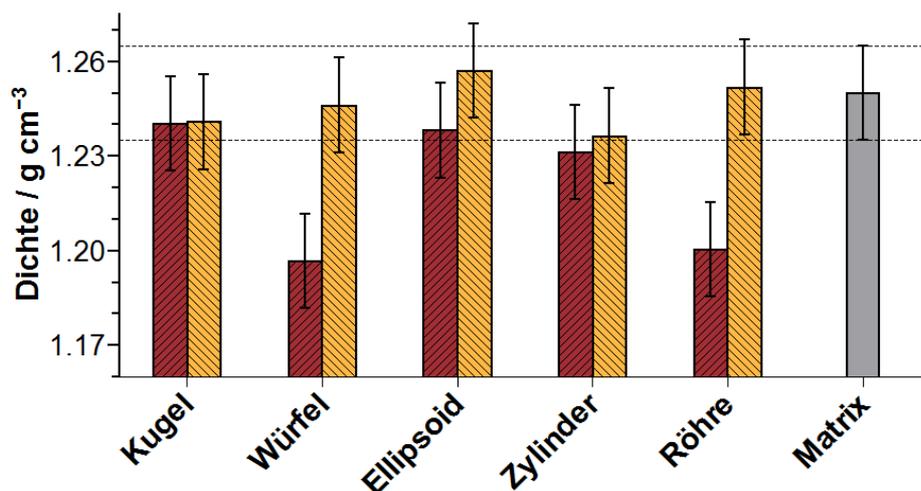


Abb. 126: Vergleich der Dichten der Polymermodelle mit einem unterschiedlich geformten, nicht funktionalisierten (rot) bzw. funktionalisierten (gelb) Nanopartikel. Die gepunkteten Linien geben für eine bessere Einordnung den Fehlerbereich der simulierten, reinen Matrix an.

Aus den Dichten des Harzes und des Polymers wurde die Schrumpfung des Materials berechnet, um mögliche Unterschiede zwischen den Zellen zu verdeutlichen. Diese wichtige Materialeigenschaft ist in Abb. 127 dargestellt. In allen Fällen ist eine Reduzierung der Schrumpfung im Vergleich zur organischen Matrix sichtbar. Da die Zellen zu 90 wt% aus der Polymermatrix und 10 wt% aus dem Partikel bestehen, ergibt sich durch die Verhältnisse der Dichten (vereinfacht 1:2) ein Volumenanteil des Füllstoffs von ca. 5 %. Somit lässt sich eine theoretische Schrumpfung der Simulationszelle von 6,65 % errechnen, basierend auf den Ergebnissen der Polymermatrix. Für alle gezeigten Partikel ist die ermittelte Schrumpfung geringer als die theoretisch bestimmte. Bei einem Vergleich der Zellen mit und ohne Funktionalisierung ergibt sich eine deutlich höhere Schrumpfung für die Zellen mit funktionalisiertem Partikel. Diese liegen mit Ausnahme des Würfels in Intervall zwischen 3,5–4,5 %. Für die nicht funktionalisierten Zellen liegen die Werte zwischen 2–3 %. Auch in diesem Fall bildet der Würfel eine Ausnahme, da er eine positive Schrumpfung zeigt. Diese Tatsache steht im Kontrast zu den übrigen Ergebnissen.

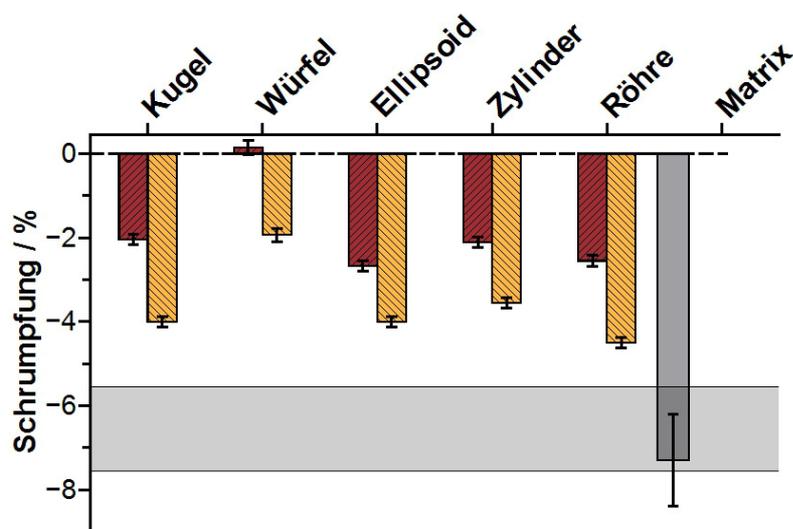


Abb. 127: Berechnete Schrumpfung der Simulationszellen mit nicht funktionalisiertem (rot) und funktionalisiertem (gelb) Nanopartikel. Zum Vergleich dazu die berechnete Schrumpfung der reinen organischen Matrix mit gleichem Monomerverhältnis.

Ein Vergleich der Dichteverläufe (Abb. 128) vor und nach der Polymerisierung für die Simulationszelle mit Würfel als Partikel zeigt für das Polymer eine Schwankung, die im regulären Bereich liegt und keine extremen Sprünge hat, wie sie in Abb. 115 gezeigt sind. Das Harz hat einen sehr homogenen Verlauf, der ebenfalls nicht auf Simulationsfehler hindeutet. Die in Kapitel 5.3.2 angedeutete Problematik der Überdehnung von Bindungen zwischen den BT-1 *beads* kann nur einen sehr geringfügigen Einfluss auf das Ergebnis haben, da nach der Moleküldynamiksimulation 0,4% der gebildeten Bindungen eine

größere Länge als 6 \AA besitzen. Da die geringe Schrumpfung sowohl bei dem funktionalisierten als auch bei dem nicht funktionalisierten Würfel auftritt, liegt es nahe, dass die Form des Partikels der entscheidende Faktor hierfür ist. Es muss angemerkt werden, dass die Ergebnisse der Würfelzellen kritisch zu betrachten sind, da die Werte der Schrumpfung signifikant von den anderen Zellen abweichen, ohne dass es dafür eine ersichtliche Begründung gibt. Eine Möglichkeit die Zellen mit würfelförmigen Partikel genauer zu untersuchen wäre die Größe des Partikels zu variieren. Sollte die Form Grund für das besondere Schrumpfungsverhalten sein, würde dies in allen Zellen vorhanden sein unabhängig von der Partikelgröße.

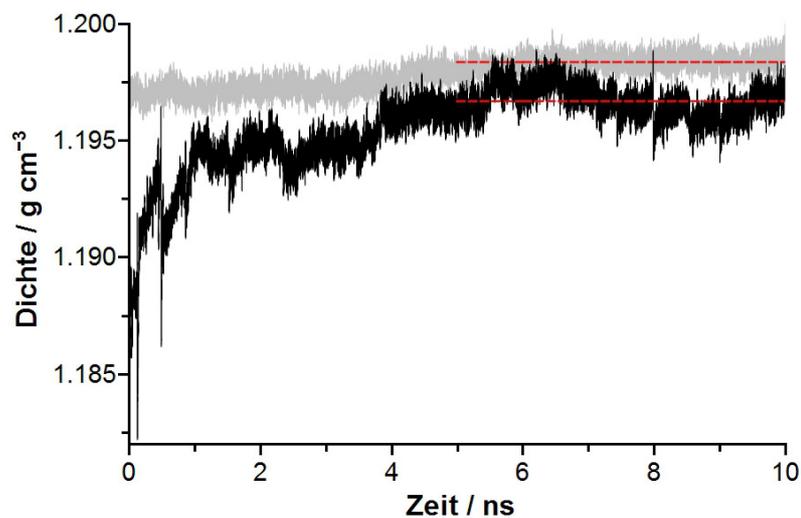


Abb. 128: Verlauf der Dichte für die Simulationszelle, die einen Würfel als Partikel enthält. Der graue Verlauf entspricht der unpolymerisierten und der schwarze Verlauf der polymerisierten Matrix.

Die weiteren Partikel – Kugel, Ellipsoid und Zylinder – zeigen sowohl in den Dichten als auch in der Schrumpfung ein ähnliches Verhalten. Betrachtet man die durchschnittliche Schrumpfung für die Simulationszellen mit Partikel im Vergleich zu den Schrumpfungen aus den experimentellen und den simulierten Ergebnissen der reinen organischen Polymermatrix (Abb. 129), liegen die Werte für die funktionalisierten Zellen im Bereich der Schrumpfung für reines Bis-GMA. Die Schrumpfungen der nicht funktionalisierten Zellen liegen sogar unterhalb des Reinstoffs. Es kann demnach in beiden Fällen ein verbessertes Schrumpfungsverhalten simuliert werden.

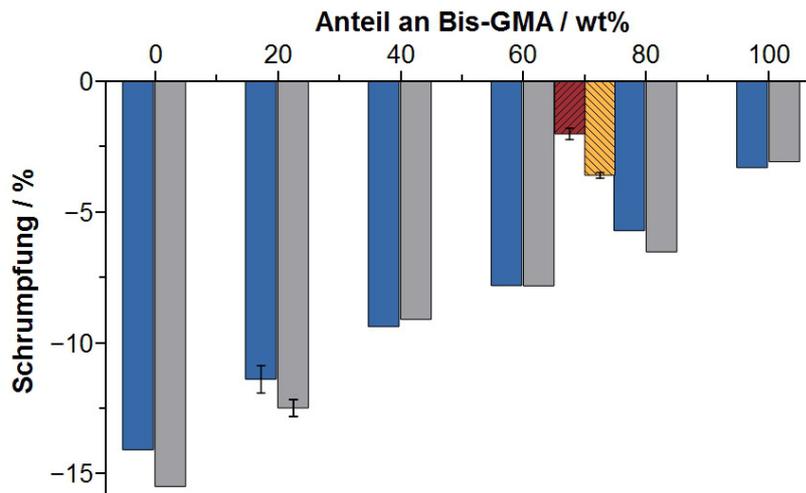


Abb. 129: Übersicht der durchschnittlichen Reduzierung der Schrumpfung durch die Verwendung von Nanofüllstoffen mit (gelb) und ohne (rot) Funktionalisierung. Die Schrumpfung ist deutlich geringer bei der Verwendung eines Nanofüllstoffes im Vergleich zu der Entwicklung des Schrumpfungsverhaltens im Experiment (blau) und im Modell (grau) der reinen organischen Matrix.

5.6.3 Mechanische Eigenschaften

Neben dem Einfluss auf die Schrumpfung lässt sich auch eine Einwirkung der Partikel auf die mechanische Widerstandsfähigkeit der Simulationszellen zeigen. Insbesondere die Anisotropie der Partikel könnte zu einer richtungsabhängigen Veränderung der Werte führen. Dies kann aufgrund der Vielzahl von verschiedenen Partikeln in Dentalkompositen nicht experimentell bestimmt werden, da durch die zufällige Anordnung der Füllstoffe keine klare Zuordnung mehr möglich ist. Vergleicht man in Abb. 130 exemplarisch die berechneten Spannungs-Dehnungs-Kurven der nicht funktionalisierten Röhre und Würfel miteinander, sieht man, dass die Unterschiede zwischen den Kurven gering sind.

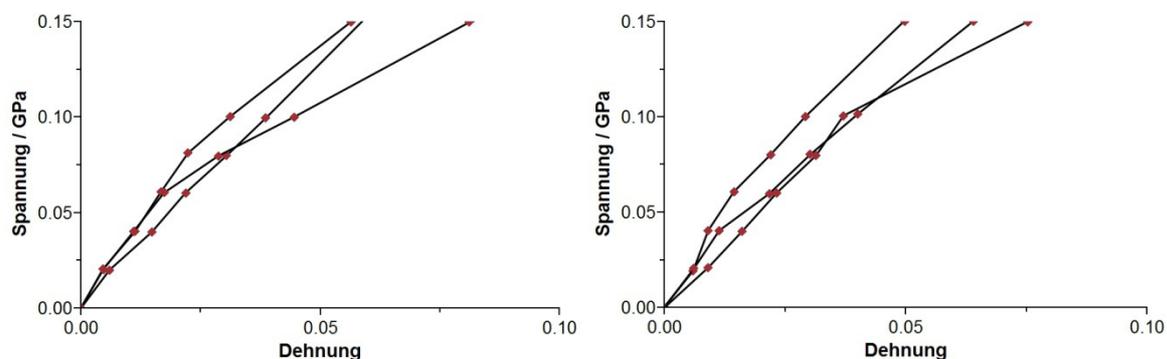


Abb. 130: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Verläufe bei Spannungsausübung aus den drei Raumrichtungen für den Würfel (links) und die Röhre (rechts). Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen dem isotropen und dem anisotropen Partikel erkennen.

Jede der drei Kurven repräsentiert dabei die Auswirkung der Spannung in eine der drei Raumrichtungen. Es kann somit anhand der Ergebnisse nicht auf Unterschiede zwischen isotropen und anisotropen Füllstoffen geschlossen werden, was sich auch in den experimentellen Ergebnissen zeigt.¹⁹² Eine weitere Einflussgröße auf die Spannungs-Dehnungs-Kurve ist die Funktionalisierung und eine dadurch mögliche Anbindung der Partikel ins Polymernetzwerk. Diese Anbindung zeigt allgemein in den experimentellen Werten eine Verbesserung des Elastizitätsmoduls.¹⁹² Wird zunächst in einer Übersicht der Spannungs-Dehnungs-Verlauf im linearen Teil in Abb. 131 betrachtet, lässt sich kein eindeutiger Unterschied zwischen den Elastizitätsmoduln der funktionalisierten und der nicht funktionalisierten Partikel erkennen. Der Wert schwankt im Bereich von 4 GPa mit einer Standardabweichung von $\pm 0,6$ GPa. Dieser Wert entspricht in guter Näherung dem Elastizitätsmodul der reinen organischen Matrix, der zwischen 3 und 4,4 GPa liegt. Demnach muss davon ausgegangen werden, dass bei diesem Verhältnis von Matrix und Partikel zunächst ausschließlich die Matrix die ausgeübte Spannung kompensiert und das Partikel keinen Einfluss hat. Dies zeigt sich auch bei einer weiteren Spannungsausübung, sodass auch hier alle Kurven in einem ähnlichen Bereich verlaufen. Ausgenommen werden muss der Verlauf des funktionalisierten Würfels, dessen Spannungs-Dehnungs-Kurve unterhalb der übrigen Kurven liegt. Betrachtet man den weiteren Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve, zeigt sich, dass alle Simulationszellen bei einer externen Spannung ihren Frakturpunkt erreichen, die größer als 0.4 GPa ist. Dabei liegt dieser für die funktionalisierten Zellen im Mittel bei 0,63 GPa und für die nicht funktionalisierten Zellen im Mittel bei 0,53 GPa.

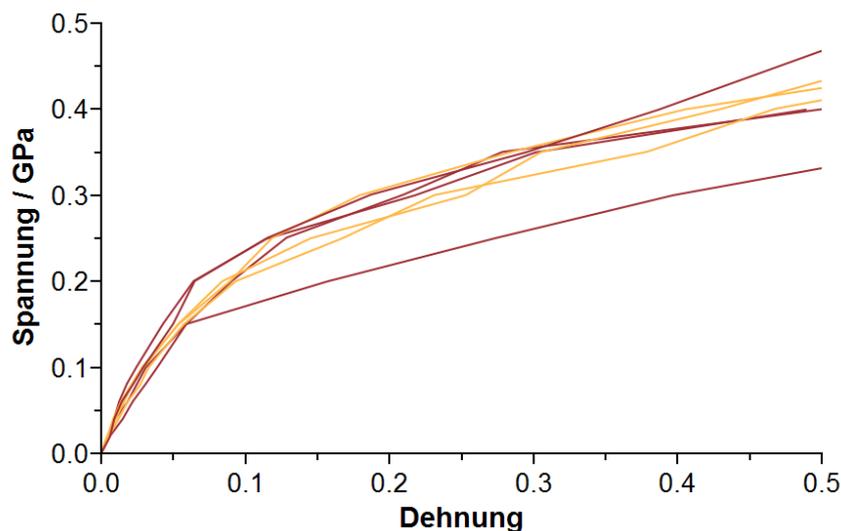


Abb. 131: Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve für die funktionalisierten (gelb) und die nicht funktionalisierten (rot) Partikel aus jeweils einer Raumrichtung. Mit Ausnahme des Verlaufs für den nicht funktionalisierten Würfel zeigen alle anderen Kurven einen ähnlichen Verlauf, sodass keine eindeutigen Unterscheidungen zwischen den funktionalisierten und den nicht funktionalisierten Partikeln hinsichtlich des Elastizitätsmoduls getroffen werden können.

Dieser Unterschied ergibt sich dadurch, dass die Partikel die Möglichkeit haben, die Kraft, die auf das Polymernetzwerk wirkt, durch die vielen Anbindungen gleichmäßig zu verteilen. Erkennbar ist dies in der Struktur während der letzten Moleküldynamikrechnung in dem Moment, in dem die Zelle zerstört wird. In Abb. 132 ist ein Frame für eine nicht funktionalisierte Kugel und den funktionalisierten Zylinder gezeigt. Die Zellen unterscheiden sich zum einen durch die extern angelegte Spannung, die bei dem Zylinder 0,1 GPa größer ist und zum anderen durch die gut erkennbaren Unterschiede der Polymermatrix in der direkten Umgebung des Partikels. Das Polymernetzwerk der Kugel reißt nicht entlang einer Achse des Partikels, sondern die Kugel wird förmlich aus dem Netzwerk herausgelöst. Dabei ist zu beachten, dass Bindungen innerhalb der Matrix die länger als 8 Å sind, eine sehr geringe rückstellende Kraft besitzen und keinen Einfluss mehr auf die Zelle haben (vgl. Abb. 92). Bei dem Zylinder zeigt sich ein Riss, der senkrecht entlang des Partikels verläuft. Insbesondere an der Partikeloberfläche ist eine höhere Dichte an *beads* der Polymermatrix erkennbar. In beiden Fällen zeigt sich jedoch zwischen den Partikeln eine verbesserte Stabilität der Matrix. Dies lässt darauf schließen, dass insgesamt verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zur reinen organischen Matrix zu erwarten sind.

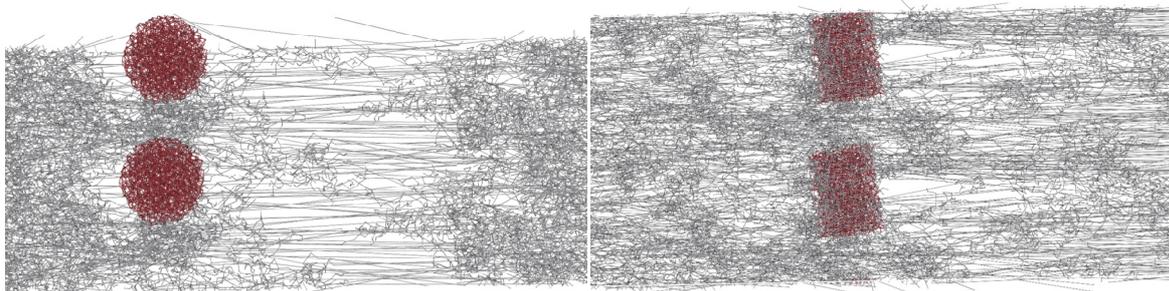


Abb. 132: Links: Nicht funktionalisierte Kugel am Frakturpunkt (0,6 GPa). Die Matrix ist um den Partikel herum zerstört und die Kugel somit aus dem Netzwerk herausgelöst; Rechts: Funktionalisierter Zylinder am Frakturpunkt (0,7 GPa). Die Matrix ist senkrecht am Partikel gerissen, jedoch weitestgehend intakt, sodass der Partikel nicht aus der Matrix gelöst wurde.

Um dies zu überprüfen, wurde eine mittlere Spannungs-Dehnungs-Kurve für alle Partikel gebildet. Diese kann direkt mit der Spannungs-Dehnungs-Kurve der reinen Polymermatrix, exemplarisch bestehend aus 80 wt% Bis-GMA und 20 wt% TEGDMA, verglichen werden (Abb. 133). Es bestätigt sich, dass der lineare Bereich, aus dem sich das Elastizitätsmodul berechnet, keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Kurven zeigt. Im Bereich der plastischen Verformung haben die Zellen mit Füllstoffen einen höheren Widerstand, sodass für die gleiche Dehnung eine größere Spannung aufgebracht werden muss. Der letzte Messpunkt vor der Zerstörung der Zellen ist bei beiden Kurven ungefähr gleich, was darauf zurückzuführen ist, dass letztendlich die

Polymerbindungen außerhalb der Partikeleinwirkung als erstes reißen. Dies wurde in Abb. 132 gezeigt und ist unabhängig von Form und Funktionalisierung. Um zu vergleichen, inwieweit sich die Widerstandsfähigkeit der Proben durch die Partikel erhöht, wurde das Integral unterhalb des Graphen berechnet. Dies entspricht der spezifischen Arbeit, die verrichtet werden muss, um die Probe zu zerstören. Es zeigt sich, dass 16% mehr Energie benötigt werden, um eine Zelle mit Partikel zu verformen. Dieser Energieunterschied tritt vor allem im Bereich der plastischen Verformung auf.

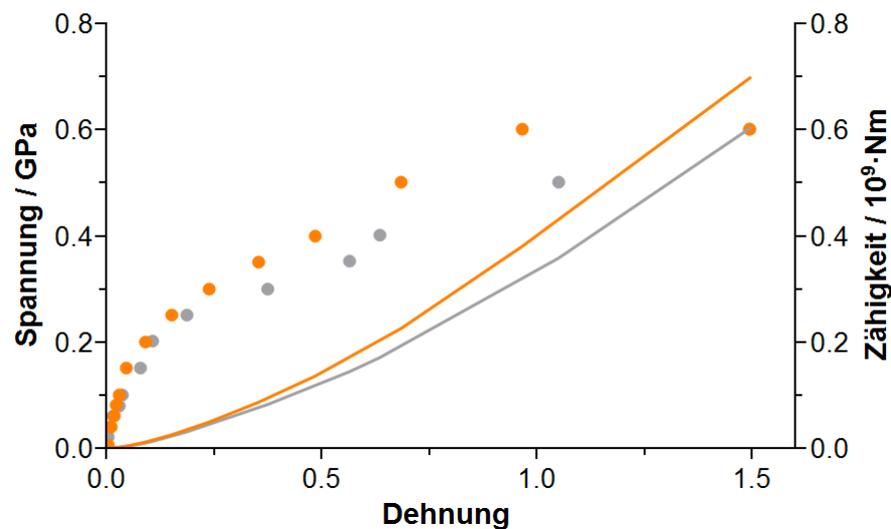


Abb. 133: Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verlaufs für die reine organische Matrix (graue Punkte) mit dem mittleren Spannungs-Dehnungs-Verlaufs für die Simulationszellen mit Partikel (orange Punkte) sowie den zugehörigen Integralen, die die Zähigkeit der Proben beschreiben. Es lässt sich eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit in den Proben mit Partikel (orange Kurve) im Vergleich zu der reinen organischen Matrix (graue Kurve) erkennen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von ersten Ansätzen, Methoden und Modellen für die Simulation von Eigenschaften dentaler Kompositmaterialien. Dafür wurden zwei verschiedene Systeme ausgewählt, die auf unterschiedliche Weise den Anforderungen der dentalen Restauration entsprechen. Zum einen wurde ein anorganisch-organisches Hybridpolymer vorgestellt, das aus einem anorganischen und einem organischen Netzwerk besteht; zum anderen wurde ein klassisches System aus Bis-GMA und TEGDMA untersucht, zu dem verschieden geformte Nanopartikel hinzugegeben wurden. Beide Systeme wurden dabei aus den Monomeren erstellt und die Generierung der einzelnen Syntheseprodukte wurde mit pseudoreaktiven Algorithmen modelliert. Diese Algorithmen wurden zunächst in atomistischen Systemen entwickelt und anschließend auf sogenannte *coarse grained*-Modelle übertragen.

Die Entwicklung dieser Algorithmen wurde am ORMOCER-System ORMOCAD durchgeführt. Als Kraftfeld wurde das für hybride Systeme gut parametrisierte COMPASS II-Kraftfeld ausgewählt.^{12,126,127} Dafür wurden zunächst grundlegende Bedingungen überprüft, unter denen die Simulationen ablaufen können. Zunächst wurden die Dichten für die drei Precursoren in Abhängigkeit von der Anzahl der Atome in einer Simulationszelle bestimmt. Hier konnte festgestellt werden, dass die simulierte Dichten mit steigender Anzahl an Atomen gegen die experimentellen Dichten konvergieren, wobei ab einer Anzahl von 1000 Atomen die Abweichung geringer als 1 % ist. Innerhalb einer Moleküldynamiksimulation über 5 ns treten zu Beginn deutliche Schwankungen auf, sodass die erste Hälfte einer Rechnung zur Equilibrierung der Systeme genutzt wird und lediglich aus dem zweiten Teil die Dichte der Modelle bestimmt wird. Basierend auf diesen grundlegenden Bedingungen konnten anschließend die pseudoreaktiven Algorithmen entwickelt werden.

Allgemein werden ORMOCERE in einem zweistufigen Sol-Gel-Prozess synthetisiert, der aus einer Kondensation und einer Polymerisation besteht. Als Erstes wurde der Kondensationsalgorithmus entwickelt. Da die Kondensation der ORMOCERE generell unter sauren oder basischen Reaktionsbedingungen ablaufen kann, müssen die experimentellen Synthesebedingungen in dem Algorithmus unterschieden werden. Dies wird über Reaktivitätsparameter erreicht, die individuell für jedes Siliciumzentrum erstellt werden. Zusätzlich werden sie unter anderem über die Sterik und die Länge des bereits gebildeten Kondensationsnetzwerkes beeinflusst, sodass die Strukturen der generierten Oligomere je nach Synthesebedingungen unterschieden werden können. Es wurden zwei unterschiedliche Größen von Zellen erstellt. Bei den kleineren Zellen mit 1222 Atomen zeigen die Strukturen aus beiden Reaktionsbedingungen ähnliche Dichten, jedoch deutliche Unterschiede in den Strukturen. Die Energien der basisch generierten Strukturen sind signifikant größer als die Energien der sauren Modelle. In beiden Fällen

wird die experimentelle Dichte um mehr als 1% übertroffen. Wird die Anzahl der Atome in einer Simulationszelle um 50% vergrößert, schließt der Mittelwert der Dichte der unter basischen Bedingungen kondensierten Modelle bei Einbezug der Standardabweichung die experimentelle Dichte mit ein. Der Mittelwert bei Modellen, die die sauren Reaktionsbedingungen repräsentieren, zeigt hingegen keine Veränderung in ihrem Wert. Zusätzlich verringert sich der Mittelwert der Energien für die basischen Modelle relativ zu denen der sauren Modelle, weshalb gefolgert werden kann, dass für noch größere Systeme der Unterschied in den beiden Modellen noch deutlicher werden würde.

Im zweiten Schritt der Synthese der ORMOCERE wird ein Polymernetzwerk aus den Acrylatgruppen gebildet. Durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe wird die photoinduzierte radikalische Polymerisationsreaktion angeregt, indem die Initiatoren gespalten werden und sich Radikale bilden.^{19,23-26} Um diese Reaktion zu simulieren, wurde ein Algorithmus erstellt, der zunächst als Initiierung eine beliebige Anzahl von Acrylatgruppen in Radikale umwandelt. Im Anschluss wird durch einen Algorithmus, der auf einer Abfolge kurzer Moleküldynamiksimulationen basiert, das Kettenwachstum der Reaktion bis zum experimentellen Polymerisationsumsatz beschrieben. Die Ergebnisse wurden hinsichtlich der Dichte, der Energie sowie dem Reaktionsabstand während der Polymerisation ausgewertet. Die Energien der Hybridpolymere lassen sich in zwei Bereiche einteilen, die sich um ungefähr 1000 kcal/mol unterscheiden. Die energetisch ungünstigen Polymere deuten auf fehlerhafte Polymerisationen hin, sodass in diesen Strukturen entweder eine Bindung durch einen aromatischen Ring gebildet oder eine Polymerkette über die periodischen Randbedingungen an dieselbe Oligomerstruktur gebunden wurde. Der Grund für die Bildung einer Bindung durch einen aromatischen Ring sind lange Reaktionsabstände zwischen dem definierten Radikal und dem Kohlenstoffatom der Acrylatdoppelbindung. Der hohe Bindungsabstand kann zusätzlich dazu führen, dass sich die Strukturen durch eine halbe Simulationszelle bilden und dadurch eine starke Variation der Dichte resultiert. Dies spiegelt sich in den Dichten der gebildeten Polymere wider, die die experimentellen Dichten deutlich übertreffen. Eine mögliche Verbesserung kann durch eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Radikalen und den Kohlenstoffatomen der Acrylatdoppelbindungen während der Moleküldynamiksimulation erreicht werden. Es muss angemerkt werden, dass das vorparametrisierte Kraftfeld in Materials Studio nicht verändert werden kann, weshalb diese Verbesserung im atomistischen Modell nicht möglich ist. Die Erkenntnisse konnten jedoch genutzt werden, um den Polymerisationsalgorithmus zur Simulation der *coarse grained*-Modelle, die im zweiten Teil dieser Arbeit genutzt wurden, entsprechend zu verbessern.

Die *coarse grained*-Modelle wurden eingesetzt, da die Füllstoffe in Kombination mit den Verhältnissen von Partikel und Matrix eine Zellgröße benötigen, die mit den vorhandenen Ressourcen nicht auf einem atomistischen Detailgrad dargestellt werden

konnten. Die Monomere Bis-GMA und TEGDMA wurden dafür jeweils in drei unterschiedliche *bead*-Typen und insgesamt in jeweils fünf *beads* eingeteilt. Die polymerisierbaren Gruppen der beiden Monomere wurden immer über den gleichen BT-1-*bead* dargestellt. Dadurch wurde die Symmetrie und die Linearität der Moleküle konsequent erhalten und gleiche Eigenschaften über denselben *bead* repräsentiert. Es muss beachtet werden, dass die individuelle Vereinfachung des Systems immer einer Kraftfeldgenerierung bedarf, da, anders als im atomistischen Fall, keine vorparametrisierten Kraftfeldtypen existieren. Dafür wurden zunächst atomistische Simulationen der Atomgruppen mit dem COMPASS II-Kraftfeld durchgeführt und entsprechende Parameter entwickelt, um das Verhalten im *coarse grained*-System nachzubilden. Das auf dem *force matching* basierende Kraftfeld zeigte jedoch erhebliche Abweichung zu atomistisch berechneten Werten und zu den experimentellen Ergebnissen in allen relevanten Bereichen. Ein Vergleich zwischen den experimentellen und atomistischen Ergebnissen zeigt zudem für das COMPASS II-Kraftfeld signifikante Abweichungen. Aus diesem Grund wurde auf einen Ansatz zurückgegriffen, der bereits in der Entwicklung und Anwendung des MARTINI-Kraftfeldes genutzt wurde. Dieses ist ein allgemein parametrisiertes Kraftfeld, das anhand experimenteller Werte *bead*-Typen definiert, die ähnliche Eigenschaften aufweisen. Um die Simulation der *beads* in TEGDMA und Bis-GMA zu verbessern, wurden Kraftfeldtypen für Moleküle angepasst, die einen ähnlichen Aufbau und gleiche chemische Eigenschaften besitzen. Zusätzlich wurden die Winkelpotentiale der beiden Monomere anhand ihrer mechanischen Eigenschaften und die Bindungspotentiale anhand der RDF optimiert. Da für die weitere Simulation der mechanischen Eigenschaften die Bindung zwischen den BT-1 *beads*, die während der Polymerisation gebildet wird, von besonderer Wichtigkeit ist, wurde diese mittels eines MORSE-Potentials dargestellt. Dadurch ergibt sich bei der Berechnung der Spannungs-Dehnungs-Kurve ein für Polymere typisches Verhalten inklusive eines Frakturpunktes. Um das optimierte Kraftfeld zu validieren, wurden die Dichten von fünf Proben mit steigendem Anteil an Bis-GMA berechnet und mit experimentellen Werten verglichen. Dabei zeigte sich eine bessere Übereinstimmung zwischen den Werten im Vergleich zu den atomistischen Berechnungen mit dem COMPASS II-Kraftfeld.

Im Anschluss an die Kraftfeldentwicklung wurde der Polymerisationsalgorithmus für die *coarse grained*-Systeme optimiert. Dafür wurde zwischen dem Radikal und potentiellen Reaktionspartnern eine attraktive Wechselwirkung eingefügt. Diese soll zum einen die benötigte Rechenzeit der Polymerisation verringern und zum anderen eine dynamische Änderung der Struktur bewirken. Es soll somit verhindert werden, dass es durch extreme Bindungsabstände während der Polymerisation zu unrealistischen Bindungen kommt. Die Ergebnisse der Simulationen zeigen, dass die benötigte Rechenzeit der sogenannten progressiven Polymerisation um 80% verringert wurde und die durchschnittlichen Abstände der Bindungen 1 Å geringer sind als in der dynamischen Polymerisation. Die

mit der Polymerisation erstellten Strukturen wurden auf ihre Schrumpfung untersucht. Dabei zeigte sich, dass insbesondere die Zellen mit einem hohen Anteil an Bis-GMA sehr gut dargestellt wurden. Für Simulationszellen mit reinem TEGDMA ergeben sich Abweichungen, die jedoch geringer sind als die mit dem COMPASS II-Kraftfeld berechneten Werte.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die Füllstoffe der Dentalkomposite eingebaut. Die Kraftfeldparameter wurden dabei anhand von atomistischen Berechnungen einer Cristobalit- bzw. Hexacelsianstruktur bestimmt.

Es wurden insgesamt fünf verschieden geformte Partikel generiert, die einer Kugel, einem Würfel, einem Ellipsoid, einem Zylinder sowie einer Röhre entsprechen. Während die ersten vier eine amorphe Silicastruktur haben, ist die Röhre innen hohl mit einer Wandstärke von 1,2 nm. Hier kann die organische Matrix in das Partikel diffundieren. Das zeigt sich zunächst auch in den simulierten Dichten der unpolymersierten Matrix. Die Dichte ist hier deutlich geringer im Vergleich zu den anderen Partikeln und auch unterhalb des theoretisch ermittelten Wertes. Es lässt sich daraus schließen, dass die Dichte im Inneren der Röhre auf Grund der Wechselwirkungen zwischen der hydrophoben Matrix und dem hydrophilen Partikel zu einem größeren Abstand der Moleküle führt, verglichen mit den Abständen der Moleküle innerhalb der Matrix. Bei den weiteren vier Partikeln kommt es darüber hinaus zu konstruktiven Schwingungsanregungen der Partikel. Durch die hohen Kraftkonstanten der Bindungen zwischen den beads der Partikel können diese ihre Schwingungen synchronisieren und haben durch ihre Größe einen starken Einfluss auf die gesamte Zellen. Dadurch kommt es während der Simulation zu einem Schwingen der gesamten Zellen. Dies ist sowohl in der Dichte als auch in der Temperatur der Moleküldynamiksimulationen gut erkennbar. Um diesem Phänomen entgegenzuwirken, wurden zwei Methoden untersucht. Zunächst konnte die Einstellung des NOSÉ-HOOVER-Thermostaten so verändert werden, dass durch eine stärkere Temperaturregulierung die Schwingungen unterbunden werden konnten. Eine weitere Möglichkeit stellte die Einführung von Funktionalisierungen an der Partikeloberfläche dar. Diese ermöglichte eine bessere Wechselwirkung zwischen der hydrophilen Oberfläche der Partikel und der hydrophoben Matrix. Durch die Funktionalisierung der Partikel kam es zusätzlich zu einem Anstieg der Dichte. Dies trifft auch insbesondere bei der Röhre zu, die durch die Funktionalisierung besonders beeinflusst wurde. Abschließend wurden die mechanischen Eigenschaften der Zellen mit Partikel untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine genauere Betrachtung der Elastizitätsmoduln unter Berücksichtigung der Partikelform keine signifikanten Unterschiede ergab, da durch den geringen Füllstoffanteil ausschließlich das Polymer Einfluss auf diese Größe hat. Jedoch konnte berechnet werden, dass durch die Einbindungen der Partikel in das Polymernetzwerk im Mittel eine 0,1 GPa höhere Krafteinwirkung nötig war, um die Zelle über den Frakturpunkt hinaus zu strecken. Im

Vergleich zu den Simulationszellen ohne Füllstoff konnte zusätzlich eine durchschnittlich 16% höhere Zähigkeit für Zellen mit Partikeln berechnet werden.

Die logische Fortsetzung der hier vorgestellten Berechnungen ist eine Variation der Verhältnisse zwischen Polymermatrix und Füllstoff. Dadurch würde sich beispielsweise die Möglichkeit bieten, zwei anisotrope Partikel in einer Simulationszelle zu kombinieren und so die in der Literatur^{18,82,86} beschriebenen Vorteile hinsichtlich der Rissbildung zu überprüfen. Da in den Ergebnissen dieser Arbeit bereits ein positiver Effekt auf die direkt umgebende Matrix beobachtet werden konnte, könnte so eine deutliche Veränderung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden.

Die Grenzen der gezeigten Strategien sind durch die Vereinfachung in der Darstellung der Moleküle gegeben. Durch die Verwendung von beads ist es nicht möglich Eigenschaften darzustellen, die durch einzelne Atome verursacht werden. Zusätzlich sind die Reaktionen nur vereinfacht dargestellt und ignorieren alle geometrischen Parameter, wie die Lagebeziehung zueinander und Schwingungsrichtung der einzelnen beads. Der Algorithmus sieht zwar eine Strategie vor, die den Abstand zwischen den Reaktionspartnern möglichst gering hält und gleichzeitig geringe Spannung in der Zelle verursacht, jedoch können auf Grund der geringen Reaktionszeit im Bereich von Nanosekunden unrealistische Reaktionsschritte nicht immer vermieden werden. Dies ist ein Kompromiss der getroffen werden muss, um möglichst große Simulationszellen innerhalb eines akzeptablen Zeitraums rechnen zu können. Allerdings bieten die Algorithmen die Möglichkeit beliebig große Zellen zu berechnen und hierbei die Anzahl an Radikalen anzupassen, sodass es möglich ist in einem Dynamikschritt mehrere Bindungen gleichzeitig zu bilden. Die Rechenzeit wird somit nicht durch die Anzahl der Radikale beeinflusst, weshalb sich die notwendige Rechenzeit ausschließlich durch die Größe der Zellen ergibt, jedoch nicht durch die hier vorgestellten Methoden.

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit neue Strategien zur Simulation der Bildung von Zahnkompositen gezeigt werden. Diese bieten die Möglichkeit sowohl die zweistufige Synthese von Hybridmaterialien, wie den ORMOCER-Systemen, als auch klassische Dentalkomposite zu simulieren. In Kombination mit den in der Literatur vorhandenen Strategien zur automatischen Entwicklung von Kraftfeldern können alle bekannten Kompositensysteme automatisch simuliert und anschließend analysiert werden. Aufbauend auf diesen Arbeiten können somit weitere Systeme mit gezielten Veränderungen untersucht werden und so Materialien erarbeitet werden, die den Anforderungen der dentalen Restauration besser entsprechen.

7 Literatur

- [1] A. R. Jordan und W. Micheelis, *Dtsch. Ärzteverlag*, **2016**, 5, 1–44.
- [2] R. H. Selwitz, A. I. Ismail und N. B. Pitts, *Lancet*, **2007**, 369, 51–59.
- [3] G. Kickelbick, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications.*, 1. Aufl. Weinheim: John Wiley & Sons Ltd., **2007**.
- [4] K. Haas, S. Amberg-Schwab und K. Rose, *Thin Solid Films*, **1999**, 351, 198–203.
- [5] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall und L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 2, 696–753.
- [6] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich und M. Popall, *Opt. Lett.*, **2003**, 28, 5, 301–303.
- [7] T. Stichel, B. Hecht, R. Houbertz und G. Sextl, *J. Laser Micro Nanoeng.*, **2010**, 5, 3, 209–212.
- [8] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Müller-Fiedler und O. Rösch, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2001**, 20, 2, 181–186.
- [9] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich und M. Popall, *Opt. Lett.*, **2003**, 28, 5, 301.
- [10] W. S. Kim, R. Houbertz, T. H. Lee und B. S. Bae, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2004**, 42, 10, 1979–1986.
- [11] F. Burmeister, S. Steenhusen, R. Houbertz, U. D. Zeitner, S. Nolte und A. Tünnermann, *J. Laser Appl.*, **2012**, 24, 4, 42014.
- [12] S. Fessel, A. M. Schneider, S. Steenhusen, R. Houbertz und P. Behrens, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2012**, 63, 3, 356–365.
- [13] 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 und A. Ostendorf, Hrsg. Berlin/Boston: Walter de Gruyter Inc., **2015**, 239–266.
- [14] R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, L. Fröhlich und W. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 7, 1105–1107.
- [15] W.-S. Kim, K.-S. Kim, Y.-J. Eo, K. B. Yoon und B.-S. Bae, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 465–469.
- [16] J. L. Ferracane, *Dent. Mater.*, **2005**, 21, 1, 36–42.
- [17] J. W. Nicholson, *The Chemistry of Medical and Dental Materials*. Cambridge: The Royal Society Of Chemistry, **2002**.
- [18] M. Tian, Y. Gao, Y. Liu, Y. Liao, N. Hedin und H. Fong, *Dent. Mater.*, **2008**, 24, 2, 235–243.
- [19] R. G. Craig, J. M. Powers und J. C. Wataha, *Zahnärztliche Werkstoffe*. München:

- Elsevier, **2006**.
- [20] R. Loos, drloos.de/kompositfuellung.html, [Zugriff am **01.05.2017**].
- [21] N. Moszner und U. Salz, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 4, 535–576.
- [22] K. D. Jandt und B. W. Sigusch, *Dent. Mater.*, **2009**, 25, 8, 1001–1006.
- [23] M. H. Chen, *J. Dent. Res.*, **2010**, 89, 6, 549–560.
- [24] I. M. Barszczewska-Rybarek, *Dent. Mater.*, **2009**, 25, 9, 1082–1089.
- [25] N. Ilie, K. H. Kunzelmann und R. Hickel, *Dtsch. Zahnärztl. Z.*, **2005**, 60, 6, 321–334.
- [26] A. Faltermeier, in *Medizintechnik-Life Science Engineering*, E. Wintermantel und S. W. Ha, Hrsg. Berlin/Heidelberg: Springer, **2008**, 1467–1489.
- [27] S. Klapdohr und N. Moszner, *Monatshefte für Chemie*, **2004**, 136, 1, 21–45.
- [28] M. M. Karabela und I. D. Sideridou, *Dent. Mater.*, **2011**, 27, 8, 825–835.
- [29] R. Marxkors und H. Meiners, *Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde*. München/Wien: Carl Hanser Verlag, **1993**.
- [30] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 7. Aufl. Upper Saddle River: Pearson Education International, **2013**.
- [31] H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 38, 7338–7364.
- [32] K. M. Lehmann, E. Hellwig und H.-J. Wenz, *Zahnärztliche Propädeutik: Einführung in die Zahnheilkunde*, 11. Aufl. Köln: Deutscher Zahnärzte Verlag, **2009**.
- [33] S. Sowmya, J. D. Bumgardener, K. P. Chennazhi, S. V. Nair und R. Jayakumar, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38, 10–11, 1748–1772.
- [34] H. Meyer-Lückel, S. Paris und K. R. Ekstrand, *Karies: Wissenschaft und Klinische Praxis*, 1. Aufl. Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **2012**.
- [35] J.-F. Roulet und S. Zimmer, *Prophylaxe und Präventivzahnmedizin*, 1. Aufl. Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **2003**.
- [36] dental-tribune.com/articles/news/americas/31368#_new_low-cost_imaging_device_could_facilitate_early_detection_of_dental_caries.html, [Zugriff am **24.02.2017**].
- [37] J. Fisher und M. Glick, *JADA*, **2012**, 143, 6, 546–551.
- [38] T. Weber, *Zahnmedizin*, 5. Aufl. Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **2017**.
- [39] K.-H. Haas und H. Wolter, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, 4, 6, 571–580.
- [40] K.-H. Haas und K. Rose, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2003**, 5, 1, 47–52.
- [41] K. H. Haas, *Adv. Eng. Mater.*, **2000**, 2, 9, 571–582.
- [42] U. Schubert und N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 3. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.

- [43] R. Buestrich und C. Roscher, Deutsches Patent- und Markenamt, 1–16, **2001**.
- [44] F. Kahlenberg, „Structure-Property Correlations in Fluoroaryl Functionalized Inorganic-Organic Hybrid Polymers for Telecom Applications“, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2004**.
- [45] T. Stichel, B. Hecht, R. Houbertz und G. SEXTL, *J. Laser Micro/Nanoengineering*, **2010**, 5, 3, 209–212.
- [46] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.*, **1931**, 9, 273–294.
- [47] M. Popall, M. Andrei, J. Kappel, J. Kron, K. Olma und B. Olsowski, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 10–11, 1155–1161.
- [48] T. L. Metroke, R. L. Parkhill und E. T. Knobbe, *Prog. Org. Coatings*, **2001**, 41, 233–238.
- [49] J. Lange und Y. Wyser, *Packag. Technol. Sci.*, **2003**, 16, 4, 149–158.
- [50] J. Wen und G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 8, 1667–1681.
- [51] G. Schottner, K. Rose und U. Posset, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, 27, 1, 71–79.
- [52] G. Schottner, J. Kron und A. Deichmann, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 13, 183–187.
- [53] S. Amberg-Schwab, M. Hoffmann, H. Badera und M. Gessler, *J Sol-Gel Sci Technol*, **1998**, 1/2, 141–146.
- [54] K.-H. Haas, S. Amberg-Schwab und K. Rose, *Thin Solid Films*, **1999**, 351, 1–2, 198–203.
- [55] R. Kasemann und H. Schmidt, *New J. Chem.*, **1994**, 18, 1117–1123.
- [56] J. El-Murr, D. Ruel und A. J. St-Georges, *J. Can. Dent. Assoc.*, **2011**, 77, b59, 1–6.
- [57] N. Moszner, A. Gianasmidis, S. Klapdohr, U. K. Fischer und V. Rheinberger, *Dent. Mater.*, **2008**, 24, 6, 851–856.
- [58] J. Leprince, W. M. Palin, T. Mullier, J. Devaux, J. Vreven und G. Leloup, *J. Oral Rehabil.*, **2010**, 37, 5, 364–76.
- [59] A. Bacchi, V. Feitosa, A. Q. da Silva Fonseca, L. A. Cavalcante, N. Silikas und L. J. Schneider, *J. Conserv. Dent.*, **2015**, 18, 5, 384–388.
- [60] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter und A. Bräuer, *Thin Solid Films*, **2003**, 442, 1–2, 194–200.
- [61] S. Obi, „Replicated Optical microstructure in Hybrid polymers: Process technology and applications“, Dissertation, University of Neuchâtel, **2006**.
- [62] A. Peutzfeldt, *Eur. J. Oral Sci.*, **1997**, 105, 2, 97–116.
- [63] R. L. Bowen, *Am. Chem. Soc.*, **1955**, 35, 3, 360–369.
- [64] M.-H. Chen, *J. Dent. Res.*, **2010**, 89, 6, 549–560.
- [65] Y. J. Wong, *J. Am. Dent. Assoc.*, **2016**, 147, 11, 905–906.

- [66] R. Harhammer, *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforsch. - Gesundheitsschutz*, **2001**, 44, 2, 149–154.
- [67] A. U. J. Yap, H. K. Lee und R. Sabapathy, *Dent. Mater.*, **2000**, 16, 3, 172–179.
- [68] J. P. Santerre, L. Shajii und H. Tsang, *J. Dent. Res.*, **1999**, 78, 8, 1459–1468.
- [69] M. Jurczyk, *Bionanomaterials for Dental Applications*, 1. Aufl. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., **2012**.
- [70] allon4centrecroatia.co.uk/service/conservation-dentistry/, [Zugriff am **27.03.2017**].
- [71] R. Hickel, W. Dasch, R. Janda, M. Tyas und K. Anusavice, *Int. Dent. J.*, **1998**, 48, 1, 3–16.
- [72] L. Lovell, S. Newman und C. Bowman, *J. Dent. Res.*, **1999**, 78, 8, 1469–1476.
- [73] K. S. Anseth, L. M. Kline, T. A. Walker, K. J. Anderson und C. N. Bowman, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7, 2491–2499.
- [74] I. Sideridou, V. Tserki und G. Papanastasiou, *Biomaterials*, **2002**, 23, 8, 1819–1829.
- [75] J. L. Ferracane und E. H. Greener, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1986**, 20, 1, 121–131.
- [76] M. Dewaele, D. Truffier-Boutry, J. Devaux und G. Leloup, *Dent. Mater.*, **2006**, 22, 4, 359–365.
- [77] E. Asmussen und A. Peutzfeldt, *Dent. Mater.*, **1998**, 14, 1, 51–56.
- [78] N. A. Chowdhury, K. Wakasa, R. Priyawan und M. Yamaki, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **1997**, 8, 3, 149–155.
- [79] N. A. Chowdhury, K. Wakasa, R. Priyawan und M. Yamaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1996**, 15, 1912–1915.
- [80] M. L. Berlanga Duarte, L. A. Reyna Medina, P. T. Reyes, S. E. González Pérez und A. M. Herrera González, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 44591, 1–8.
- [81] Y. M. Pupo, C. F. de Freitas Bernardo, F. F. de Freitas A. de Souza, M. D. Michél, C. N. de Moraes Riberio, S. Germano und D. F. Maluf, *Hindawi Publ. Corp.*, **2017**, 2017, 1–7.
- [82] L. Zhang, Y. Gao, Q. Chen, M. Tian und H. Fong, *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 9, 2521–2524.
- [83] D. J. Callaghan, A. Vaziri und H. Nayeb-Hashemi, *Dent. Mater.*, **2006**, 22, 1, 84–93.
- [84] W. R. Krause, S. H. Park und R. A. Straup, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1989**, 23, 10, 1195–1211.
- [85] K. F. Leinfelder, S. C. Bayne und E. J. Swift, *J. Esthet Dent*, **1999**, 11, 5, 234–249.
- [86] V. Ravindranath, M. Gosz, E. De Santiago, J. L. Drummond und S. Mostovoy, *J. Biomed. Mater. Res. Part B, Appl. Biomater.*, **2007**, 83, 2, 340–344.
- [87] R. P. F. Schins, *Inhal. Toxicol.*, **2002**, 14, 1, 57–78.

- [88] M. Perderiset, L. Saint Etienne, J. Bignon und M. C. Jaurand, *Toxicol. Lett.*, **1989**, 47, 3, 303–309.
- [89] R. Bégin, S. Massé, M. Rola-Pleszczynski, M. Geoffroy, M. Martel, Y. Desmarais und P. Sébastien, *Environ. Res.*, **1987**, 42, 2, 328–339.
- [90] M. M. Karabela und I. D. Sideridou, *Dent. Mater.*, **2008**, 24, 12, 1631–1639.
- [91] K. S. Wilson, A. J. Allen, N. R. Washburn und J. M. Antonucci, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **2006**, 81A,1, 113–123.
- [92] I. D. Sideridou und M. M. Karabela, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 110, 507–516.
- [93] Y. S. Chung, M. Y. Jeon und C. K. Kim, *Macromol. Res.*, **2009**, 17, 1, 37–43.
- [94] N. M. Mohsen und R. G. Craig, *J. Oral Rehabil.*, **1995**, 22, 3, 183–189.
- [95] K. S. Chan, Y. D. Lee, D. P. Nicoletta, B. R. Furman, S. Wellinghoff und R. Rawls, *Eng. Fract. Mech.*, **2007**, 74, 12, 1857–1871.
- [96] D. N. Mangos, T. Nakanishi und D. A. Lewis, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2014**, 15, 1, 15002.
- [97] B. Radhakrishnan, R. Ranjan und W. J. Brittain, *Soft Matter*, **2006**, 2, 5, 386–396.
- [98] H. Lüthy, C. P. Marinello und W. Höland, *Medizintechnik Life Sci. Eng.*, **2008**, 1455–1466.
- [99] J. G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis, J. Devaux und G. Leloup, *Dent. Mater.*, **2013**, 29, 2, 139–156.
- [100] J. W. Stansbury, *Dent. Mater.*, **2013**, 28, 1, 13–22.
- [101] J. L. Drummond, *J. Dent. Res.*, **2008**, 87, 8, 710–719.
- [102] N. T. Timpe, „Antibakterielle Konzepte und Einsatz mesoporöser Nanofüllstoffe für dentale Komposite“, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **2015**.
- [103] F. Gonçalves, C. L. N. Azevedo, J. L. Ferracane und R. R. Braga, *Dent. Mater.*, **2011**, 27, 6, 520–526.
- [104] F. Gonçalves, Y. Kawano, C. Pfeifer, J. W. Stansbury und R. R. Braga, *Eur. J. Oral Sci.*, **2009**, 117, 4, 442–446.
- [105] K. S. Anseth, S. M. Newman und C. N. Bowman, *Adv. Polym. Sci.*, **1995**, 122, 177–217.
- [106] J. L. Ferracane, *Dent. Mater.*, **1985**, 1, 1, 11–14.
- [107] J. Li, H. Li, A. S. L. Fok und D. C. Watts, *Dent. Mater.*, **2009**, 25, 7, 829–836.
- [108] A. Peutzfeldt und E. Asmussen, *J Dent Res*, **2005**, 84, 7, 659–662.
- [109] J. L. Ferracane, *Dent. Mater.*, **2006**, 22, 3, 211–222.
- [110] J. Ferrance, *J Oral Rehabil*, **1994**, 4, 441–452.
- [111] C. Lavigueur und X. X. Zhu, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 59–63.

- [112] M. Cadenaro, B. Codan, C. O. Navarra, G. Marchesi, G. Turco, R. Di Lenarda und L. Breschi, *Eur. J. Oral Sci.*, **2011**, 119, 3, 241–245.
- [113] N. B. Cramer, J. W. Stansbury und C. N. Bowman, *J. Dent. Res.*, **2011**, 90, 4, 402–416.
- [114] G. Q. de Melo Monteiro und M. A. J. R. Montes, *Mater. Res.*, **2010**, 13, 1, 51–55.
- [115] D. C. Giancoli, *Physik Lehr- und Übungsbuch*, 3. Aufl. München: Pearson Studium, **2010**.
- [116] J. Xu, Y. Ren und J. Li, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **2013**, 31, 7, 779–787.
- [117] T. S. Asche, M. Duderstaedt, A. M. Schneider und P. Behrens, in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Springer International Publishing, **2016**, 1–34.
- [118] A. R. Leach, *Molecular Modelling: principles and applications*, 2. Aufl. Edinburgh: Pearson Education Limited, **2001**.
- [119] H. A. Karimi-Varzaneh und F. Müller-Plathe, in *Multiscale Molecular Methods in Applied Chemistry*, 1. Aufl., B. Kirchner und J. Vrabec, Hrsg. Berlin/Heidelberg: Springer, **2012**, 295–322.
- [120] B. J. Alder und T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, 1208–1209.
- [121] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola und J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 8, 3684–3690.
- [122] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **1967**, 159, 1, 98–103.
- [123] W. C. Swope, H. C. Berens, H. C. Andersen und K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 76, 1, 637–649.
- [124] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, **1987**.
- [125] H. Sun und D. Rigby, *Spectrochim. Acta, Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **1997**, 53, 8, 1301–1323.
- [126] 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 und A. Ostendorf, Hrsg. Berlin/Boston: Walter de Gruyter Inc., **2015**, 239–266.
- [127] T. S. Asche, P. Behrens und A. M. Schneider, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2016**, 81, 195–204.
- [128] C. Wu und W. Xu, *Polymer (Guildf)*, **2006**, 47, 16, 6004–6009.
- [129] C. Jang, T. E. Lacy, S. R. Gwaltney, H. Toghiani und C. U. Pittman, *Macromolecules*, **2012**, 45, 11, 4876–4885.
- [130] A. Shokuhfar und B. Arab, *J. Mol. Model.*, **2013**, 19, 9, 3719–3731.
- [131] D. Xin und Q. Han, *Mol. Simul.*, **2015**, 41, 13, 1081–1085.

- [132] Z. Wang, Q. Lv, S. Chen, C. Li, S. Sun und S. Hu, *Mol. Simul.*, **2015**, 41, 18, 1515–1527.
- [133] R. K. Bharadwaj, *Polymer (Guildf.)*, **2000**, 41, 19, 7209–7221.
- [134] S. Bizet, J. Galy und J.-F. Gérard, *Polymer (Guildf.)*, **2006**, 47, 24, 8219–8227.
- [135] X. Song, Y. Sun, X. Wu und F. Zeng, *Comput. Mater. Sci.*, **2011**, 50, 12, 3282–3289.
- [136] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **1929**, 34, 57–64.
- [137] A. K. Rappé und W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 8, 3358–3363.
- [138] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2. Aufl. Chichester/West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., **2004**.
- [139] W. H. Swann, *FEBS Lett.*, **1969**, 2, 39–55.
- [140] O. Ermer, in *Bonding Forces: Structure and Bonding*, 1. Aufl., O. Ermer, A. Gavezzotti, M. Simonetta und K. D. Warren, Hrsg. Berlin/Heidelberg: Springer, **1976**, 161–211.
- [141] R. Fletcher und C. M. Reeves, *Comput. J.*, **1964**, 7, 2, 149–154.
- [142] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*. Stuttgart: B. G. Teubner, **1991**.
- [143] A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant und W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 41, 9396–9409.
- [144] A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu und W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 19, 3803–3811.
- [145] J. D. Deetz und R. Faller, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118, 37, 10966–10978.
- [146] J. D. Deetz und R. Faller, *J. Non. Cryst. Solids*, **2015**, 429, 183–189.
- [147] J. D. Deetz und R. Faller, *Soft Matter*, **2015**.
- [148] J. M. Rimsza, L. Deng und J. Du, *J. Non. Cryst. Solids*, **2016**, 431, 103–111.
- [149] D. A. Newsome, D. Sengupta, H. Foroutan, M. F. Russo und A. C. T. van Duin, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 30, 16111–16121.
- [150] C. F. Lopez, P. B. Moore, J. C. Shelley, M. Y. Shelley und M. L. Klein, *Comput. Phys. Commun.*, **2002**, 147, 1–6.
- [151] L. Yang, C. Tan, M.-J. Hsieh, J. Wang, Y. Duan, P. Cieplak, J. Caldwell, P. A. Kollman und R. Luo, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 13166–13176.
- [152] H. A. Karimi-Varzaneh, F. Müller-Plathe, S. Balasubramanian und P. Carbone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 18, 4714–4724.
- [153] J. N. A. Canongia Lopes und A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 3330–3335.
- [154] B. L. Bhargava, R. Devane, M. L. Klein und S. Balasubramanian, *Soft Matter*, **2007**, 3, 11, 1395–1400.

- [155] S. M. Urahata und M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 4, 1855–1863.
- [156] S. J. Marrink, H. J. Risselada, S. Yefimov, D. P. Tieleman und A. H. de Vries, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 7812–7824.
- [157] L. Khounlavong, V. Pryamitsyn und V. Ganesan, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 133, 14, 1–11.
- [158] F. Müller-Plathe, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 9, 754–769.
- [159] S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 6, 4290–4295.
- [160] G. Tóth, *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19, 335222–335234.
- [161] A. P. Lyubartsev und A. Laaksonen, *Phys. Rev. E*, **1995**, 52, 4, 3730–3737.
- [162] T. Murtola, E. Falck, M. Patra, M. Karttunen und I. Vattulainen, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 18, 9156–9165.
- [163] B. Hess, C. Holm und N. van der Vegt, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, 14, 147801-1–4.
- [164] V. Agrawal, G. Arya und J. Oswald, *Macromolecules*, **2014**, 47, 10, 3378–3389.
- [165] P. Liu und G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 45106-1–6.
- [166] J. Zhou, I. F. Thorpe, S. Izvekov und G. A. Voth, *Biophys. J.*, **2007**, 92, 4289–4303.
- [167] S. Izvekov und G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 14, 6573–6586.
- [168] S. Izvekov und G. A. Voth, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 3, 637–648.
- [169] S. Izvekov und G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 15, 151101–151105.
- [170] S. Izvekov und G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 13, 134105–134118.
- [171] Y. Wang, S. Izvekov, T. Yan und G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 3, 3564–3575.
- [172] Y. Wang und G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 35, 12192–12193.
- [173] S. Izvekov, A. Violi und G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 36, 17019–17024.
- [174] Q. Shi, S. Izvekov und G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 31, 15045–15048.
- [175] S. J. Marrink, A. H. de Vries und A. E. Mark, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2, 750–760.
- [176] H. A. Karimi Varzaneh, „Multiscale Simulation Methods for Polymers“, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- [177] K. Stierstadt, *Thermodynamik: Von der Mikrophysik zur Makrophysik*, 1. Aufl. Berlin/Heidelberg: Springer, **2010**.
- [178] P. H. Hünenberger, *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 173, 105–147.
- [179] L. V. Woodcock, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, 10, 3, 257–261.
- [180] D. J. Evans, *Mol. Phys.*, **1979**, 37, 6, 1745–1754.

-
- [181] S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **1991**, 103, 1–46.
- [182] S. Brandt und H. D. Dahmen, *Mechanik: eine Einführung in Experiment und Theorie*. Berlin/Heidelberg: Springer, **1996**.
- [183] I. Souza und J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, **1997**, 55, 14, 8733–8742.
- [184] BIOVIA, *Amorphous Cell Guide. Materials Studio 2017*. San Diego: Dassault Systèmes, **2017**.
- [185] K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, **1986**.
- [186] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 6, 1087–1092.
- [187] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, 1, 511–519.
- [188] S. Nosé, *Mol. Phys.*, **2002**, 100, 1, 191–198.
- [189] J. Hedderich und L. Sachs, *Angewandte Statistik. Methodensammlung mit R.*, 15. Aufl. Berlin/Heidelberg: Springer, **2015**.
- [190] N. Emami und K. Söderholm, *Open Dent. J.*, **2009**, 3, 202–207.
- [191] R. T. Downs und D. C. Palmer, *Am. Mineral.*, **1994**, 79, 9–14.
- [192] N. Timpe, H. Fullriede, L. Borchers, M. Stiesch, P. Behrens und H. Menzel, *BioNanoMat*, **2014**, 15, 3–4, 89–99.

8 Anhang

8.1 ^{29}Si -NMR

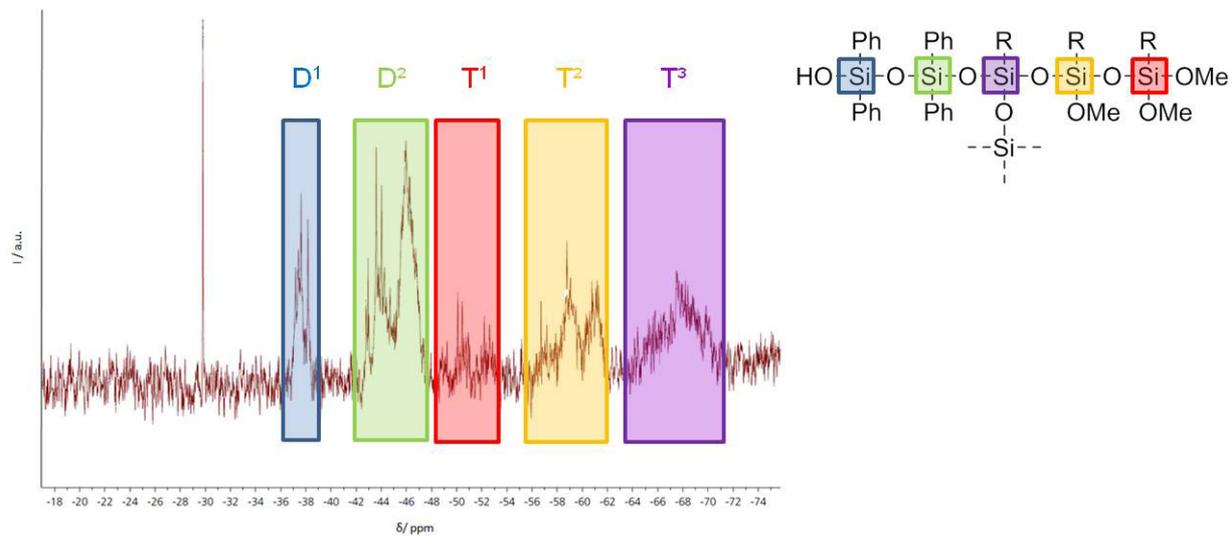


Abb. A 1: ^{29}Si -NMR eines Harzes des untersuchten ORMOCAD-Systems.

Bestimmung der Siliciumzentren aus einem experimentell ermittelten ^{29}Si -NMR. Die Integrale über den bestimmten Abschnitten entsprechen dem Verhältnis der Siliciumzentren.

Tab. A 1: ^{29}Si -NMR Integrale der Siliciumzentren und das verwendete Grundverhältnis in der Simulation.

	D ¹	D ²	T ¹	T ²	T ³
^{29}Si -NMR Integrale	7,34	39,60	2,80	20,26	29,47
Gerundetes Verhältnis	7	40	2	20	30
Gekürztes Verhältnis für Simulation	1	6	0	3	4

8.2 Faktoren zur Beeinflussung der Strukturen in der Kondensationsreaktion

Die folgenden Faktoren f_i können je nach gewähltem Algorithmus auf den Abstand zwischen zwei Siliciumatome multipliziert werden, um die Reaktivität der entsprechenden Zentren anzupassen:

- i = Kettenlänge: $f_i = (\text{Anzahl der Siliciumzentren in der Kette})^{1/2}$
- i = Anzahl der bereits reagierten Gruppen: Reaktivität: $T^1 > T^2 > T^3$ für T^j ist $f_j = 2^j$
- i = 4er-Ring: $f_i = 0,75$
- i = 3er-Ring: $f_i = 500$
- i = basische Reaktionsbedingungen: gleiche Kette: $f_i = 0,75$
andere Kette: $f_i = 2$
- i = saure Reaktionsbedingungen: gleiche Kette: $f_i = 2$
andere Kette: $f_i = 0,75$

8.3 Radiale Verteilungsfunktionen der Ersatzmoleküle

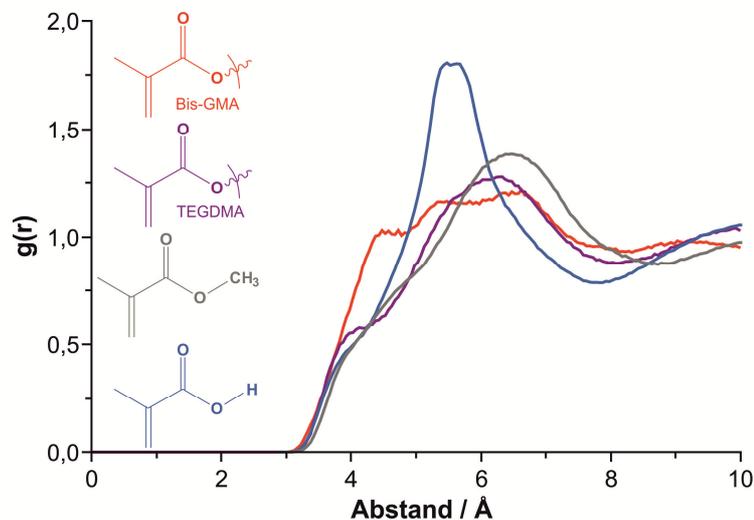


Abb. A 2: RDFs für den BT-1-bead aus Bis-GMA und TEGDMA sowie die entsprechenden Ersatzbeads.

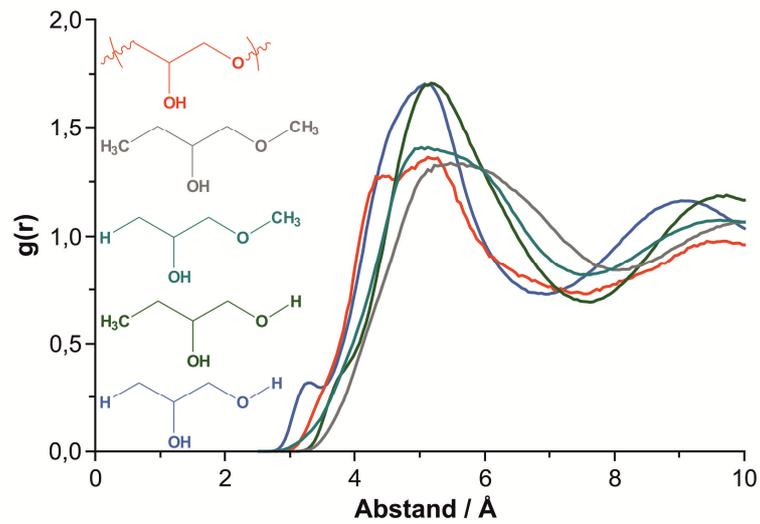


Abb. A 3: RDFs für den B-2-bead sowie die entsprechenden Ersatzbeads.

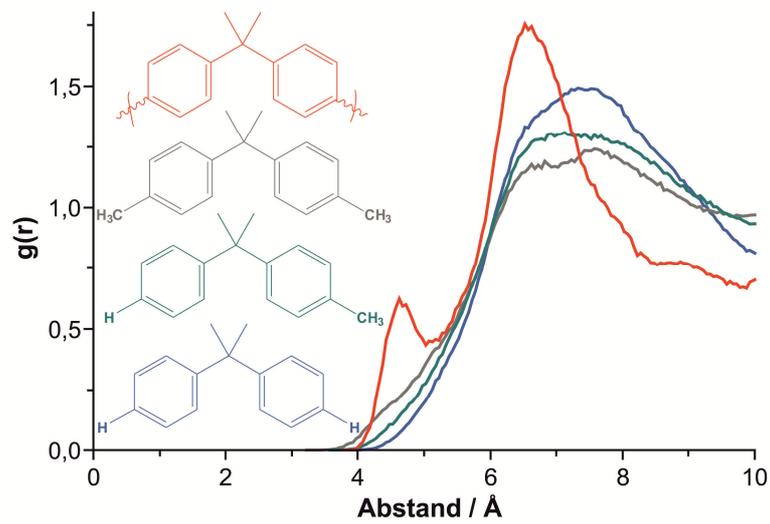


Abb. A 4: RDFs für den B-3-bead sowie die entsprechenden Ersatzbeads.

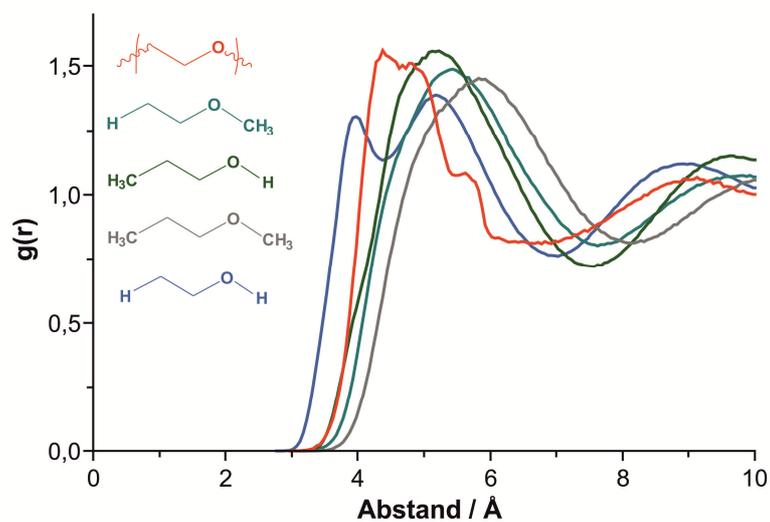


Abb. A 5: RDFs für den T-2-bead sowie die entsprechenden Ersatzbeads.

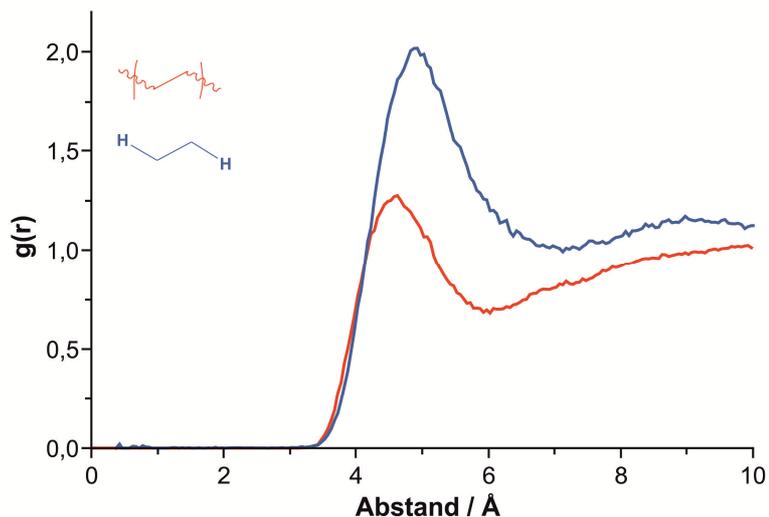


Abb. A 6: RDFs für den T-3-bead sowie die entsprechenden Ersatzbeads.

8.4 Anpassung der intermolekularen Wechselwirkungen über die *force matching* Methode

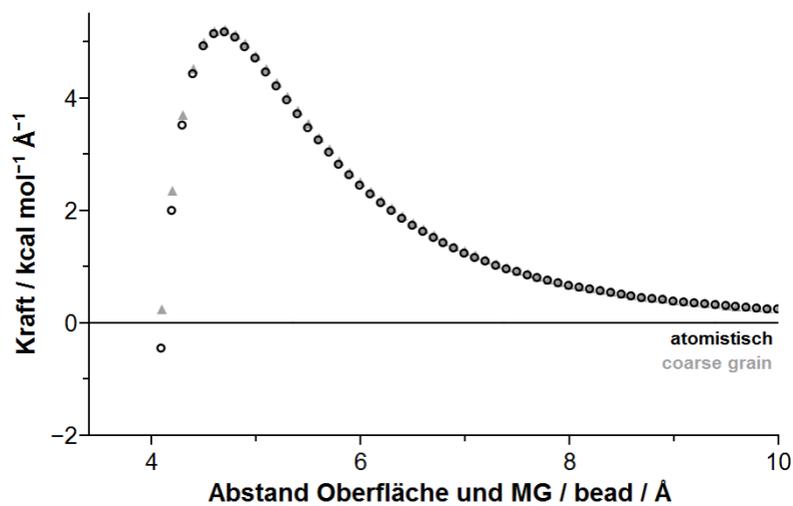


Abb. A 7: Anziehung und Abstoßung zwischen der hydrophoben Oberfläche (SiO_2) und dem B-3-bead bzw. der entsprechenden Gruppe im Atomistischen mit MG

8.5 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Mirja Duderstaedt
Geburtsdatum	28. Mai 1989
Geburtsort	Hannover
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig

Ausbildung und Werdegang

seit 09/2013	Promotion zum Dr. rer. nat. Chemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Peter Behrens im Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover, mit dem Thema "Kraftfeld-Modellierung von Kompositen für den Zahnersatz mit isotropen und anisotropen Nanofüllstoffen"
2011– 09/2013	Studium Lehramt an Gymnasien
03.09.2013	Master of Education, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sascha Schanze im Institut für Didaktik der Naturwissenschaften Fachgebiet Chemiedidaktik mit dem Thema "Mathematisierungsprozesse im Fach Chemie am Beispiel für Stöchiometrie"
10/2008 – 11/2011	Studium des Fächerübergreifenden Bachelor (Chemie/ Mathematik)
20.11.2011	Bachelor of Science, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Sascha Schanze im Institut für Didaktik der Naturwissenschaften Fachgebiet Chemiedidaktik mit dem Thema "Experimentelle Aufgaben im Zentralabitur – Herleiten von Kriterien zur Realisierbarkeit am Beispiel von Nachweismethoden"
09/1995 – 06/2008	Schulbildung Abitur 2008 am Gymnasium Ernestinum in Rinteln

8.6 Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

T. S. Asche, M. Duderstaedt, P. Behrens, A. M. Schneider. 2016. in Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer International Publishing. 1-34.

Vorträge

Atomistic modelling of Ormocers – methods and strategies

A. M. Schneider, T. S. Asche, M. Duderstaedt, P. Behrens

4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2014, Sitges, Spanien

Modelling of Inorganic-Organic Hybrid Materials – a Forcefield Approach

M. Duderstaedt, T. S. Asche, A. M. Schneider, P. Behrens

2nd Continental Simulation Days, 2015, Hannover, Deutschland

Atomistic modeling of hybrid polymers

T. S. Asche, M. Duderstaedt, A. M. Schneider, P. Behrens

30th Molecular Modeling Workshop, 2016, Erlangen, Deutschland

Modelling of Dental Materials – from Atomistic to Mesoscale Simulation

M. Duderstaedt, L. T. Bussfeld, A. M. Schneider, P. Behrens

3rd Continental Molecular Simulation Days, 2016, Hannover, Deutschland

Posterbeiträge

Atomistic modelling of Ormocer-66fc

M. Duderstaedt, T. S. Asche, A. M. Schneider, P. Behrens

4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2014, Sitges, Spanien.

Dynamic Modelling Approach of a Hybrid Material

M. Duderstaedt, A. M. Schneider, P. Behrens

LNQE NanoDay 2015, 2015, Hannover, Deutschland

Dynamic generation of inorganic and organic polymer structures in hybrid polymers

M. Duderstaedt, T. S. Asche, A. M. Schneider, P. Behrens

30. Molecular Modeling Workshop, 2016, Erlangen, Deutschland

Performance of the COMPASS force field for inorganic-organic hybrid polymers

T. S. Asche, M. Duderstaedt, A. M. Schneider, P. Behrens

30. Molecular Modeling Workshop, 2016, Erlangen, Deutschland

Investigations on differently shaped silica nanoparticles in methacrylate polymer matrices for dental composite materials

M. Duderstaedt, A. M. Schneider, P. Behrens

5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017, Lissabon, Portugal