

Theoretische Chemie 2014

Ab-initio-Moleküldynamik: 2.-Generation-Car-Parrinello-Methoden erlauben AIMD-Simulationen auf viel größeren Längen- und Zeitskalen, als bisher für möglich gehalten wurde.

Quantenchemie der Übergangsmetallsysteme: Genaue wellenfunktionsbasierte Methoden gewinnen gegenüber Dichtefunktionaltheorie durch verbesserte Effizienz an Land.

Niederdimensionale Metalloxide: Synergien zwischen Theorie und Experiment.

Ab-initio-Moleküldynamik

◆ Chemische und physikalische Vorgänge sind untrennbar mit großen Längen- und Zeitskalen verbunden. Eine quantenmechanische Beschreibung eines solch vielatomigen Systems ist jedoch nur in wenigen Ausnahmen mit analytischen Methoden möglich. Stattdessen sind eine statistisch-mechanische Behandlung mit quantenmechanischen Methoden und Großrechner notwendig. Die beiden bekanntesten Ansätze sind die Monte-Carlo(MC)- und Moleküldynamik(MD)-Methode.¹⁾ Letztere berechnet – durch die numerische Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichung $F_i = M\ddot{R}_i = -\nabla_i E(\mathbf{R}_i)$ – nicht nur strukturbezogene, sondern gleichzeitig auch dynamische Eigenschaften bei endlicher Temperatur. Durch den direkten Einblick in die Echtzeitdynamik der Atome bildet die MD eine Art virtuelles Mikroskop mit atomarer Auflösung. Die dazu benötigten interatomaren Kräfte lassen sich entweder klassisch mit empirisch bestimmten Potenzialfunktionen oder alternativ on the fly basierend auf quantenmechanischen Elektronenstrukturmethoden berechnen. Dieser parameterfreie, auch Ab-initio-MD (AIMD) genannte Ansatz erlaubt nicht nur, dass chemische Bindungen während der Simulation neu gebildet oder gebrochen

werden, sondern ermöglicht zudem Vorhersagen für a priori unbekannte Systeme.²⁾ Der Gewinn an Genauigkeit und Transferabilität geht allerdings mit einem relativ großen Rechenaufwand einher. Systemgrößen und Simulationszeiten sind folglich die limitierenden Faktoren.

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bietet einen guten Kompromiss zwischen Effizienz und Genauigkeit für qualitativ korrekte Vorhersagen; sie ist deshalb de facto Standard für AIMD-Simulationen. DFT und MD zur Berechnung der interatomaren Kräfte zu vereinen, schaffte jedoch erst der im Jahr 1985 von Roberto Car und Michele Parrinello postulierte Car-Parrinello-MD(CPMD)-Ansatz.³⁾

Im Gegensatz zum direkten Born-Oppenheimer-MD(BOMD)-Verfahren,⁴⁾ bei dem in jedem Zeitschritt $E(\mathbf{R}_i) = E^{\text{KS}}\{\{\psi_i\}; \mathbf{R}_i\} + E_i$ durch das explizite Minimieren von $E^{\text{KS}}\{\{\psi_i\}; \mathbf{R}_i\}$ bestimmt wird, lassen sich beim CPMD-Ansatz die $\{\psi_i\}$ gemeinsam mit den Atomkernen in einer gekoppelten Bewegungsgleichung zeitlich propagieren. So lässt sich einerseits zwar die rechnerisch relativ aufwendige selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen umgehen, andererseits ist jedoch der gemeinsame Integrationszeitschritt, mit dem die Atom-

kerne und $\{\psi_i\}$ propagiert werden, durch die schnellen Oszillationen von letzteren begrenzt. Dies führte insgesamt dazu, dass – zusammen mit immer besseren Algorithmen zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen⁴⁾ – die BOMD- und CPMD-Verfahren heute in ihrer Effizienz annähernd gleichwertig sind. Es hängt so von der jeweiligen Anwendung ab, welcher Ansatz vorzuziehen ist.^{2,5)}

Verbesserte Methoden wie die 2.-Generation-Car-Parrinello-Methode erlauben es AIMD-Simulationen auf viel größeren Längen- und Zeitskalen durchzuführen als bisher für möglich gehalten wurden.^{5,6)}

Neue Rechenmethoden untersuchen – unterstützt durch den Anstieg der Rechengeschwindigkeit moderner Computer – immer komplexere Systeme mit immer höherer Genauigkeit in silico. Einige Beispielanwendungen illustrieren im Folgenden die hohe Vorhersagekraft der 2.-Generation-Car-Parrinello-AIMD.

Wässrige Systeme in Computersimulationen

◆ Wegen seiner Bedeutung für unzählige Reaktionen in wässriger Lösung ist Wasser die wohl wichtigste und am häufigsten unter-

suchte Flüssigkeit. Aus diesem Grund dient es häufig als Referenzsystem für theoretische Rechen- und experimentelle Messmethoden intermolekularer Wechselwirkungen. Beispielsweise liefern hochgenaue quantenchemische Studien am Wasserdimer und kleinen Clustern in der Gasphase Einblicke in den Zusammenhang von geometrischer Orientierung und Stärke der intermolekularen Wechselwirkung.⁷⁾

Allerdings ist Wasser mehr als die Summe sämtlicher Wasserdimere, aus denen es besteht. Das Wasserstoffbrückennetzwerk von Wasser basiert auf kooperativen Effekten – die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen verstärken sich durch quantenmechanische Elektronenumverteilung gegenseitig und beeinflussen damit die strukturellen und elektronischen Eigenschaften. Gerade diese kollektiven Effekte aus der Quantenmechanik und die temperaturbedingte Unordnung sind für die Struktur von Wasser essenziell. Aus diesem Grund sind quantenmechanische Simulationen auf möglichst großen Längenskalen in der kondensierten Phase unumgänglich, um die Ei-

genschaften dynamisch ungeordneter Systeme (wie flüssiges Wasser) zu verstehen.⁸⁾

Bei komplexeren Systemen wie der für die Atmosphärenchemie wichtigen Wasser-Luft-Grenzfläche zeigten großskalige AIMD-Simulationen, dass nur die obersten beiden Monolagen der Wasseroberfläche strukturelle Ordnung aufweisen. Die Orientierung der obersten Schicht ist hierbei so, dass die Wassermoleküle versuchen, die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen zu maximieren und gleichzeitig die an der Oberfläche exponierte elektronische Ladung zu minimieren. Daraus folgt, dass an der Wasser-Luft-Grenzfläche verstärkt ungebundene OH-Bindungen aus der Oberfläche hinaus in die Gasphase zeigen und potenziell Reaktionen auf der Wasseroberfläche katalysieren.⁹⁾ So wurde zum Beispiel die bis heute unverstandene On-water-Katalyse auf die Existenz von freien OH-Bindungen auf der Wasseroberfläche zurückgeführt.¹⁰⁾ Kürzlich wurde jedoch gezeigt, dass die ungebundenen OH-Bindungen eine viel kleinere Rolle spielen als angenommen.¹¹⁾

Kernquanteneffekte und neue Analysemethoden

◆ Bei Systemen mit einem relativ hohen Anteil an leichten Wasserstoffatomen ist selbst bei Raumtemperatur die quantenmechanische Natur der Atomkerne nicht vollständig vernachlässigbar. Diese Kernquanteneffekte lassen sich jedoch mit der Pfadintegralmethode exakt berechnen.¹²⁾ Dazu macht man sich zunutze, dass die quantenmechanische Zustandssumme isomorph zu einem klassischen System aus interagierenden Ringpolymeren ist und sich deswegen das anfänglich quantenmechanische durch ein äquivalentes klassisches System ersetzen lässt.¹³⁾ Bei Letzterem sind jedoch die ursprünglich quantenmechanischen Atome zu replizieren und mit harmonischen Federpotenzialen zu in sich geschlossenen klassischen

Ringpolymeren zu verbinden, die dann mit allen anderen Ringpolymeren interagieren. So lässt sich die Kern-Schrödinger-Gleichung mit MC- und MD-Methoden quasi exakt lösen, wenn auch mit linear zur Anzahl der Replikas ansteigendem Rechenaufwand.

Indem sie diese Methode mit der AIMD verbanden, demonstrierten Tuckerman, Marx und Parrinello in einer Reihe von wegweisenden Arbeiten, wie wichtig Kernquanteneffekte für die Berechnung von statischen Observablen bei wässrigen Systemen sind.¹⁴⁾ Mit der Entwicklung der Ringpolymer-MD und insbesondere mit dem Ringpolymer-Kontraktionsverfahren wurde diese Methode in der Zwischenzeit nicht nur auf dynamische Messgrößen erweitert, sondern auch dermaßen beschleunigt, dass sie bald routinemäßig einsetzbar sein könnte.¹⁵⁾

Zur Untersuchung komplexer Fragen mit AIMD sind jedoch auch neue theoretische Analysemethoden nötig, um beispielsweise die elektronische Struktur oder Vibrationsspektren greifbar zu machen.

Mit der kürzlich entwickelten Energy Decomposition Analysis of Absolutely Localized Molecular Orbitals (ALMO EDA) für periodische Systeme lässt sich die quantenmechanische Interaktionsenergie zwischen den Molekülen in physikalisch sinnvolle Komponenten zerlegen.¹⁶⁾ Eine ALMO-EDA-Analyse von Wasser zeigte zum Beispiel erstmals,¹⁷⁾ dass jedes Wassermolekül zu jedem Zeitpunkt tatsächlich vier und nicht etwa, wie durch die Interpretation neuer Experimente vorgeschlagen wurde,¹⁸⁾ nur zwei Wechselwirkungen mit seinen Nachbarn eingeht. Diese tetraedrisch angeordneten Wasserstoffbrückenbindungen sind aber stark asymmetrisch verteilt und bestehen aus jeweils zwei starken und schwachen Donor- bzw. Akzeptor-Wechselwirkungen (Abbildung 1). Diese Asymmetrie in der intermolekularen Interaktionsenergie ist jedoch nur auf sehr kurzen Zeitskalen von ungefähr 200 fs sichtbar; die verschiedenen

GDCh-Kurs
Qualitätsverbesserung und Kostenreduzierung durch statistische Versuchsmethodik
Design of Experiments (DoE) (960/15)
22. - 23. April 2015, Frankfurt am Main
Leitung: Dipl.-Math. Sergio Soravia

Highlights:
 Prozesse optimieren
 Produkte robust designen
 Entwicklungszeiten verkürzen
 Versuchsstrategien optimal gestalten
 Systematisch experimentieren

Anmeldung/Information:
 Tel.: 069/7917-364
 E-Mail: fb@gdch.de
 www.gdch.de/fortbildung

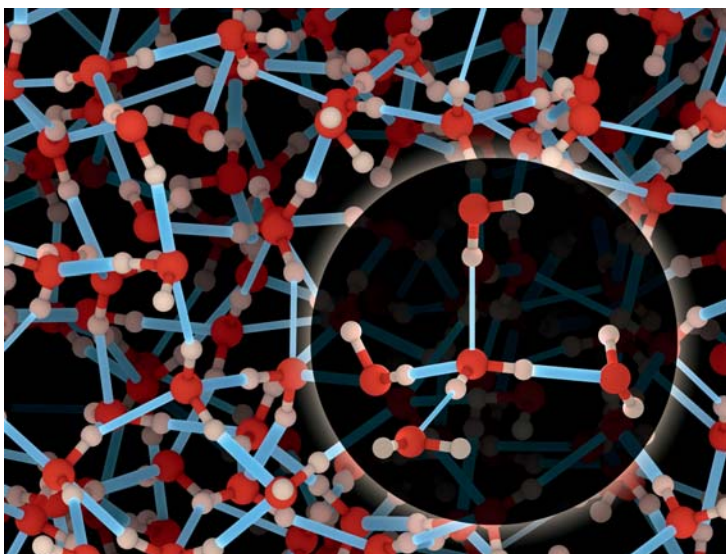


Abb. 1. Eine Momentaufnahme aus einer Computersimulation zeigt das Netzwerk aus Wasserstoffbrücken (blau) zwischen den Wassermolekülen in flüssigem Wasser. Der Ausschnitt hebt die lokale tetraedrische Koordinationsstruktur hervor: Wasserstoffbrücken verbinden ein ausgewähltes, zentrales Wassermolekül mit vier Nachbarn. Die relative Stärke der individuellen Wasserstoffbrücken ist aus den Dicken der Bindungen ersichtlich.

starken und schwachen Interaktionen gehen relativ schnell ineinander über. Im zeitlichen Mittel beobachtet man deswegen nur noch vier durchschnittlich starke Wasserstoffbrücken.

Man kann sich das gleich einem Pendel vorstellen: Jede Wasserstoffbrücke schwingt mit einer sehr hohen Frequenz zwischen den Extrema einer starken und einer schwachen Akzeptor- oder Donor-Wechselwirkung hin und her. An diesen Endpunkten ist die Verweildauer jeweils viel länger als im Mittelpunkt, der in jeder Schwingung nur kurz durchlaufen wird. Im zeitlichen Mittel misst man dann jedoch die mittlere Position, obwohl die augenblickliche Konfiguration stark asymmetrisch ist.

Darauf aufbauend wurde – basierend auf einem neuen Ansatz zur Zerlegung von Schwingungsspektren – gezeigt, dass diese momentane Asymmetrie von Wasser stark mit der Aufspaltung der ν_1 - und ν_3 -Vibrationsmoden korreliert.¹⁹⁾ Oder anders gesagt: Je stärker die instantane Asymmetrie, desto stärker der Unterschied zwischen ν_1 und ν_3 . Dieser in reinem Wasser gefundene Effekt hat weitreichende Folgen hat und ist zur Aufklärung

von Vibrationsspektren wässriger Systeme wie Metalloxid-Wasser-Grenzflächen von großer Bedeutung.²⁰⁾

Ausblick

◆ In Zukunft werden neben den bereits äußerst populären van-der-Waals-Korrekturmethode²¹⁾ voraussichtlich DFT-basierte AIMD-Simulationen mit vollständig nichtlokalen Austausch- und Korrelationsfunktionalen verstärkt Verbreitung finden.²²⁾ Erstere haben das Ziel, die in der DFT vernachlässigten Dispersionskräfte zumindest näherungsweise einzubeziehen, bei letzteren sollen die unbekannteren Austausch- und Korrelationseffekte durch eine Kombination von exaktem Hartree-Fock-Austausch und Zufallsphasennäherung beschrieben werden.

Noch komplexere als die hier beschriebenen und zudem metallische Systeme lassen sich künftig mit neuen Elektronenstrukturmethoden angehen. Diese basieren auf dem Großkanonischen Potenzial für nichtinteragierende Fermionen und weisen deswegen einen nur linear mit der Systemgröße ansteigenden Rechenaufwand auf.²³⁾

Literatur

- 1) K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Cambridge University Press, Cambridge 2013; M. E. Tuckerman, Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation, Oxford University Press, Oxford 2010.
- 2) D. Marx, J. Hutter, Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods, Cambridge University Press, Cambridge 2009.
- 3) R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 1985, 55, 2471.
- 4) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 1992, 60, 1045.
- 5) T. D. Kühne, WIREs Comput. Mol. Sci. 2014, 4, 391.
- 6) T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 066401.
- 7) J. K. Gregory und D. C. Clary, J. Phys. Chem. 1996, 100, 18014.
- 8) T. D. Kühne, M. Krack, M. Parrinello, J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 235.
- 9) I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, Science 2004, 303, 658; T. D. Kühne, T. A. Pascal, E. Kaxiras, Y. Jung, J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 105.
- 10) S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Ginn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, Angew. Chem. 2005, 117, 3339; Y. Jung, R. A. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 5492.
- 11) K. Karhan, R. Z. Khaliullin, T. D. Kühne, J. Chem. Phys. 2014, 141, 22D528.
- 12) R. P. Feynman, A. R. Hibbs, Quantum mechanics and path integrals, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 13) D. Chandler, P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. 1981, 74, 4078; M. Parrinello, A. Rahman, J. Chem. Phys. 1984, 80, 860.
- 14) M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, M. Parrinello, Science 1997, 275, 817; D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, Nature 1999, 397, 601; M. E. Tuckerman, D. Marx, M. Parrinello, Nature 2002, 417, 925.
- 15) S. Habershon, T. E. Markland, D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 2009, 131, 024501; T. Spura, C. John, S. Habershon, T. D. Kühne, Mol. Phys. 2014, doi: 10.1080/00268976.2014.981231
- 16) R. Z. Khaliullin, T. D. Kühne, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 15746.
- 17) T. D. Kühne, R. Z. Khaliullin, Nature Comm. 2013, 4, 1450; T. D. Kühne, R. Z. Khaliullin, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 3395.
- 18) P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, Science 2004, 304, 995.

- 19) C. Zhang, R. Z. Khaliullin, D. Bovi, L. Guidoni, T. D. Kühne, *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 3245; C. Zhang, L. Guidoni, T. D. Kühne, *J. Mol. Liq.* 2014, doi:10.1016/j.molliq.2014.09.049
- 20) B. Torun, C. Kunze, C. Zhang, T. D. Kühne, G. Grundmeier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 7377.
- 21) O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 153004; S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104; M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 246401.
- 22) M. Rohlfing, T. Bredow, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 266106; A. Heßelmann, A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* 2011, 106, 093001; X. Ren, A. Tkatchenko, P. Rinke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 2011, 106, 153003.
- 23) D. Richters, T. D. Kühne, *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 134109.

Thomas Kühne, Jahrgang 1979, ist seit dem Jahr 2014 Professor für theoretische Chemie an der Universität Paderborn. Davor war er ab 2010 Juniorprofessor für theoretische Chemie an der Universität Mainz. Er promovierte im Jahr 2008 an der ETH Zürich in theoretischer Physik und wechselte dann als Postdoktorand an die Harvard University. Sein Arbeitsgebiet umfasst die Entwicklung neuer numerischer Methoden zur Berechnung der Dynamik und Elektronenstruktur komplexer Systeme in kondensierten Phasen, sowie deren Anwendung in Chemie, Physik und Materialwissenschaften. tdkuehne@mail.uni-paderborn.de



Pouya Partovi-Azar, Jahrgang 1982, studierte Physik an der Iran-Universität für Wissenschaft und Technologie und promovierte im Jahr 2013 am Forschungsinstitut der fundamentalen Wissenschaften in computergestützter Nanotechnologie. Im Anschluss wechselte er als Postdoktorand an die Universität Paderborn. Er entwickelt neue Methoden zur Berechnung von Schwingungsspektroskopien basierend auf AIMD-Simulationen.



Hossam Elgabarty, Jahrgang 1980, studierte Pharmazie und Chemie an der Ain-Shams- und an der Deutschen Universität in Kairo. Im Anschluss promovierte er 2013 an der FU Berlin in der Arbeitsgruppe von Daniel Sebastiani, bevor er 2014 als Postdoktorand nach Paderborn wechselte. Er entwickelt neue Methoden zur Berechnung der Spindynamik als Funktion der Struktur bei endlicher Temperatur.



Quantenchemie der Übergangsmetallsysteme

◆ Übergangsmetalle, beispielsweise in Koordinationsverbindungen oder Oberflächensystemen, spielen eine wichtige Rolle etwa bei der homogenen und heterogenen Katalyse oder in den Materialwissenschaften. Im letzten Jahr loteten einige Arbeiten die Genauigkeit und Zuverlässigkeit von etablierten quantenchemischen Methoden für diese Systeme aus. Zudem gab es einige neuere Ansätze und Pilotstudien. Von Interesse für Übergangsmetallsysteme sind insbesondere quantenchemische Verfahren, welche die meist komplizierte, häufig offenschalige elektronische Struktur mit mehreren energetisch nahe beieinanderliegenden (Spin-)Zuständen¹⁾ adäquat und effizient erfassen. Neben etablierten wellenfunktionsbasierten Methoden, bei denen die Wahl eines Wellenfunktionsansatzes zur Beschreibung statischer wie dynamischer Korrelation häufig nicht trivial ist, spielen hier approximative Dichtefunktionalmethoden in der Praxis eine zentrale Rolle.

Die Popularität letzterer Methoden basiert nicht nur auf dem günstigen Preis-Leistungs-Verhältnis, sondern auch darauf, dass gängige Funktionale in gewissem Umfang starke (statische, nichtdynamische) Korrelation erfassen, wenn auch unkontrolliert. Sie bieten sich damit als robuste, allerdings meist weniger genaue Alternativen zu teureren wellenfunktionsbasierten Methoden an. Die Entwicklung quantenchemischer Methoden für stark korrelierte Systeme ist seit einiger Zeit ein aktives Forschungsgebiet mit besonderer Relevanz für die Chemie der Übergangsmetallsysteme.

Benchmarkstudien für Übergangsmetallsysteme

◆ In der Dichtefunktionaltheorie ist die Wahl des Funktionals aus einem inzwischen schwer über-

schaubaren Angebot häufig nicht einfach. Weymuth et al. verglichen anhand einer Reihe von Koordinationsverbindungen von praxisrelevanter Größe die mit gängigen Dichtefunktionalmethoden berechneten absoluten Liganddissoziationsenergien mit experimentellen Referenzdaten und zeigten, dass selbst mit den besten Funktionalen Abweichungen von zirka 20 bis maximal 50 kJ·mol⁻¹ auftreten können.²⁾ Janthon et al. untersuchten die Qualität von Dichtefunktionalmethoden bei der Beschreibung von Festkörper- und Oberflächensystemen.³⁾ Sie diskutierten insbesondere deren Eignung für Adsorbatsysteme, in denen sowohl die Festkörperoberfläche als auch daran gebundene Moleküle gleichzeitig adäquat zu behandeln sind.

Im Vergleich zu den (notgedrungen) approximativen Dichtefunktionalmethoden ist die Genauigkeit bei wellenfunktionsbasierten Methoden in der Praxis begrenzt, da ein Ansatz zu wählen ist, der rechenzeittechnisch handhabbar ist. Diese Wahl erfordert für Übergangsmetallsysteme einige Erfahrung, so dass auch hier Benchmarkstudien nötig sind. So verglichen Altun et al. anhand der H₂-Aktivierung mit FeO⁺ in verschiedenen Spinzuständen die Vorhersagen von wellenfunktionsbasierten Einfach- und Multireferenzverfahren mit denen bekannter Dichtefunktionalapproximationen.⁴⁾ Dabei erwiesen sich das B3LYP-Funktional sowie das SORCI-Verfahren als effiziente Alternativen für das Studium des betrachteten Systems.

Ein seit vielen Jahren verfolgter Ansatz ist die Kombination von Dichtefunktionalmethoden zur Beschreibung der dynamischen Korrelation mit einem Mehrdeterminanten-Wellenfunktionsansatz für die statischen Korrelationseffekte. Escudero et al. untersuchten das

semiempirische MRCI/DFT-Verfahren insbesondere für die Berechnung der angeregten Zustände verschiedener Übergangsmetallkomplexe.⁵⁾ In den meisten Fällen erwies sich DFT/MRCI als brauchbar, während zeitabhängige Dichtefunktionalverfahren zum Teil durch große Ungenauigkeiten bei den berechneten Anregungsenergien auffielen. Auch 2014 wurden Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt, für die aber noch Erfahrungen in der praktischen Anwendung ausstehen.⁶⁾

Neue Ansätze: Wellenfunktionsmethoden und Dichtefunktionale

◆ Seit einigen Jahren bietet das Dichtematrix-Renormierungsgruppe(DMRG)-Verfahren insbesondere für stark korrelierte Systeme wie Übergangsmetallsysteme eine Alternative zu traditionellen Multireferenz-Wellenfunktionsmethoden, da hier größere aktive Räume als bei letzteren gewählt werden können. 2014 wurde diese Methode zum Beispiel zur Entwirrung der komplizierten Spinzustandsenergie von biologisch relevanten Eisen-Schwefel-Clustern eingesetzt.⁷⁾ Weiterentwicklungen, die dynamische Korrelation⁸⁾ und relativistische Effekte⁹⁾ einbeziehen, vergrößern das Anwendungspotenzial für Übergangsmetallkomplexe.

In der Dichtefunktionaltheorie ist die richtige Wahl eines Näherungsfunktionals entscheidend. Angesichts der begrenzten Genauigkeit der Funktionale kann die gleichzeitige Berechnung einer Zielgröße – etwa einer Struktur oder Reaktionsenergie – mit verschiedenen Funktionalen oder gar Funktionalklassen das Vertrauen in das Ergebnis erhöhen.¹⁰⁾ Eine neuere Idee ist es hier, die Flexibilität in der Parametrisierung verfügbarer Funktionale nicht nur dazu zu nutzen, die Genauigkeit zu optimieren, sondern auch den zu erwartenden Fehler systematisch abzuschätzen. Dieser Ansatz wird mit den BEEF-Funktionalen (bayesian error estimation functional) ver-

folgt, die im letzten Jahr auf die Klasse der meta-GGA-Funktionale¹¹⁾ erweitert und in der heterogenen Katalyse¹²⁾ eingesetzt wurden.

Ein in den vergangenen Jahren intensiv beforschtes Gebiet der Dichtefunktionaltheorie sind Methoden, die auf dem Adiabatic-connection-fluctuation-dissipation-Theorem beruhen, im einfachsten Fall Random-phase-approximation-Verfahren (RPA, siehe auch Trendbericht 2013 „Zufallsphasen-näherung“). Diese beschreiben unter anderem elektronisch quasi-entartete Systeme robust und sind daher auch für die Behandlung von Übergangsmetallsystemen interessant.

Im letzten Jahr wurden neue RPA-Implementierungen vorgestellt, bei denen der Rechenaufwand in etwa kubisch mit der Systemgröße skaliert¹³⁾ und damit ungeachtet konstanter Vorkfaktoren an das Verhalten konventioneller DFT-Implementierungen herankommt. Ein weiterer wichtiger Schritt in Richtung einer routinemäßigen Anwendung in der Chemie ist die Implementierung analytischer Geometriegradienten,¹⁴⁾ die effiziente Strukturoptimierungen erlauben und RPA damit unabhängig von anderen quantenchemischen Methoden macht.

Des Weiteren wurden auch weitgehend neue quantenchemische Modelle vorgestellt, die für die Übergangsmetallchemie relevant sein können. Bei der wellenfunktionsbasierten Theorie sei die erweiterte MP2-Methode (Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung) erwähnt; sie erfasst sowohl dynamische als auch statische Korrelation zu den MP2-typischen Kosten.¹⁵⁾ Neue Ansätze in der Dichtefunktionaltheorie befassen sich unter anderem mit der Entwicklung eines passenden Korrelationsfunktionals zu exaktem nicht-lokalem Austausch¹⁶⁾ oder mit Alternativen zur Kohn-Sham-Formulierung der Dichtefunktionaltheorie für stark wechselwirkende Systeme.¹⁷⁾

Die Weiterentwicklung von QM/MM-Ideen für Reaktionen an Me-

taloberflächen, die beispielsweise die Wärmedissipation durch Phononen im Verlauf chemischer Reaktionen beschreiben, eröffnet neue Möglichkeiten in der Katalyse.¹⁸⁾

Anwendungsbeispiele und Ausblick

◆ Quantenchemische Methoden, insbesondere Dichtefunktionalmethoden, leisten heute wertvolle Dienste in praktisch allen Bereichen der Übergangsmetallchemie, sei es zur Modellbildung in der homogenen und heterogenen Katalyse, der Chemie an Metalloberflächen sowie allgemein bei der Beschreibung der elektronischen Struktur von Koordinationsverbindungen. Trotz der teilweise begrenzten Genauigkeit insbesondere von Dichtefunktionalmethoden hilft eine Fehlerkompensation beim Vergleich ähnlicher Reaktionen häufig dabei, Reaktivitätstrends besser vorherzusagen, als die absolute Genauigkeit der Methoden zunächst erwarten lässt.^{12,19)}

Die Etablierung von Verfahren, die van-der-Waals-Wechselwirkungen einbeziehen, und die Einführung von Methoden mit modifizierten entfernungsseparierten Coulomb-Wechselwirkungen erweitern den Einsatzbereich der Dichtefunktionaltheorie in den vergangenen Jahren deutlich. Dennoch besteht erhebliches Entwicklungspotenzial beispielsweise für die verlässliche Vorhersage von absoluten Reaktionsenergien sowie von Anregungsenergien insbesondere in spinpolarisierten Übergangsmetallsystemen. Effizienzverbesserungen bei wellenfunktionsbasierten Methoden²⁰⁾ werden deren Anteil in der Chemie der Übergangsmetallsysteme stetig wachsen lassen.

1) M. Radoñi Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 14479 – 14488.

2) T. Weymuth, E. P. A. Couzijn, P. Chen, M. Reiher, J. Chem. Theory Comput. 2014, 10, 3092–3103.

3) P. Janthon, S. A. Luo, S. M. Kozlov, F. Vinces, J. Limtrakul, D. G. Truhlar, F. Illas, J. Chem. Theory Comput. 2014, 10, 3832–3839.

- 4) A. Altun, J. Breidung, F. Neese, W. Thiel, *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 10, 3807–3820.
- 5) D. Escudera, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 194105.
- 6) a) A. J. Garza, C. A. Jiménez-Hoyos, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 244102; b) G. Li Manni, R. K. Carlson, S. Luo, D. Ma, J. Olsen, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 10, 3669–3680.
- 7) S. Sharma, K. Sivalingam, F. Neese, G. K.-L. Chan, *Nat. Chem.* 2014, 6, 927–933.
- 8) J. Chalupskyi, T. A. Rokob, Y. Kurashige, T. Yanai, E. I. Solomon, L. Rulišek, M. Srncic, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 15977–15991.
- 9) S. Knecht, Ö. Legeza, M. Reiher, *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 041101.
- 10) H. S. La Pierre, A. Scheurer, F. W. Heine-mann, W. Hieringer, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 7158–7162.
- 11) J. Wellendorff, K. T. Lundgaard, K. W. Jacobsen, T. Bligaard, *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 144107.
- 12) A. J. Medford, J. Wellendorff, A. Vojvodic, F. Studt, F. Abild-Pedersen, K. W. Jacobsen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Science* 2014, 345, 197–200.
- 13) a) M. Kaltak, J. Klimes, G. Kresse, *Phys. Rev. B* 2014, 90, 054115; b) J. E. Moussa, *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 014107.
- 14) A. r. M. Burow, J. E. Bates, F. Furche, H. Eshuis, *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 10, 180–194.
- 15) T. Tsuchimochi, T. van Voorhis, *J. Chem. Phys.* 2014, 141, 164117.
- 16) J. Precechtelová, H. Bahmann, M. Kaupp, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 2014, 141, 111102.
- 17) F. Malet, A. Mirtschink, K. J. H. Giesbertz, L. O. Wagner, P. Gori-Giorgi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 14551–14558.
- 18) J. Meyer, K. Reuter, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 4721–4724.
- 19) L. E. Rush, P. G. Pringle, J. N. Harvey, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 8672–8676.
- 20) M. G. Delcey, L. Freitag, T. B. Pedersen, F. Aquilante, R. Lindh, L. González, *J. Chem. Phys.* 2014, 140, 174103.

Wolfgang Hieringer, Jahrgang 1972, studierte Chemie an der TU München und promovierte zu einem Thema der computergestützten, theoretischen anorganischen Chemie. Anschließend wechselte er in die theoretische Chemie und war an Universitäten in Amsterdam, München, und Bonn in Forschung und Lehre tätig. Im Jahr 2010 habilitierte er sich an der Universität Erlangen-Nürnberg im Fach theoretische Chemie. Seine Forschungsinteressen umfassen Dichtefunktionalmethoden und deren Anwendung in der Koordinationschemie und der Chemie an Oberflächen. wolfgang.hieringer@fau.de



Niederdimensionale Metalloxide

◆ Metalloxide weisen ein breites Spektrum physikalischer Eigenschaften auf – von Supraleitern, metallischen Leitern über Halbleitern bis hin zu Isolatoren. Das chemische Verhalten reicht von reaktiven bis nahezu vollständig inerten Substanzen. Durch nanopartikelartige Strukturen und der damit verbundenen Reduktion der Dimensionalität lässt sich diese Vielfalt an Eigenschaften erweitern und beeinflussen, da sich die Eigenschaften im Nanobereich oft grundlegend von denen der entsprechenden Festkörperpolymorphe unterscheiden.¹⁾ Das extrem große Grenzflächen-zu-Volumen-Verhältnis stabilisiert oft neuartige Strukturen und Phasen, deren Existenz ansonsten nicht möglich wäre. Solche niederdimensionalen Metalloxide – Systeme mit weniger als einer dreidimensionalen Ausdehnung – haben sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Nanotechnik ein enormes Anwendungspotenzial. Abbildung 1 zeigt Beispiele solcher Systeme: nulldimensionale Cluster und Nanopartikel sowie zweidimensionale, ultradünne Schichten. Metalloxid-Cluster und -Nanopartikel dienen beispielsweise als Modelle für aktive Zentren bei elementaren Schritten chemischer Reaktionen, zur Untersuchung der intrinsischen Reaktivität dieser Oxide^{1b,2)} sowie als Bausteine für Clustermaterialien.³⁾ Ultradünne Metalloxidschichten auf Metalloberflächen spielen in vielen technischen Anwendungen eine wichtige Rolle, etwa in der Halbleiterindustrie oder als Modellträger zur Erforschung katalytischer Prozesse.^{1a)} Niederdimensionale Metalloxide bieten als Modellsysteme zur Untersuchung chemischer Prozesse, zum Beispiel der heterogenen Katalyse,²⁾ den Vorteil, dass sie gleichermaßen gut computergestützt zu simulieren sowie experimentell zu charakterisieren sind.

Theorie und Experiment

◆ Die wichtigste Voraussetzung für die Erforschung niederdimensionaler Systeme ist die Kenntnis ihrer atomaren Struktur. Die Strukturen unterscheiden sich allerdings oft grundlegend von bekannten Festkörperpolymorphen, und die strukturelle Information ist im Nanobereich experimentell meist schwer zugänglich. Eine vollständige Charakterisierung niederdimensionaler Systeme ist deshalb meist nur durch eine enge Zusammenarbeit von Theorie und Experiment möglich.⁴⁾

Eines der spektakulärsten Beispiele für diese Synergie zwischen Theorie und Experiment ist die Bestimmung der Struktur einer ultradünnen, geordneten Al₂O₃-Schicht auf einer NiAl(110)-Oberfläche – eines der wichtigsten Modellsysteme für die Untersuchung fester Katalysatoren. Trotz der zahlreichen experimentellen und theoretischen Studien blieb die atomare Struktur dieses Systems lange Zeit unbekannt. Im Jahr 2004 wurde ein Modell für dieses rätselhafte System basierend auf oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten vorgeschlagen.⁵⁾ Doch bereits ein Jahr später zeigten Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen von Kresse et al.,⁶⁾ dass dieses Strukturmodell nicht stabil ist. Mit umfangreichen DFT-Simulationen und Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen wurde ein neues Modell vorgeschlagen, bei dem die berechneten Eigenschaften mit allen bekannten experimentellen Daten übereinstimmen.⁶⁾

Ein anderes Beispiel des Zusammenspiels zwischen Theorie und Experiment ist die Erforschung der Struktur ultradünner SiO₂-Schichten auf Mo(112)- und Ru(001)-Oberflächen.⁷⁾ Die erste geordnete SiO₂-Schicht auf einer Mo(112)-Oberfläche (Abbildung 1c) wurde im Jahr 1999 hergestellt. Trotz einer umfangreichen experimentel-

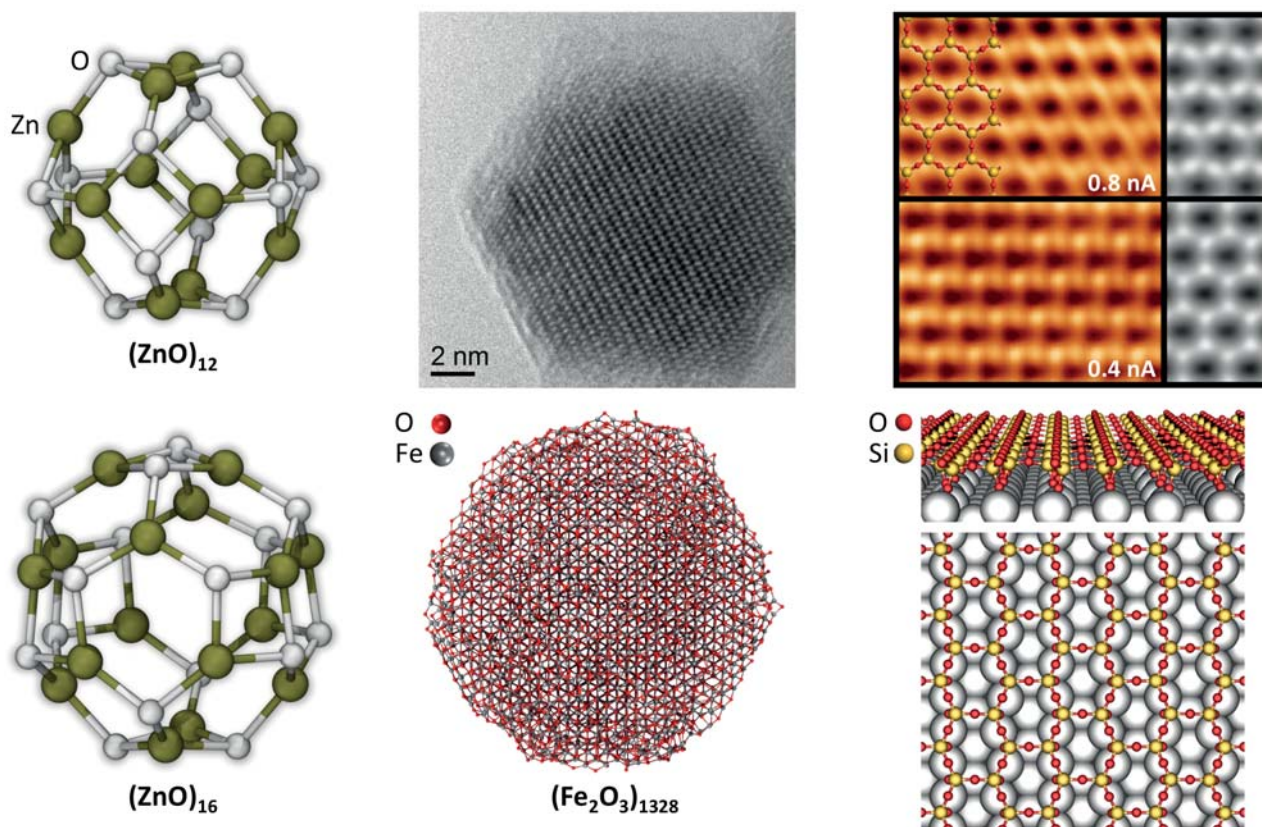


Abb. 1. Beispiele niederdimensionaler Metalloxide: a) käfigartige $(\text{ZnO})_{12}$ - und $(\text{ZnO})_{16}$ -Cluster, b) hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme eines $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikels zusammen mit dem durch die simulierte Amorphisierungs- und Umkristallisationsmethode erzeugten Fe_2O_3 -Nanopartikel und c) experimentelle und simulierte (S/W) Rastertunnelmikroskopie-Aufnahme mit atomarer Auflösung (Tunnelstrom 0,8 und 0,4 nA) sowie das Strukturmodell der ultradünnen SiO_2 -Schicht auf einer $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche.

len Charakterisierung der Schicht wurde deren recht einfaches Strukturmodell erst mehr als fünf Jahre später durch eine Kombination von Theorie und Experiment entdeckt.⁸⁾ Die Kenntnis des Strukturmodells stimulierte die Entdeckung und Strukturbestimmung weiterer Systeme, beispielsweise kristalliner sowie glasartiger SiO_2 -Schichten auf einer $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche (Abbildung 2).⁷⁾ Letzteres System, das „dünnste Glas der Welt“, eröffnete die Möglichkeit, Glas und den Glasübergang mit atomarer Realraumauflösung zu erforschen.⁹⁾

Globale Strukturoptimierungsmethoden

◆ Die größte Herausforderung bei der Strukturbestimmung niederdimensionaler Systeme ist die meist große Zahl an Strukturisomeren. Die Suche nach den stabilsten Konfigurationen ist mit manueller

Konstruktion möglicher Modelle und anschließender lokaler Strukturoptimierung oft – selbst für Systeme mit wenigen Atomen – eine hoffnungslose Aufgabe. Deshalb stieg bei der Erforschung niederdimensionaler Systeme in den letzten Jahren die Bedeutung von globalen Optimierungsmethoden auf genauem, quantenchemischem Niveau, die unabhängig von einer Ausgangsstruktur die energetisch stabilsten Strukturen finden.¹⁰⁾ Beispiele solcher Methoden sind evolutionäre und Basin-Hopping-Algorithmen^{10–11)} sowie Partikelschwarm-Optimierungsmethoden.¹²⁾ Heute dienen sie nahezu standardmäßig für die Strukturbestimmung kleiner bis mittelgroßer Cluster¹⁰⁾ und Oberflächen^{4, 12)} mit bis zu 50 Atomen.

Der Nachteil solcher globalen Optimierungsmethoden ist der exponentielle Anstieg des Rechenaufwands mit der Systemgröße.¹¹⁾ Es

stellt sich jedoch generell die Frage, ob bei der großen Zahl energetisch tief liegender lokaler Minima eines großen Systems die Suche nach dem globalen Energieminimum überhaupt sinnvoll ist. Stattdessen können die niederenergetischen Strukturen mit moleküldynamischen (MD) Simulationen in Verbindung mit sorgfältig parametrisierten interatomaren Potenzialfunktionen (IP) ermittelt werden.¹³⁾ Ein solcher Ansatz zur Strukturvorhersage von größeren, kristallinen Metalloxid-Nanopartikeln sowie von Grenz- und Oberflächen ist die simulierte Amorphisierungs- und Umkristallisationsmethode.¹⁴⁾ Sie erzeugt mit MD-Simulationen bei einer erhöhten Temperatur eine äquilibriumierte, amorphe Konfiguration ähnlich zu einem geschmolzenen Zustand. Anschließend wird das System innerhalb einiger Nanosekunden abgekühlt und dadurch die Kristalli-

sation des Systems hervorgerufen. Diese Methode wurde beispielsweise angewandt, um die Struktur von TiO_2 -dotiertem Ceroxid-¹⁵⁾ sowie Fe_2O_3 -Nanopartikeln zu erforschen (Abbildung 1b)¹⁶⁾.

Clustermaterialien

◆ Größenselektierte Cluster bieten zusammen mit ihren oft speziellen Eigenschaften die Möglichkeit funktionelle Clustermaterialien (cluster assembled materials, CAM) maßzuschneidern.³⁾ Die Voraussetzungen für Bausteine der CAM formulierten Castleman et al.¹⁷⁾

- starre Strukturen, um elementare und strukturelle Veränderungen zu vermeiden,
- hohe Symmetrie, um den dreidimensionalen Aufbau zu vereinfachen, und
- ausreichend große HOMO-LUMO-Lücken, um die Fusion der Cluster zu verhindern.

Bis dato existieren nur wenige Materialien dieser Art, beispielsweise Fullerite, die Fullere als grundlegende Bauelemente enthalten. Es wurden jedoch neuartige, außergewöhnlich stabile, nanoporöse Oxid-CAM mit hochsymmetrischen, käfigartigen ZnO- und MgO-Clustern (Abbildung 1a) als vielversprechende Bausteine theoretisch vorausgesagt.¹⁸⁾ Mit ihrer einstellbaren Bandlücke hätten diese hypothetischen Materialien Potenzial für photokatalytische Anwendungen. Jedoch wurde erst kürzlich die Existenz der dazu benötigten hochsymmetrischen, käfigartigen Clusterbausteine durch eine Kombination von experimentellen und theoretischen Untersuchungen bestätigt.¹⁹⁾

Modellsysteme

◆ Typische Metalloxidmaterialien, beispielsweise feste Katalysatoren oder Keramiken, sind komplexe

Systeme mit großen, oft schlecht definierten Oberflächen und breiten Größenverteilungen der Kristallite der verschiedenen Komponenten. Das macht die eindeutige Identifizierung relevanter Struktur-Eigenschafts-Beziehungen kompliziert. Daher wird ein reduktionistischer Ansatz verwendet, um mit Modellsystemen zunehmender Komplexität die Beobachtungen an einem realen System nachzuvollziehen. Diese Modellsysteme umfassen kleine Metall- oder Metalloxidcluster,²⁰⁾ reine sowie dotierte Einkristalle und kristalline, ultradünne Schichten.²⁾ Obwohl dieser Ansatz noch nicht das Stadium erreicht hat, die relevanten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für Materialien unter Betriebsbedingungen zu identifizieren, wurden jedoch damit bereits klar definierte Fragen der heterogenen und homogenen Katalyse beantwortet, die erfolgreich auf reale Systeme übertragen werden konnten.²⁾

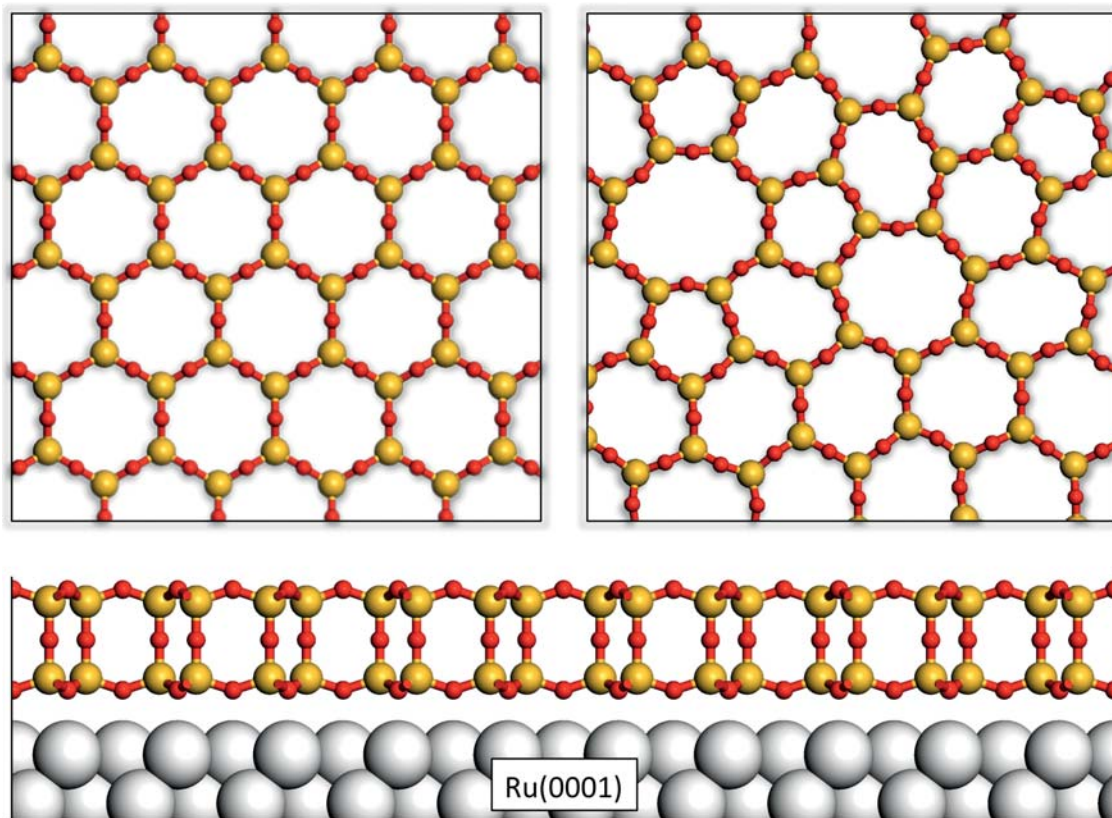


Abb. 2. Kristalline (links oben) und glasartige (rechts oben) SiO_2 -Schichten auf einer $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche zusammen mit der Seitenansicht der kristallinen Schicht (Si: gelb, O: rot, Ru: grau).

Ausblick

◆ Es gibt kaum Zweifel, dass die Bedeutung niederdimensionaler Metalloxide sowohl in der Grundlagenforschung als auch in Anwendungen zunehmen wird. Ein besseres Verständnis und eine effektive Kontrolle ihrer Eigenschaften sind essenziell. Dies ist jedoch nur durch eine Weiterentwicklung von Theorie und experimentellen Methoden möglich.

Die entscheidende Herausforderung ist nach wie vor die Vorhersage der atomaren Struktur solcher Systeme. Für relativ kleine Systeme sind globale Strukturoptimierungsalgorithmen in Kombination mit quantenchemischen Methoden heutzutage der Standardansatz. Um jedoch die Struktur von größeren Systemen zu erfassen, muss es bei Effizienz und Genauigkeit der globalen Optimierungsalgorithmen und der Methoden, welche die Potenzialhyperflächen beschreiben, Fortschritte geben.

Die experimentelle Herstellung von hypothetischen, metalloxidbasierten CAMs bleibt abzuwarten. Die ersten Schritte in der Synthese und Charakterisierung der benötigten Bausteine sind bereits getan. Die größte Herausforderung im Fall der Modellsysteme ist die Entwicklung von Modellen, die sowohl die strukturellen als auch die funktionellen Eigenschaften der Materialien genau wiedergeben.

Literatur

- 1) a) G. Pacchioni, S. Valeri, Oxide ultrathin films: science and technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2012; b) J. A. Rodríguez, M. Fernández-García, Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials, Wiley-Interscience, Hoboken, N. J., 2007.
- 2) J. Sauer, H.-J. Freund, Catal. Lett. 2015, 145, 109–125.
- 3) S. A. Claridge, A. W. Castleman Jr., S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen, P. S. Weiss, Acs Nano 2009, 3, 244–255.
- 4) M. Sierka, Prog. Surf. Sci. 2010, 85, 398–434.
- 5) A. Stierle, F. Renner, R. Streitl, H. Dosch, W. Drube, B. C. Cowie, Science 2004, 303, 1652–1656.

- 6) G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Kohler, P. Varga, Science 2005, 308, 1440–1442.
- 7) S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, Adv. Mater. 2013, 25, 49–67.
- 8) J. Weissenrieder, S. Kaya, J. L. Lu, H. J. Gao, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, J. Sauer, Phys. Rev. Lett. 2005, 95, 076103.
- 9) L. Lichtenstein, C. Büchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Włodarczyk, J. Sauer, H.-J. Freund, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 404–407.
- 10) S. Heiles, R. L. Johnston, Int. J. Quantum Chem. 2013, 113, 2091–2109.
- 11) B. Hartke, In Applications of Evolutionary Computation in Chemistry [Hrsg: R. L. Johnston], Springer 2004, Vol. 110, S. 33–53.
- 12) Y. C. Wang, M. S. Miao, J. Lv, L. Zhu, K. T. Yin, H. Y. Liu, Y. M. Ma, J. Chem. Phys. 2012, 137, 224108.
- 13) D. Spagnoli, J. D. Gale, Nanoscale 2012, 4, 1051–1067.
- 14) D. C. Sayle, J. Mater. Chem. 1999, 9, 2961–2964.
- 15) X. D. Feng, D. C. Sayle, Z. L. Wang, M. S. Paras, B. Santora, A. C. Sutorik, T. X. T. Sayle, Y. Yang, Y. Ding, X. D. Wang, Y.-S. Her, Science 2006, 312, 1504–1508.
- 16) A. Erlebach, H.-D. Kurland, J. Grabow, F. A. Müller, M. Sierka, Nanoscale 2015, doi:10.1039/C4NR06989G.
- 17) A. W. Castleman, S. N. Khanna, A. Sen, A. C. Reber, M. Qian, K. M. Davis, S. J. Peppernick, A. Ugrinov, M. D. Merritt, Nano Lett. 2007, 7, 2734–2741.
- 18) J. Carrasco, F. Illas, S. T. Bromley, Phys. Rev. Lett. 2007, 99, 235502.
- 19) J. Heinzelmann, A. Koop, S. Proch, G. F. Gantefor, R. Łazarski, M. Sierka, J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 2642–2648.
- 20) D. K. Bohme, H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 2336–2354.

Marek Sierka, Jahrgang 1971, ist seit dem Jahr 2012 Professor für Computational Materials Science an der Universität Jena. Er studierte Chemie und Physik in Krakau, Bergen und in Berlin. Er promovierte 2000 bei Joachim Sauer an der HU Berlin. Anschließend arbeitete er für drei Jahre am Karlsruher Institut für Technologie und kehrte danach an die HU Berlin zurück. Dort habilitierte er sich im Jahr 2009 im Fach theoretische Chemie. Seine Forschungsinteressen gelten vor allem der Entwicklung und Anwendung von quantenchemischen und atomistischen Simulationsmethoden zur Erforschung der Struktur und Eigenschaften niederdimensionaler Systeme – Cluster, Nanopartikel, dünner Schichten und Oberflächen.
marek.sierka@uni-jena.de



HELMUT MAIER

Chemiker im Dritten Reich

Die Deutsche Chemische Gesellschaft und der Verein Deutscher Chemiker im NS-Herrschaftsapparat



ISBN: 978-3-527-33846-7
März 2015 736 S. mit 51 Abb
und 117 Tab. Gebunden.
Ca. € 99,-

Die im 19. Jahrhundert gegründeten Vorgängerorganisationen der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), die Deutsche Chemische Gesellschaft (DChG) und der Verein Deutscher Chemiker (VDCh), wirkten als die Motoren der so erfolgreichen Chemie in Deutschland und sind der positive Teil des Erbes der GDCh. Dessen dunkle Seite in den Zeiten des Nationalsozialismus begann man jedoch erst ab 2001 zu erforschen.

Der Wissenschaftshistoriker Helmut Maier legt nun die erste umfassende Studie über das Verhalten der DChG und des VDCh im Verlauf der NS-Diktatur von 1933 bis 1945 vor. Detailliert wird der Weg bekannter Chemiker aus Forschung, Industrie und dem deutschen chemischen Literaturwesen beschrieben sowie Einzelschicksale systematisch aufgespürt und beleuchtet. Damit existiert nun ein Gesamtbild über die Chemiker und ihre Rolle im „Dritten Reich“ und eine mahnende Erinnerung für alle Nachfolgegenerationen.

Wiley-VCH
Postfach 10 11 61 • D-69451 Weinheim
Fax: +49 (0)6201 606 184
E-Mail: service@wiley-vch.de
www.wiley-vch.de
Irtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: Dezember 2014

WILEY-VCH