

Agnieszka Kawska, Jürgen Brickmann, Rüdiger Kniep und Dirk Zahn

Aus der Geburtsstube von Nanokristallen: Computersimulationen der Aggregation von Ionen und der Entstehung geordneter Strukturen

1 Einführung

In vielen Disziplinen der Natur- und Ingenieurwissenschaften hat sich neben der traditionellen Untersuchungsmethode, dem realen Laborexperiment, ein weiterer Ansatz entwickelt, bei dem in einer Art virtuellem Labor Modellsysteme mit Hilfe von Computersimulationen berechnet werden. Obwohl man versucht, die Modellsysteme so realistisch wie möglich zu wählen, liegt der besondere Reiz einer Computersimulation keineswegs in der „sturen“ Reproduktion experimenteller Befunde. In der Tat können damit mathematische Modellparameter abgesichert werden. Doch das virtuelle Labor ist vielmehr gerade für solche Fragestellungen geeignet, die auf konventionellem Wege nur unzureichend oder gar nicht beantwortet werden können.

Derartige Fälle liegen bei der Erforschung der Nanowelt durchaus häufig vor. Um Prozesse auf der Nanometerskala untersuchen zu können, bedarf es einer außerordentlich feinen räumlichen und zeitlichen Auflösung. Solche in-situ-Untersuchungen, in denen der gesamte Verlauf eines Prozesses erforscht wird, stellen eine immense Herausforderung an die Experimentier-techniken dar. Trotz bedeutender Entwicklungen, wie z. B. der zeitaufgelösten Elektronenmikroskopie, ist das Spektrum der experimentellen Untersuchungsmöglichkeiten auf der Nanoskala noch immer sehr begrenzt. Computersimulationen stellen daher eine attraktive Methode dar, in-situ-Untersuchungen auf der atomaren Ebene durchzuführen und so die konventionellen Experimente zu ergänzen. Tatsächlich

konnten durch Modellrechnungen wichtige fehlende „Puzzlestücke“ gefunden werden, die nicht selten einen zentralen Beitrag zum Verständnis eines Nanomaterials liefern.

2 Vom „Cluster“ zum Nanokristall: neue Einblicke durch Computersimulationen

Bei der Untersuchung der Nukleation und des Wachstums von Nanokristallen haben Computersimulationen eine Reihe bislang unzugänglicher Einblicke eröffnet und unser Wissen über die Entstehung von Nanokristallen erweitert [1]. Die Simulationen beruhen dabei auf atomistischen Modellen, in denen die Bewegungen jedes einzelnen Atoms berechnet werden. Eine Momentaufnahme aus einer solchen Molekulardynamiksimulation ist in Bild 1 dargestellt. Es zeigt ein Modell einer Lösung von Natriumchlorid in Wasser [2]. Während die eigentliche Molekulardynamiksimulation lediglich die Atompositionen in Form von Koordinaten angibt, lassen sich durch geeignete Visualisierungsprogramme [3] sehr viel anschaulichere Einblicke erzeugen. In Bild 1 etwa sind die Atome durch Kugeln (rot = Sauerstoff, weiß = Wasserstoff, gelb = Natriumion und grün = Chloridion) und die kovalenten Bindungen innerhalb der Wassermoleküle durch Stäbchen dargestellt. Mit Hilfe solcher Bilder kann man die Entstehung eines Nanokristalls direkt auf der atomaren Ebene „betrachten“.

Ganz am Anfang der Bildung eines Nanokristalls lagern sich einzelne Ionen zu kleinen Aggregaten zusammen. Dazu müssen einige der Moleküle des Lösungsmittels,

Das Studium der Nukleation von Kristallen stellt eine immense Herausforderung sowohl an die Experimentatoren als auch an die Theoretiker dar. Die Bildung eines Kristalls aus einer Lösung beginnt mit dem Zusammenschluss einzelner Ionen zu kleinen Aggregaten. Diese embryonalen Vorstufen von Kristallen umfassen nur einige Teilchen und weisen Durchmesser von weniger als einem Nanometer auf. Experimentelle Untersuchungen sind oftmals auf die makro- und mesoskopische Größenskala beschränkt und können vergleichsweise wenige Informationen über die atomare Aggregationsprozesse liefern. Molekulare Simulationen verlaufen im Gegensatz dazu unmittelbar auf der atomaren Detailstufe und stellen so eine hervorragende Ergänzung zum Experiment dar. Im Computer werden dabei Modellszenarien entwickelt, die Aufschlüsse über die elementaren Schritte der Aggregation von Ionen geben können und aufzeigen, wie sich zunächst ungeordnete Agglomerate allmählich zu periodisch geordneten Strukturen organisieren.

The study of crystal nucleation represents a considerable challenge to both experiment and theory. Crystallisation from solutions is initiated by the association of only a few ions. The resulting aggregates are the embryonic precursors to crystals and exhibit diameters of less than a nanometre. While experimental studies offer a wide variety of insights at the macroscopic scale, the atomistic level of detail often remains elusive. On the other hand, computer simulation approaches may easily achieve microscopic resolution and hence appear particularly suited for analysis of the mechanisms of ion aggregation. On the basis of atomistic models, new insights are obtained into the early steps of ion association and the self-organisation of disordered aggregates into crystalline structures.

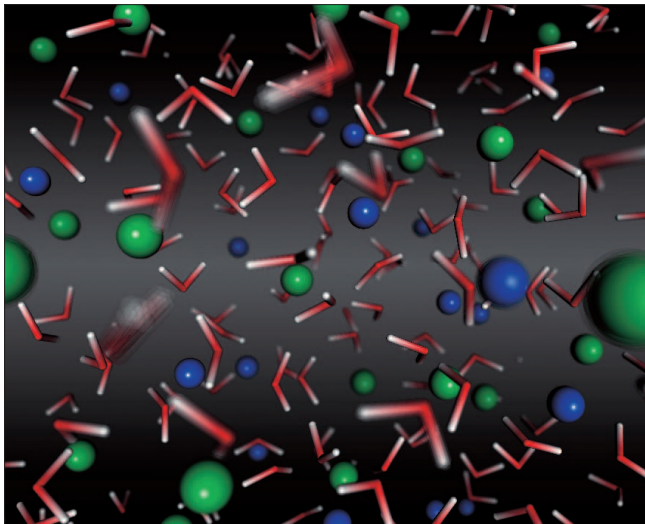


Bild 1. Momentaufnahme aus einer Molekulardynamiksimulation¹ einer Lösung von Kochsalz in Wasser. Die Wassermoleküle sind als Stäbchen dargestellt und die Natrium- bzw. Chloridionen werden durch blaue bzw. grüne Kugeln illustriert.

die die Ionen umgeben, verdrängt werden. Dieser Vorgang kann mit der Überwindung beträchtlicher Energiebarrieren verbunden sein, wodurch letztlich die Wachstumsgeschwindigkeit des Aggregats begrenzt wird [4]. Bei einer Simulation der Kristallisation von Kochsalz aus der wässrigen Lösung konnte die Ausbildung kleiner NaCl-Aggregate studiert werden [1]. Innerhalb einer Zeitspanne von etwa 150 Pikosekunden² schlossen sich dabei 20 bis 30 Ionen zu einem Agglomerat zusammen. Im Gegensatz zu der von Kristallen bekannten streng regelmäßigen Anordnung der Ionen liegen in solch kleinen Aggregaten kaum geordnete Strukturen vor. Das Beispiel der NaCl-Aggregate zeigt jedoch, wie wichtig regelmäßige Anordnungen sind. In einigen Simulationsläufen lagerten sich zwar einige Ionen zusammen, konnten jedoch keine geordnete Ionenpackung erreichen. Dadurch wurden die Aggregate nur unzureichend zusammengehalten und lösten sich im weiteren Verlauf der Simulation schließlich wieder auf. Eine gänzlich andere Situation ergibt sich jedoch nach der Ausbildung einer geordneten Umgebung eines Natriumions. So führt die Anordnung von sechs Chloridionen an den Ecken eines Oktaeders, in dessen Mitte sich das Natriumion befindet, zu einer Stabilisierung des Aggregats (Bild 2). Auch beim weiteren Wachstum des Kristallkeims bilden sich vermehrt sol-

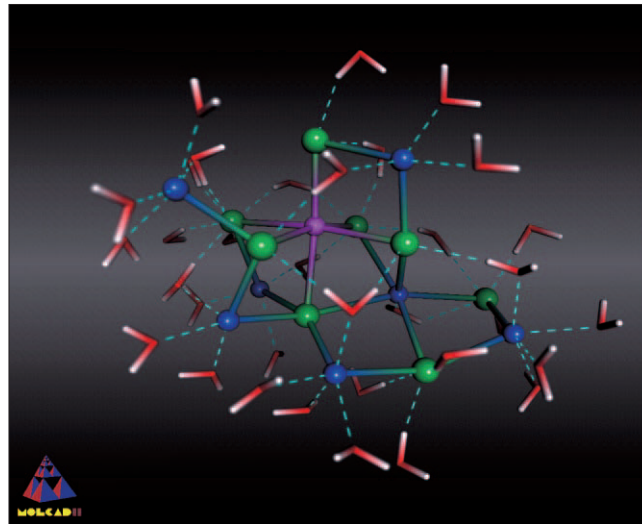


Bild 2. Momentaufnahme aus einer Molekulardynamiksimulation der Aggregation von NaCl aus einer Lösung von Kochsalz in Wasser. Es sind nur die Wassermoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft des Aggregats gezeigt.

che Koordinationsoktaeder aus. Im ausgewachsenen Kristall liegen diese Struktur motive schließlich für jedes Ion vor.

Die Wachstumsgeschichte von Nanokristallen hängt vom jeweiligen Material und auch vom Lösungsmittel ab. In Wasser kann eine verhältnismäßig hohe Konzentration von Kochsalz gelöst werden, bevor es zur Kristallbildung kommt. Schwerlösliche Salze wie etwa Calciumfluorid liegen in Wasser dagegen in extrem niedrigen Konzentrationen vor. Die Ionen benötigen daher weit größere Wegstrecken, um „zueinander zu finden“. Die Modellierung der Kristallisation aus derartigen Lösungen bedarf spezieller Simulationsverfahren, welche die relativ langen Zeitspannen zwischen den Anlagerungsereignissen der Ionen überbrücken können [5, 6].

Trotz dieser Unterschiede zeichnen sich ähnliche Bauprinzipien für die Aggregation und Kristallbildung ab. Dies lässt sich am Beispiel der Nukleation von Calciumfluorid-Nanokristallen aus der wässrigen Lösung illustrieren. Bild 3

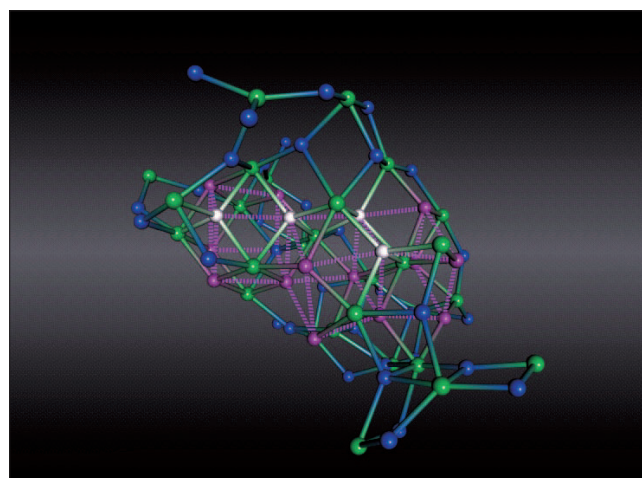


Bild 3. Nano-Aggregat von Calciumfluorid. Während die Ionen an der Oberfläche unregelmäßig verteilt sind, liegt im Inneren jedoch eine Selbstorganisation vor.

¹ Grundlagen der Molekulardynamiksimulation: Molekulardynamische Simulationen beruhen auf der numerischen Lösung der Bewegungsgleichungen der Atome und Moleküle eines Modellsystems. Meistens wird dabei die Newton'sche Bewegungsgleichung aus der klassischen Mechanik verwendet: Kraft = Masse • Beschleunigung. Ausgehend von einer bekannten Konfiguration von Atomen $r(t)$ kann deren Anordnung zu einem späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ zum Beispiel durch die folgende Näherungsgleichung berechnet werden:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + \frac{1}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2$$

(r = Ort, v = Geschwindigkeit, F = Kraft und m = Masse des i -ten Atoms).

Der mit dieser Approximation verbundene Fehler ist proportional zur dritten Potenz von t . Daher wählt man t sehr klein, meist um 1 Femtosekunde. Längere Zeitverläufe müssen in viele kleine Zeitschritte t zerlegt werden, um einzelne Abschnitte nacheinander mit der obigen Näherungsformel zu beschreiben. Für die Bestimmung eines Bewegungsablaufs mit der Dauer von nur einer billionstel Sekunde bedarf es also der iterativen Berechnungen von 1000 Einzelschritten.

² 1 Pikosekunde = 10^{-12} Sekunden (= 1 billionstel Sekunde).

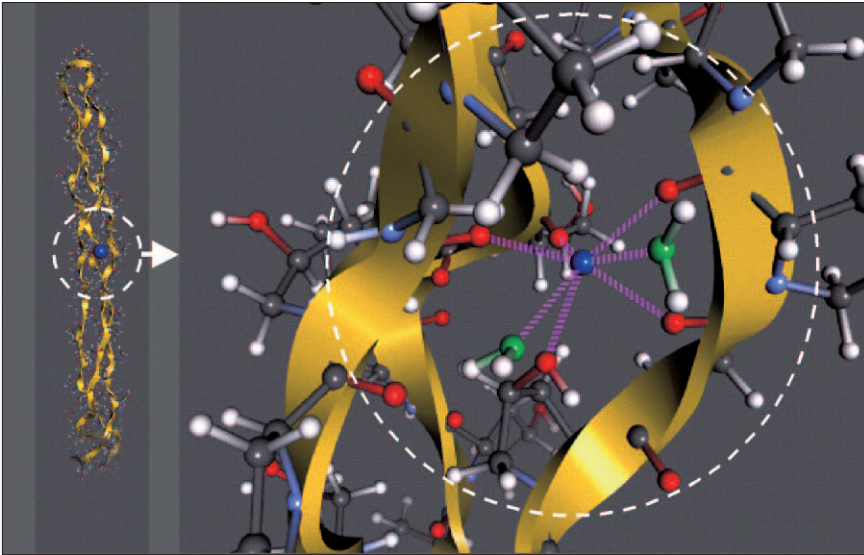


Bild 4a. Andocken eines Calciumions aus einer wässrigen Lösung an ein Kollagenfaserprotein, welches die Aggregation von Calciumphosphaten bzw. Apatit begünstigt. Die Proteinfaser besteht aus drei Einzelsträngen (gelbe Bänder), die zu einer Tripelhelix zusammengeschlossen sind. Das „Einfangen“ eines Calciumions (dunkelblaue Kugel) wird zum Beispiel durch elektrostatische Wechselwirkungen (gestrichelte Linien) realisiert. Negativ geladene Sauerstoffatome (rot) von Carbonylgruppen des Proteins umgeben dabei das +2 geladene Calciumion. Dadurch werden Teile der Wasser-Calcium-Wechselwirkungen durch günstigere Protein-Calcium-Wechselwirkungen ersetzt (Atomfarben: weiß: H, grau: C, rot: O (Protein), grün: O (Wasser), hellblau: N, dunkelblau: Ca^{2+}).

zeigt ein Aggregat von 80 Ionen, in dem bereits eine Vielzahl von Strukturmotiven, die für den ausgewachsenen Kristall charakteristisch sind, ausgebildet ist. Während die Fluoridionen in den ungeordneten Bereichen des Aggregats blau dargestellt sind, wurden Fluoridionen, welche auf den Ecken von Würfeln platziert sind, violett hervorgehoben. In wechselnder Reihenfolge ist jeder zweite dieser Würfel mit einem Calciumion (grün) gefüllt. Bei vollständiger Ordnung ergibt sich dadurch eine Konstellation, bei der jedes Fluoridion von vier Calciumionen, die auf den Ecken eines Tetraeders liegen, umgeben ist. Auch dieses Strukturmotiv liegt in dem kleinen Aggregat von 80 Ionen bereits vor und ist durch weiß eingefärbte Fluoridionen hervorgehoben.

Sowohl bei den NaCl - als auch bei den CaF_2 -Aggregaten bilden sich schon in sehr frühen Stadien des Kristallwachstums geordnete Struktur motive aus. In beiden Fällen beginnt die Selbstorganisation zu periodischen Struktureinheiten im Inneren der Agglomerate. Während die Aggregate durch Anlagerung weiterer Ionen an der Oberfläche wachsen, „wächst“ ihr kristalliner Charakter also von innen nach außen.

3 Wachstumssteuerung und Mechanismen der Bildung von Kompositmaterialien

Durch die Zugabe spezieller Moleküle zu einer Lösung von Ionen kann man die Nukleation und das Wachstum von Kristallen erheblich beeinflussen. Grundsätzlich existieren dabei zwei Arten der Wachstumssteuerung: „Bremsen“ und „Begünstigen“. Moleküle können das Kristallwachstum bremsen, indem sie sich an der Oberfläche eines Nanokristalls anlagern. An diesen Stellen wird der Kristall abgeschirmt, sodass der Anbau weiterer Ionen eingeschränkt oder sogar vollständig unterdrückt wird. In der Regel werden unterschiedliche Kristalloberflächen unterschiedlich stark abgeschirmt. Damit wird das Kristallwachstum in bestimmten Richtungen besonders verlangsamt und die Form der kleinen Kristalle (Kristallite) verändert sich. Um die Mechanismen der Gestaltkontrolle von Kristallen zu verstehen, ist es wichtig, die Anlagerung der wachstumssteuernden Moleküle an die Kristallite zu untersuchen. Die Möglichkeit dazu bieten atomistische Simulationen. Mit ihrer Hilfe können die entsprechenden Mechanismen aufgedeckt

und zudem Vorhersagen für eine gezielte Morphologiebeeinflussung getroffen werden. Die wachstumssteuernden Moleküle werden dabei im Rechner verändert und das resultierende Anlagerungsverhalten im Rahmen von Computerexperimenten untersucht. Diese Vorgehensweise entspricht im Prinzip einem „Raten und Ausprobieren“. Die Simulationen liefern dabei jedoch zunehmend tiefer gehende Erkenntnisse über die Mechanismen der Anlagerung. Dieses Verständnis erlaubt es, das „Raten“ zu äußerst qualifizierten Annahmen weiterzuentwickeln. Das ideale Fernziel besteht dabei in einer theoretischen Syntheseplanung, in der das Kristallwachstum komplett vorhergesagt werden kann.

Ähnliche Perspektiven zeigen Computersimulationen beim Studium von wachstumsbegünstigenden Molekülen auf. Die zugrunde liegenden Mechanismen sind allerdings komplexer und weit weniger gut verstanden als die Wachstumsverlangsamung durch die Abschirmung von Oberflächenbereichen. Grundsätzlich dienen wachstumsbegünstigende Moleküle als Kristallisationskeime. Sie fördern die Nukleation eines Kristalls, indem sie günstige Andockstellen für die Ionen aus der Lösung anbieten. Durch dieses „Einfangen“ von Ionen bildet sich ein Aggregat, welches zumindest Teile des wachstumsbegünstigenden Moleküls umgibt. Werden diese Moleküle vollständig eingebaut, entstehen Kompositmaterialien, in denen die integrierten Moleküle die Eigenschaften und gegebenenfalls auch die Struktur des Festkörpers mitbestimmen.

4 Verknüpfung von Experiment und Theorie: das Apatit-Kollagen-Biomaterial

Ein prominentes Beispiel eines Kompositmaterials ist das Apatit-Kollagen-Biomaterial, das den Hauptbestandteil unserer Knochen und Zähne darstellt. Das wachstumsfördernde Molekül, Kollagen, liegt hierbei in Form von Proteinfasern vor. Sie begünstigen nicht nur die Anlagerung bestimmter Ionen [7], sondern steuern zudem das daran anschließende Wachstum von Apatitkristallen [8]. Bild 4a zeigt das „Einfangen“ eines Calciumions aus der wässrigen Lösung und seine Anlagerung an eine Kollagenfaser [7]. Durch die Aggregation von Calcium-, Phosphat- und Hydroxidionen an das Faserprotein entsteht ein Nukleus eines Apatitkristalls. Der Zusammenschluss vieler auf derartige

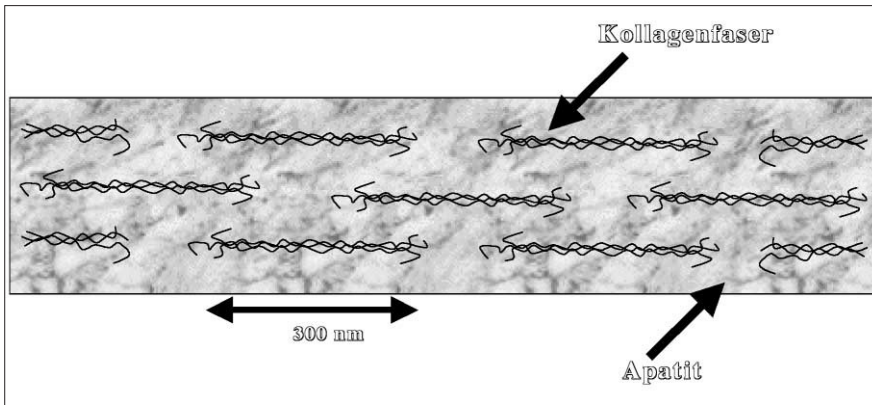


Bild 4b. Schematische Darstellung des Apatit-Kollagen-Kompositmaterials. Die Faserproteine machen nur etwa 2 % der Gesamtmasse aus, haben jedoch einen zentralen Einfluss auf Wachstum und Eigenschaften des resultierenden Verbundstoffes [8].

Weise „mineralisierter“ Kollagenfasern führt schließlich zur Ausbildung eines Kompositmaterials, wie es in Bild 4b dargestellt ist.

Im Laufe der vergangenen zehn Jahre haben experimentelle Untersuchungen des Wachstums biomimetischer, d. h. die Natur nachahmender, Apatit-Kollagen-Komposite eine Fülle wertvoller Erkenntnisse liefern können [9]. Dabei kann ein Aspekt für das Zusammenwirken von Experiment und Theorie als besonders exemplarisch angesehen werden. Bild 5 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Apatit-Kollagen-Komposite mit unterschiedlicher Morphologie. Die verschiedenen Arten der zugrunde liegenden Wachstumsmechanismen resultieren aus einer unterschiedlichen Vorbehandlung der Kollagenmoleküle. Das fächerartige Wachstum auf der linken Seite ergibt sich bei einer Imprägnierung der Kollagenmoleküle mit Calciumionen, während das hantelförmige Wachstum durch Anlagerung von Phosphationen vor der eigentlichen Apatit-Kollagen-Kompositbildung erreicht wird. Dieses Phänomen konnte mit Hilfe von Computersimulationen erklärt werden. Modellrechnungen zeigen, dass der Einbau von Calciumionen zu einer Versteifung der Kollagenfasern führt (siehe auch Bild 4a). Entsprechend der gestreckten, starren Kollagenmoleküle ergibt sich bei der Kristallisation von Apatit ein kantiges, fächerartig gewachsenes Kompositaggregat. Im

Gegensatz dazu lässt sich das hantelförmige, „gebogene“ Wachstum auf eine Verkrümmung der Kollagenfasern zurückführen. Computersimulationen der Anlagerung einzelner Phosphationen zeigten eine seitliche Anbindung an die Faserproteine. Dabei können die Kollagen-Phosphat-Wechselwirkungen ein partielles Umschließen der Ionen durch Verbiegen der Kollagenfasern bewirken. Es liegt nahe, die Abwesenheit geradlinig versteifter Faserproteine mit dem Wechsel des Wachstumsmechanismus von kantig und fächerförmig zu den auf der rechten Seite von Bild 5 gezeigten gerundeten Formen zu assoziieren.

5 Zusammenfassung

Die Beispiele verdeutlichen, welche detaillierte Aussagen über die Entstehung von Kristallen durch die Computersimulation geeigneter Modellsysteme möglich sind. Neben der Kristallbildung aus reinen Lösungen oder Schmelzen können mit Simulationsmethoden auch heterogene Systeme untersucht werden. Dazu zählen sowohl das Aufwachsen von Kristallen an Oberflächen als auch das Anwachsen von Nanokristallen an Makromoleküle. Derartige „Störungen“ der Lösung oder Schmelze können einen großen Einfluss auf die Kristallisation haben und erlauben,

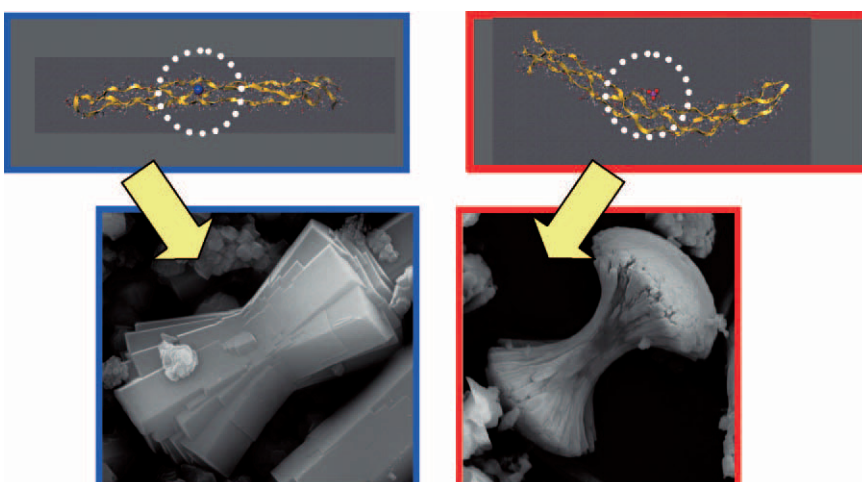


Bild 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Apatit-Kollagen-Kompositmaterialien und begleitende Modellrechnungen. Durch Imprägnierung der Kollagenfasern mit Calcium- (links) bzw. Phosphationen (rechts) lassen sich unterschiedliche Morphologien erzeugen. Durch Computersimulationen konnten die Mechanismen der Ionenanlagerung verstanden werden. Die experimentell beobachteten Wachstumsmechanismen lassen sich durch eine Versteifung von Kollagenfasern beim Einbau von Calciumionen (links) bzw. eine Verkrümmung der Kollagenmoleküle bei der Anlagerung von Phosphationen (rechts) erklären.

eine gezielte Kontrolle auf das Wachstum auszuüben. Durch die Kombination von wachstumssteuernden Polymeren und Nanokristallen können Nanokomposite mit völlig neuartigen Materialeigenschaften entstehen. Vorbilder dafür finden sich in der Natur: Beim Aufbau unserer Knochen werden anorganische Festkörper (Apatit) mit weichen Biomolekülen (Kollagen) kombiniert. Die Synergie dieser Eigenschaften führt dazu, dass die Knochen gleichzeitig fest und elastisch und damit belastbar sind. Computersimulationen können dabei helfen, die Mechanismen der Wachstumskontrolle zu verstehen bzw. auch vorherzusagen [7, 8]. Diese Möglichkeiten machen das „virtuelle“ Labor zu einem zunehmend wichtiger werdenden Werkzeug auf dem Weg zur gezielten Herstellung nanostrukturierter Materialien.

In absehbarer Zukunft werden Computersimulationen die realen Experimente sicherlich nicht ersetzen können. Sie sollten vielmehr als ergänzende Methode neben anderen Untersuchungsmöglichkeiten verstanden werden. Tatsächlich bietet die Kombination von Experiment und Simulation die wohl vielversprechendste Perspektive zum Verständnis von Kristallwachstumsprozessen. Die hier beschriebenen

Untersuchungen der biomimetischen Apatit-Kollagen-Aggregation können als grundsätzliches Beispiel für eine derartige Zusammenarbeit von Experimentatoren und Theoretikern angesehen werden.

Literatur

- [1] Phys. Rev. Focus (Februar 2004). Le Scienze (Februar 2004)
- [2] Zahn, D.: In: Phys. Rev. Lett. **92** (2004), S. 40801
- [3] www.molcad.de
- [4] Geissler, P. L.; Dellago, C.; Chandler, D.: In: J. Phys. Chem. B **103** (1999), S. 3706
- [5] Kawska, A.; Brickmann, J.; Hochrein, O.; Zahn, D.: In: Z. Anorg. Allg. Chem. **631** (2005), S. 1172
- [6] Kawska, A.; Brickmann, J.; Kniep, R.; Hochrein, O.; Zahn, D.: In: J. Chem. Phys. **124** (2006), S. 24513
- [7] Tlatlik, H.; Simon, P.; Kawska, A.; Zahn, D.; Kniep, R.: In: Angew. Chem. **118** (2006), S. 1939
- [8] Simon, P.; Zahn, D.; Lichte, H.; Kniep, R.: In: Angew. Chem. **118** (2006), S. 1911
- [9] Kniep, R.; Simon, P.: In: Topics Curr. Chem. **266** (2006)

Manuskripteingang: 14.6.2006
 Angenommen am: 3.11.2006



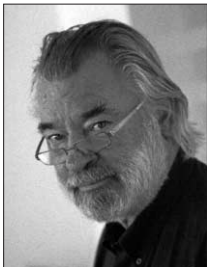
Kawska, Agnieszka
 M. Sc.

Studium Chemie von 1998 bis 2003 an der Universität Wrocław ♦ 2003 Studienabschluss Master of Science in Chemie ♦ seit 2004 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden



Kniep, Rüdiger
 Prof. Dr. rer. nat. habil.

Chemie und Mineralogie an der TU Braunschweig ♦ 1973 Promotion zum Dr. rer. nat. ♦ 1978 Habilitation zum Dr. rer. nat. habil. ♦ von 1979 bis 1986 Professor an der Universität Düsseldorf ♦ von 1987 bis 1997 Professor an der TU Darmstadt ♦ seit 1998 Direktor und wissenschaftliches Mitglied am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden



Brickmann, Jürgen
 Prof. Dr. rer. nat. habil.

Studium Physik in Innsbruck und München ♦ 1967 Promotion zum Dr. rer. nat. ♦ 1973 Habilitation zum Dr. rer. nat. habil. ♦ von 1974 bis 1978 Professor in Konstanz ♦ seit 1976 Professor für Chemie an der TU Darmstadt



Zahn, Dirk
 Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil.

Studium Physik von 1991 bis 1997 an der TU Darmstadt ♦ 2000 Promotion zum Dr. rer. nat. ♦ 2006 Habilitation zum Dr. rer. nat. habil. ♦ seit 2002 Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden