

Wilke Dononelli

# Das Experiment direkt in die quantenchemische Modellierung einbeziehen

Die Charakterisierung neuer funktioneller Materialien auf atomarem Level ist die Grundlage, um die Eigenschaften dieser Materialien zu erklären und die daran stattfindenden Prozesse, wie beispielsweise katalytische Reaktionen, zu verstehen. Um diese Struktur-Eigenschaftsbeziehung herstellen zu können, bedarf es geeigneter experimenteller Untersuchungen in Kombination mit atomistischen Simulationen. Aber gerade diese Kombination von Experiment und Simulation ist oft nicht trivial.

Im Bereich der heterogenen Katalyse werden spektroskopische Experimente mit quantenchemischen Simulationen kombiniert, um ein Verständnis über die zugrundeliegenden katalytischen Mechanismen zu erlangen. Allerdings ist die realistische Modellierung industrierelevanter Systeme oft schwierig, da zu viele Atome zur Beschreibung nötig wären, als mit den heute zu Verfügung stehenden Computerressourcen berechnet werden können. Daher verwendet man Modellsysteme z.B. in kontrollierten UHV-Experimenten, um diese direkt mit theoretischen Berechnungen an wohldefinierten aktiven Oberflächen vergleichen zu können. Selbst unter diesen kontrollierten Bedingungen ist ein direkter quantitativer Vergleich nicht immer unmittelbar möglich. So können beispielsweise gemessene und berechnete absolute Werte von Molekülschwingungen voneinander abweichen [1-3]. Dafür kann es verschiedenen Gründe geben. So wird in der Community rege diskutiert, welches die geeignetste Methode ist, um physikalische Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern vorherzusagen. Insbesondere wird gerne die Frage aufgeworfen, welches DFT Funktional zu wählen ist bzw. welche Korrektur verwendet werden muss, um einen bestimmten Prozess zu modellieren. Oft werden daher als Benchmark *ab initio* Korrelationsmethoden wie Coupled-Cluster Rechnungen genutzt [4, 5]. Hiermit kann annähernd chemische Genauigkeit erreicht werden. Dafür muss aber in Kauf genommen werden, dass die zur Modellierung verwendeten Modellsysteme zu klein sind und in der Regel die Gegebenheiten des realen Systems nicht exakt wiederspiegeln. Doch auch unabhängig vom Problem der verwendeten Methode bleibt die richtige Wahl des atomistischen Modells die größte Hürde. Dabei sind an dieser Stelle nicht nur komplexe Strukturen wie z.B.

nanoporöse Gold gemeint, an dem verschiedene Gruppen in den vergangenen zehn Jahren intensiv geforscht haben [6]. Selbst definierte (Ein-)Kristalloberflächen von Metallen können Defekte aufweisen, welche zusätzlichen Adsorptions- bzw. Schwingungsmoden hervorrufen können [2]. Bei Oxiden können selbst tiefliegende Defekte wie Sauerstofffehlstellen weit unter den Oberflächenschichten Auswirkungen auf die chemischen Prozesse an der Oberfläche haben [1].

Daraus ergibt sich die Frage: „Wie ist es möglich genau das System, welches experimentell untersucht wird, realistisch zu modellieren und hinreichende Informationen über Defekte oder Fehlordnungen zu berücksichtigen?“ Die Antwort auf diese Frage wirkt zunächst einfach: „Das Experiment bzw. experimentelle Messwerte werden direkt in die Modellierung einbezogen.“ Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu den zuvor zitierten Studien nicht versucht werden soll das Ergebnis eines Experimentes zu simulieren, sondern die experimentellen Beobachtungen den Ausgang der Simulation direkt beeinflussen.

Um dies zu gewährleisten, bedarf es zunächst eines geeigneten Experiments. In Hinblick auf die Untersuchung von Feststoffen sind Röntgen- und Neutronenstreutechniken unverzichtbare Werkzeuge, da sie direkte Einblicke in die atomare Anordnung gewähren und die Kristallstruktur unbekannter Verbindungen routinemäßig aus 3D-Einkristallbeugungsdaten aufgeklärt werden kann. Bei einer pulverförmigen Probe verdichten sich die 3D-Strukturinformationen zu einem 1D-Diffraktogramm, was zu einer erheblichen Überlappung der Reflexe führt. In diesem Fall ermöglicht die Rietveld-Methode [7] die verfeinerte Lösung der kristallinen Strukturen. Viele funktionelle Materialien sind allerdings nicht zwangsläufig kristallin, sondern bestehen oft aus Kristalliten, die nur wenige Nanometer groß und getrennt von ungeordneten Korngrenzen sind, so dass die traditionellen kristallografischen Ansätze zur Strukturklärung an ihre Grenzen stoßen. Daher hat sich die Analyse der Sinus-Fourier-Transformation der Beugungsdaten als sogenannte Paarverteilungsfunktion (PDF) von Röntgen- oder Neutronenstreudaten als wertvolles Instrument für die Untersuchung von nanokristallinen Materialien erwiesen. Die meisten PDF-Analysen werden jedoch von *a priori*-Strukturinformationen geleitet und als Realraum-Gegenstück zu Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Dazu muss die Struktur allerdings vorher bestimmt sein. Ist der strukturelle Aufbau hingegen gänzlich unbekannt, werden in der Regel globale Optimierungsverfahren wie die Reverse Monte-Carlo (RMC)-Modellierung von PDFs zur Untersuchung der atomaren Struktur, in der Regel amorpher Materialien, eingesetzt [8]. Der RMC-Algorithmus ist jedoch aufgrund seines iterativen und zufallsgesteuerten Ansatzes von Natur aus ineffizient, was häufig dazu führt, dass die

Dr. Wilke Dononelli  
MAPEX Center for Materials and Processes  
Bremen Center for Computational Materials Science  
Hybrid Materials Interfaces Group  
Universität Bremen  
Am Fallturm 1, 28359 Bremen  
wido@uni-bremen.de  
[www.quantumchemistry.eu](http://www.quantumchemistry.eu)  
DOI-Nr.: 10.26125/gcc3-6n83

Suche insgesamt einen hohen Rechenaufwand benötigt und in lokalen Minima stagniert. Eine alternative Klasse von globalen Optimierungsmethoden bieten die genetischen bzw. evolutionären Algorithmen. Viele dieser Algorithmen wurden im Laufe der vergangenen Jahre für atomistische Simulationen entwickelt; z.B. die GOFEE Methode von Bisbo und Hammer [9, 10]. Diese Methoden beruhen zumeist auf quantenchemischen Berechnungen, i.d.R. DFT. Dementsprechend repräsentiert das Ergebnis einer globalen Optimierung zumeist das globale energetische Minimum ohne Berücksichtigung von Temperatur bzw. Entropie und hängt zusätzlich, wie zuvor diskutiert, von der Wahl des zugrunde liegenden Austauschkorrelationsfunktional ab. Das Ziel war es daher einen effizienten, durch maschinelles Lernen verbesserten globalen Optimierungsalgorithmus zur Lösung atomarer Strukturen aus experimentellen PDFs zu kreieren. Dieser sollte nicht oder nur geringfügig von der Wahl einer theoretischen Methode abhängen. Daher haben wir einen evolutionären Algorithmus implementiert, der auf der Basis des Modells von Bisbo und Hammer [9, 10] ein Machine Learning (ML) Potential on-the-fly trainiert. Dieses wird dann genutzt, um neue Kandidaten für Strukturmodelle lokal zu optimieren [11]. Dieses ML-Potential wird dabei gemäß Gleichung 1:

$$F = \alpha \cdot R_w + (1 - \alpha) \cdot E_{DFT} \quad (1)$$

nicht nur an DFT-Energien ( $E_{DFT}$ ), sondern gleichzeitig am sogenannten  $R_w$  Faktor, als Maß des Vergleichs der gemessenen  $G_{obs}$  zur berechneten PDF  $G_{calc}$  der jeweiligen Kandidaten an jedem Punkt  $i$ , trainiert gemäß Gleichung 2:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (G_{i,obs} - G_{i,calc})^2}{\sum_i w_i G_{i,obs}^2}} \quad (2)$$

Die Fitness  $F$  neuer Strukturkandidaten wird berechnet, indem der  $R_w$ -Faktor über den Gewichtungsfaktor  $\alpha$  mit der Gesamtenergie  $E_{DFT}$  des Systems kombiniert wird. Dies erlaubt im globalen Optimierungslauf verschiedene Wichtungen für  $R_w$  und  $E_{DFT}$  innerhalb der Fitnessfunktion zu verwenden. Die beiden Extrema entsprechen einer globalen Optimierung nur auf der DFT-Energie ( $\alpha=0$ ) bzw. nur anhand der Übereinstimmung mit der PDF-Daten ( $\alpha=1$ ). Der schematische Ablauf der globalen Optimierung ist Abbildung 1 und im Detail Ref. [11] zu entnehmen.

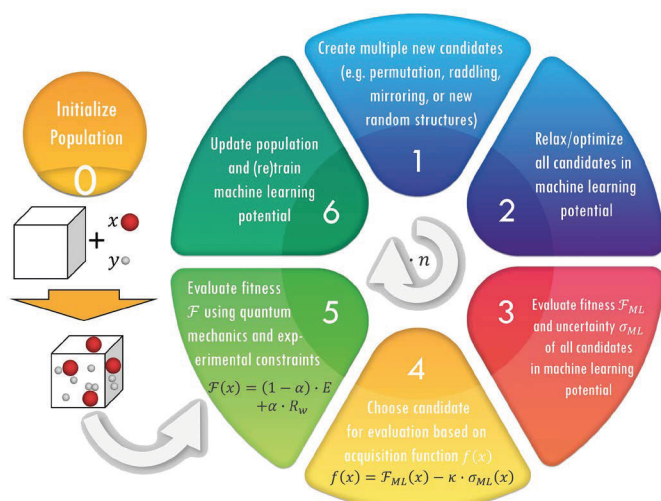


Abb. 1: Schematischer Ablauf des Evolutionären Algorithmus aus Ref. [11].

Es ist möglich, den Algorithmus nur auf Basis des Vergleichs von gemessener und beobachteter PDF durchzuführen ( $\alpha = 1$ ). Allerdings konnten wir zeigen, dass durch den Verlust der Phasen- bzw. der Richtungsinformationen beim Messen der Beugungsdaten, der so definierte  $R_w$ -Raum viel komplexer ist als die in den DFT-Berechnungen aufgestellte Potentialhyperfläche (PES) (Abb. 2). Diese Komplexität, auf Grund derer mehr Minima untersucht werden müssen, kann dazu führen, dass der Algorithmus nicht das globale Minimum findet. Hinzu kommt, dass in diesem Raum sogar bereits vergebene Atompositionen lokale Minima und keine repulsiven Maxima sind. Dies kann bei einer rein auf  $R_w$  bezogenen globalen Optimierung zur Bildung nicht-physikalischer Strukturen führen. Die gemischten Flächen hingegen sind weniger komplex als der reine  $R_w$ -Raum, zeigen aber dennoch zusätzliche lokale Minima im Vergleich zu der reinen PES. Für das in Abbildung 2 gezeigte, einfache Beispiel von 6 nm großen Anatas Partikeln ergibt sich für die  $R_w$  Optimierung das gleiche globale Minimum wie für die Optimierung basierend auf der DFT-Energie.

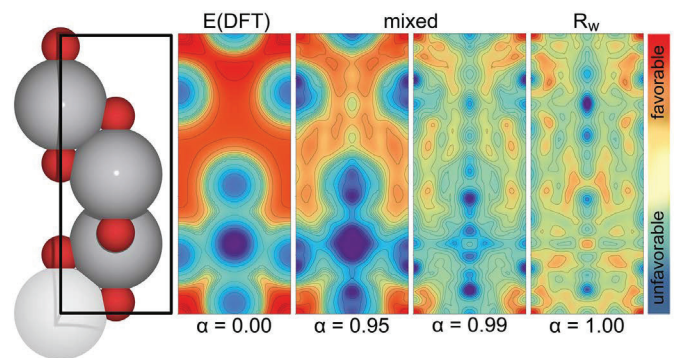
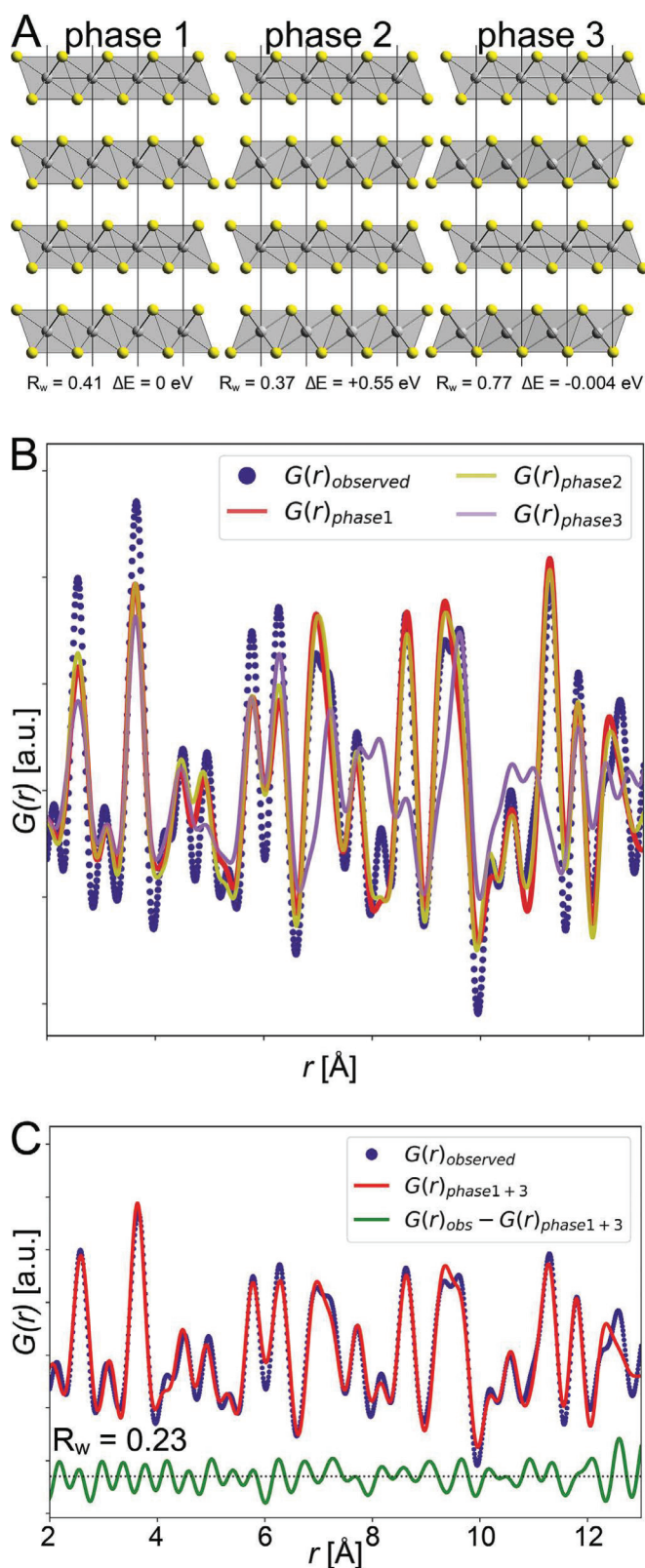


Abb. 2: Normalisierte E(DFT)-Potentialhyperfläche,  $R_w$ -Raum und kombinierte E(DFT)- und  $R_w$ -Raum-Landschaften für Anatas. Das transparente Ti-Atom wird an allen Positionen in der Einheitszelle für die gegebene korrekte Höhe platziert. Die entsprechenden DFT-Energien und  $R_w$ -Werte werden für jeden Punkt berechnet. Graue Atome sind Titan und rote Atome sind Sauerstoff. © 2023 Die Autoren. Advanced Materials veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH [11].

Wenn ein Materialpulver allerdings komplexere strukturelle Motive wie Punktdefekte oder Stapelfehler aufweist, können diese in der mittleren Struktur eines Kristalls nicht abgebildet werden. Dann können, ähnlich wie bei der bis jetzt beschriebenen Einphasenoptimierung, mehrere Strukturmodelle gleichzeitig durch globale Optimierung der DFT-PDF Kombination erzeugt werden. Als Beispiel für ein solches System dient eine Pulverprobe von  $\text{SnS}_2$ . Es ist bekannt, dass dominante, aber schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen (vdW) zwischen den Schichten für die atomare und elektronische Struktur verantwortlich sind [12]. Mit nur schwachen Wechselwirkungen zwischen den Schichten und daher nur geringen Energieunterschieden zwischen verschiedenen Stapelsequenzen bietet diese Verbindung ein hervorragendes Beispiel für potenzielle Stapelfehler. Insbesondere ist die korrekte Beschreibung von vdW-Wechselwirkungen mit Hilfe der DFT nicht einfach und bedarf der Verwendung spezieller Funktionale oder geeigneter Korrekturterme.

Während der globalen Optimierung der Struktur in einer  $1 \times 1 \times 2$ -Einheitszelle, die aus 2 Sn- und 4 S-Atomen besteht, wurden für unterschiedliche Gewichtungen von  $\alpha$  unterschiedliche Minima in den kombinierten DFT- und  $R_w$ -Räumen gefunden. Die wich-



**Abb. 3:** Kristallstruktur und gemessene und modellierte PDF von  $\text{SnS}_2$ . A: Ergebnisstrukturen der globalen Optimierung auf der Grundlage von Gl. 1 mit unterschiedlichen  $\alpha$ -Werten (Phase 1 und 2) und Ergebnisstruktur der globalen Optimierung auf der Grundlage von Gl. 1 mit Phase 1 als Referenz in einer zweiphasigen Optimierung (Phase 3); B: Vergleich der modellierten PDFs der Phasen 1, 2 und 3; C: Zweiphasiger Fit von Phase 1 zusammen mit Phase 3 an die gemessene PDF. Graue Atome sind Zinn und gelbe Atome sind Schwefel. © 2023 Die Autoren. Advanced Materials veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH [11].

tigsten drei kristallinen Phasen, die diesen Minima entsprechen, sind in Abbildung 3 abgebildet. Die erste Phase entspricht der aus der Literatur bekannten Kristallstruktur von  $\text{SnS}_2$ . In der zweiten und dritten Phase ist jeweils jede zweite Schicht in einer Ebene parallel zur ab-Ebene gespiegelt und in a-Richtung translatiert. Im Vergleich zur ersten Phase ( $R_w = 0.41$ ) passte die zweite Phase mit  $R_w = 0.37$  etwas besser zur gemessenen PDF. Dennoch sind die Unterschiede in den berechneten PDFs sehr gering und die recht hohen  $R_w$  Werte in beiden Fällen verdeutlichen, dass beide Strukturmodelle alleine nicht sehr realistisch sind. Andererseits ist Phase 2 um 0.55 eV pro  $1 \times 1 \times 2$ -Einheitszelle weniger stabil als Phase 1. Die dritte Phase ist energetisch am stabilsten, wenn auch der Unterschied zur ersten Phase vernachlässigbar ist. Allerdings ist der  $R_w$  Wert mit 0.77 wesentlich schlechter. In einem Mehrphasenfit hingegen (vgl. Abb. 3 C) wird klar, dass Phase 1 das wahrscheinlichste Strukturmotiv ist, wobei ca. jede zehnte Lage das Motiv von Phase 3 aufweist.

Eine solche Analyse der atomaren Struktur wie für die oben gezeigten Beispiele gelingt nur, wenn die experimentellen Messungen in die Strukturaufklärung durch die globale Optimierung direkt mit einfließen. Im gleichen Maße ist die Verwendung einer elektronischen Strukturmethode, wie beispielsweise DFT, notwendig, um die Komplexität des zu untersuchenden Raums zu verringern und nicht-physikalische Strukturen auszusortieren. Das zukünftige Ziel ist diese hier vorgestellte oder ähnliche Methoden zu nutzen, um geeignete Modelle für katalytisch aktive Materialien zu generieren. Hier sehen erste Versuche, um z.B. Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und Metall-Nanopartikeln zu untersuchen, vielversprechend aus. Die generierten realistischen Modelle können dann verwendet werden, um die katalytischen Prozesse selbst zu modellieren und damit eine bessere Vergleichbarkeit zum Experiment zu gewährleisten. Somit sollte es dann möglich sein, ein erweitertes Verständnis des experimentellen katalytischen Mechanismus auf atomarer Skala zu erhalten.

## Referenzen

- [1] K. C. Adamsen, N. Petrik, W. Dononelli, G. Kimmel, T. Xu, Z. Li, L. Lammich, B. Hammer, J. V. Lauritsen, S. Wendt: Origin of hydroxyl pair formation on reduced anatase  $\text{TiO}_2(101)$ , *PCCP* 2023 **25**, 13645-13653.
- [2] C. D. Feldt, R. Moreira, E. Meyer, W. Riedel, T. Risse, W. Dononelli, L. V. Moskaleva, T. Klüner: CO Adsorption on Au(332): Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C* 2018 **123**, 8187-8197.
- [3] Y. Li, W. Dononelli, R. Moreira, T. Risse, M. Bäumer, T. Klüner, L. V. Moskaleva: Oxygen-Driven Surface Evolution of Nanoporous Gold: Insights from Ab Initio Molecular Dynamics and Auger Electron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 2018 **122**, 10, 5349-5357.
- [4] W. Dononelli, T. Klüner: Oxygen activation on group 11 nanoparticles – a combined DFT and high level CCSD(T) study about size effects and activation processes, *Faraday Discussion* 2018 **208**, 105-121.
- [5] W. Dononelli, T. Klüner: Analyzing the Local Basis Set Superposition for CO adsorption on rutile(110), *Int J Quantum Chem.* 2020 **121**, e26428.

- [6] G. Wittstock, M. Baeumer, W. Dononelli, L. Lührs, T. Kluener, C. Mahr, L. V. Moskaleva, M. Oezaslan, T. Risse, A. Rosenauer, A. Staubitz, J. Weissmüller, A. Wittstock: Nanoporous gold: from structure evolution to functional properties in catalysis and electrochemistry, *Chem. Rev.* 2023 **123**, 6716–6792.
- [7] H.M. Rietveld: A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Crystallogr.* 1969 **2**, 65–71.
- [8] D. Keen, R. McGreevy: Structural modelling of glasses using reverse Monte Carlo simulation, *Nature* 1990 **344**, 423–425.
- [9] M. K. Bisbo, B. Hammer: Global optimization of atomic structure enhanced by machine learning, *Phys. Rev. B* 2022 **105**, 245404.
- [10] M. K. Bisbo, B. Hammer: Efficient Global Structure Optimization with a Machine-Learned Surrogate Model, *Phys. Rev. Lett.* 2020 **124**, 086102.
- [11] M. Kløve, S. Sommer, B. B. Iversen, B. Hammer, W. Dononelli: A Machine-Learning-Based approach for solving atomic structures of nanomaterials combining pair distribution functions with density functional theory, *Adv. Mater.* 2023 **35**, 2208220
- [12] H. Kasai, K. Tolborg, M. Sist, J. Zhang, V. R. Hathwar, M. Ø. Filsø, S. Cenedese, K. Sugimoto, J. Overgaard, E. Nishibori, B. B. Iversen: X-ray electron density investigation of chemical bonding in van der Waals materials, *Nat. Mater.* 2018 **17**, 249.

### Dr. Wilke Dononelli



Wilke studierte im Bachelor Chemie und Mathematik und im Master Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg. Anschließend promovierte er dort in Theoretischer Chemie in der Arbeitsgruppe von Thorsten Klüner. In Oldenburg konnte Wilke im Laufe der Jahre ein breites Wissen in verschiedenen Teilbereichen der Theoretischen Chemie aufbauen wie die Modellierung auf verschiedenen Größenskalen, wie einzelnen Molekülen, Reaktionen an Oberflächen

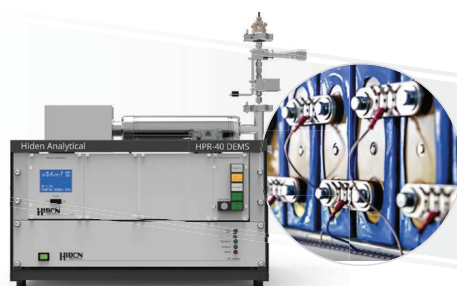
oder Phänomenen in Festkörpern. Besonders wichtig war Wilke bei allen Projekten einen direkten Bezug zum Experiment herzustellen, was zu vielen spannenden Kooperationen geführt hat. Zusätzlich beschäftigte er sich mit der Methodenentwicklung. Dies führte ihn Ende 2018 an die Århus Universität ans Insitut for Fysik zur Arbeitsgruppe von Bjørk Hammer. Dort lernte Wilke vieles über Globale Optimierung und Maschinelles Lernen. Zusätzlich konnte er hier vieles über interdisziplinäres Arbeiten lernen. Unerwartet kam dann ein Angebot der Universität Bremen als Senior Scientist/Early Career Investigator am MAPEX Center for Materials and Processes im Rahmen der „Humans on Mars“ Exzellenzinitiative zu arbeiten. Der Start im Frühjahr 2020 kollidierte mit einem globalen Großereignis und sorgte für eine unvergessliche Anfangszeit...

www.hidenanalytical.com  
info@hideneurope.de

**HIDEN**  
ANALYTICAL

## Instruments for Advanced Science

Mass spectrometers for vacuum, gas, plasma and surface science



### Differential Electrochemical Mass Spectrometry

Systems for in-situ dissolved and headspace gas analysis in electrochemistry. A range of cells and standard inlet options are available, offering both evolved off-gas and dissolved species analysis solutions.



### Catalyst Characterisation

A system for catalyst characterisation, kinetic and thermodynamic measurements; a modular system designed as a complete solution from a single manufacturer, providing optimal analysis through seamless hardware-software integration.