

## 2 Grundlagen der Simulation von Löslichkeitskoeffizienten in Polymermembranen

### 2.1 Funktion und Anwendungsfelder von Membranen

Membranen<sup>3</sup> dienen zur Trennung zweier Phasen; in der Biologie beispielsweise von Zell-Innenraum und Zell-Umgebung. Üblicherweise ist die Zusammensetzung der beiden Phasen unterschiedlich (in Bezug auf Substanz-Gehalt, Druck, ...). Im Gegensatz zu einer soliden Wand findet durch eine Membran hindurch jedoch ein Stofftransport statt. Dieser Stofftransport ist allerdings *selektiv*, so dass nicht zwangsläufig ein Ausgleich zwischen den Phasen erfolgt, sondern sich die Unterschiede in der Zusammensetzung sogar noch vergrößern können.

Der Stofftransport in *biologischen* Membranen ist sehr effizient; es wirken hier beispielsweise spezielle Carrier-Systeme, die in die Zellwand eingebunden sind. Bei der *technischen* Umsetzung der Stofftrennung durch Membranen müssen alternative Transport-Mechanismen gefunden und adäquat verwendet werden. Ein wichtiges Verfahren, im Bereich der Trennung von Gemischen kleiner Moleküle, ist die Verwendung von dichten, amorphen Polymer-Membranen (siehe nächsten Abschnitt). Unabhängig von der exakten Bauform eines technischen Membran-Moduls gibt es immer einen *Feed*-Raum (in den der Feed-Strom mit konstanter Zusammensetzung eingeleitet wird) der vom *Permeat*-Raum durch die Membran getrennt ist (siehe Abb. 1). Zwischen Feed- und Permeat-Raum besteht eine Potenzial-Differenz<sup>4</sup>, welche als Triebkraft für den Transport der membrangängigen Komponente (*Permeant*<sup>5</sup>) dient. Die angereicherte Komponente wird als Permeat aus dem Modul abgeführt, und die abgereicherte Feed-Mischung verlässt das Modul als sog. *Retentat*<sup>6</sup> und wird durch frische Feed-Mischung ersetzt.

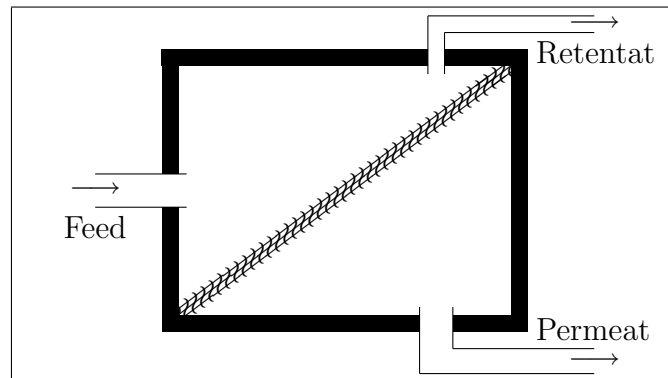
---

<sup>3</sup>lat. *membrana*: Häutchen.

<sup>4</sup>Die Potenzialdifferenz (chemisches Potenzial  $\mu$ ) wird meist durch unterschiedliche Drücke hervorgerufen, aber auch Temperaturunterschiede oder ein unterschiedliches elektrisches Potenzial sind denkbar.

<sup>5</sup>lat. *permeare*: durchwandern.

<sup>6</sup>lat. *retinere*: zurückhalten.



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau eines Membran-Permeations-Moduls

Die Permeation kann zum Beispiel im medizinischen Bereich relevant sein, bei der kontrollierten Wirkstoffabgabe (aus Pflastern oder Implantaten) oder der Aufnahme von Gewebsplasma ( $\rightarrow$  Bio-Abbau von Implantatmaterial); eine bedeutende praktische Anwendung in der Medizin ist seit vielen Jahren bereits die Blutreinigung per Dialyse. Auch im technischen Umfeld existieren reichhaltige Anwendungsfelder, wie ganz allgemein bei der Stoff-Trennung durch Membranen, oder als protonenselektive Membran in einer Brennstoffzelle.

Entsprechend dem weiten Anwendungsfeld, werden sehr unterschiedliche Materialien verwendet: Diese reichen von Zeoliten, Keramiken oder Metallen für Hochtemperatur-Anwendungen (zur Stofftrennung oder Katalyse) über das breite Feld der polymeren Materialien (die meist kostengünstig in großen Mengen hergestellt werden können), bis hin zu hoch-anwendungs-spezifischen Materialmischungen (Mixed-Matrix-Materialien, Block-Co-Polymere uvm.) die unterschiedlichste Eigenschaften in sich vereinen.

Im Kontext der vorliegenden Arbeit sind vor allem die dichten, amorphen Polymere von Interesse, wobei im Fall der Gastrennung (z. B.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) technisch vor allem glasartige Polymere zum Einsatz kommen, während in der Pervaporation vorwiegend gummiartige Materialien, wie beispielsweise PDMS (Silikon-Gummi), verwendet werden.

## 2.2 Dichte, amorphe Polymere

Polymere und andere Materialien (z. B. Glas oder Teer) werden als *amorph*<sup>7</sup> bezeichnet, wenn die Anordnung ihrer Atome keine Fernordnung aufweist. (Das Gegenteil von *amorph* wäre eine *kristalline* Struktur.)

Wenn ein Polymer bzw. eine Membran als *dicht* bezeichnet wird, so sagt dies vor allem aus, dass das Freie Volumen (s. u.) keine durchgängigen Poren in dem Material bildet, wie sie beispielsweise in Zeolithen oder auch den schwammähnlich strukturierten Mikrofiltrationsmembranen vorhanden sind.

### 2.2.1 Materialeigenschaften

**Freies Volumen** Bei amorphen Polymeren liegen die einzelnen Polymerketten in einem statistisch geknäulten Zustand<sup>8</sup> vor. In dieser Struktur sind die Freiheitsgrade des Polymer-Rückgrates teilweise eingeschränkt, so dass eine Umlagerung von Kettensegmenten erst erfolgen kann, wenn sich eine gewisse Menge thermischer Energie aufsummiert hat, und damit die energetische Barriere für eine Umlagerung eines größeren Kettenbereiches überwindbar wird. Je mehr *Freies Volumen* in der Umgebung der jeweiligen Rückgrat-Segmente vorhanden ist, um so geringer ist zumeist die zu überwindende Barriere.

Bedingt durch die statistische Knäulung der Ketten existiert in einem amorphen Polymer immer eine beträchtliche Menge an kleinen Hohlräumen, die sich zum Freien Volumen summieren. Das Freie Volumen  $V_F$  und das belegte „van-der-Waals“ Volumen  $V_W$  ergeben das geometrische Gesamt-Volumen  $V$  einer Probe, welches z.B. für Messungen der Dichte  $\rho = \frac{m}{V}$  maßgeblich ist:

$$V = V_W + V_F \quad (1)$$

---

<sup>7</sup>griech. *amorph*: ungeformt, gestaltlos.

<sup>8</sup>Mit einer Verteilung der Konformationswinkel des Rückgrates der Polymerkette gemäß der jeweiligen Boltzmann-Statistik.

Das Freie Volumen ist jeweils nach einer bestimmten Statistik verteilt [8, 9] und kann kleinere Moleküle aufnehmen. Da sich die Polymersegmente immer wieder umlagern, ändern sich auch Lage und Verteilung des Freien Volumens.

**Glasübergang** Die Segmentbeweglichkeit (s. o.) von Polymeren wird entscheidend vom Abstand der jeweiligen Einsatz-Temperatur  $T$  des Polymers von seiner *Glastemperatur*  $T_g$  beeinflusst. Gilt  $T \gg T_g$  so ist das Material ausgeprägt „gummiartig“ (engl.: *rubbery*). Die damit verbundenen, hohen Segmentbeweglichkeiten führen auch zu schneller Umordnung des freien Volumens, was im Vergleich zum „glasartigen“ Fall ( $T \ll T_g$ ) bei vergleichbarer Verteilung des freien Volumens unter anderem zu einer deutlich beschleunigten Diffusion von kleinen Molekülen führt.

### 2.2.2 Stofftransport

**Permeabilität für kleine Moleküle** Im Gegensatz zu porösen Membranen, in denen die Trennung größerer Spezies<sup>9</sup> bei der „Ultrafiltration“ vor allem durch einen Sieb-Effekt (sog. *pore-flow*) erzielt wird, ist bei dichten (also nicht-porösen) Membranen die unterschiedliche *Permeabilität* der transportierten Teilchen (Permeanten) für den Trenneffekt verantwortlich. Die Permeabilität  $P$  ist der Proportionalitäts-Faktor zwischen der Druckdifferenz  $\Delta p$  an einer Membran relativ zur Dicke  $\ell$  und dem Stoff-Fluss  $J$  pro Flächeneinheit der Membran (in  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ):

$$J = P \cdot \frac{\Delta p}{\ell} \quad (2)$$

Wie nachfolgend durch den Lösungs-Diffusions-Mechanismus [10] beschrieben, bestimmen hauptsächlich die Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten der Einzelkomponenten im Polymermaterial die beobachteten Permeabilitäten.

---

<sup>9</sup>Proteine, Bakterien, hydratisierte Ionen, Zucker.

**Lösungs-Diffusions-Mechanismus** Die Permeation einer Feed-Komponente (Permeant) durch eine dichte, amorphe Membran hindurch wird üblicherweise durch zwei geschwindigkeitsbestimmende Schritte beschrieben [2, 11, 12, 13] 1.) Die initiale Adsorption der Penetrant-Moleküle an der Oberfläche der Membran und ihr Eindringen (Sorption) ins Innere des Materials. 2.) Die Diffusion der Moleküle durch das Membranmaterial hindurch. Die Desorption an der Permeat-Seite ist hingegen in der Regel nicht von praktischer Bedeutung.

In Schritte 1 beschreibt der *Löslichkeitskoeffizient*  $S_i$  den Zusammenhang zwischen der Konzentration (dem Partialdruck)  $p_i$  des Permeanten  $i$  in der Feed-Phase und der Konzentration  $c_{i,(z=0)}$  in der obersten Schicht der Membran:

$$c_{i,(z=0)} = S_i \cdot p_i \quad (3)$$

(Mit  $z$  wird der Abstand von der Membran-Oberfläche angegeben.)

Dabei ist  $S_i$  selbst auch von der Konzentration  $c_i$  abhängig (das Material kann *quellen*). Um  $S_i$  dennoch vergleichbar (also konzentrationsunabhängig) angeben zu können wird der Löslichkeitskoeffizient (oder kurz: die Löslichkeit) im Grenzfall der unendlichen Verdünnung (*keine* Quellung) verwendet.

Der *Diffusionskoeffizient*  $D_i$  beschreibt für Schritt 2 den Zusammenhang zwischen lokaler Konzentration  $c_{i,z}$  an der Position  $z$  im Inneren der Membran und dem daraus resultierenden Fluss  $J_i$  des Permeanten  $i$  entsprechend dem ersten Fick'schen Gesetz:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_{i,z}}{dz} \quad (4)$$

(Dabei wird vorausgesetzt dass die Konzentrationen  $c_{i,z}$  im Inneren der Membran ein räumlich und zeitlich stabiles Konzentrationsprofil aufweisen; anderenfalls müsste das zweite Fick'sche Gesetz verwendet werden.)

Zusammengefasst bestimmen der Löslichkeitskoeffizient  $S_i$  und der Diffusionskoeffizient  $D_i$  einer Substanz  $i$  die zugehörige Permeabilität  $P_i$  im jeweiligen Material:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (5)$$

**Selektivität** Die Trennleistung einer Membran wird üblicherweise durch das Verhältnis der Permeabilitäten zweier Substanzen  $i$  und  $j$  ausgedrückt. Diese *Permselektivität*  $\alpha$  lässt sich analog zur Gleichung (5) als Produkt zweier Faktoren, der Diffusions-Selektivität  $\alpha^D$  und der Löslichkeits-Selektivität  $\alpha^S$  darstellen:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} \cdot \frac{S_i}{S_j} = \alpha_{i/j}^D \cdot \alpha_{i/j}^S \quad (6)$$

Eine wichtige, empirische Beobachtung in diesem Zusammenhang wurde durch Robeson [14] beschrieben:  $\alpha_{i/j}$  und  $P_i$  verhalten sich oft gegenläufig: Wird ein Material mit einer hohen Permselektivität untersucht, findet man eine geringe Permeabilität vor und umgekehrt. Ein kommerziell interessantes Material sollte jedoch sowohl hoch-selektiv als auch sehr permeabel sein.

Die Trennwirkung eines Polymers für Gemische aus Gasmolekülen ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) ist in der Regel vorwiegend diffusionskontrolliert. Dabei wird die kleinere Feed-Komponente schneller transportiert als die Größere. Bei größeren Penetranten (z. B.  $CO_2$ , Ethanol oder Benzol) hingegen sind oft die Unterschiede in der Löslichkeit entscheidend. Dann tritt zumeist eine Selektivität zu Gunsten der größeren Feed-Komponente auf.

Die Vorhersage der Löslichkeit von kleinen und mittelgroßen Molekülen in Polymermaterialien ist daher ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung von maßgeschneiderten Materialien zur Lösung von Aufgaben in denen die Permeation eine Rolle spielt. Das trifft insbesondere im Fall der *Pervaporation* zu, deren Trenneffekt häufig weitgehend löslichkeitskontrolliert ist.

### 2.3 Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit

Nach Gleichung (5) läßt sich der Löslichkeitskoeffizient einfach aus experimentell (mittels der *time lag* Methode) ermittelten  $P$ - und  $D$ -Werten berechnen. Zur präzisen Ermittlung der Löslichkeit wird diese jedoch besser direkt gemessen. Zwei allgemeine Messmethoden stehen hierfür zur Verfügung:

**Messung der Gewichtszunahme des Polymers** Hierzu wird eine *Sorptionswaage* verwendet, in deren Innenraum sich ein Wägekorb mit der Materialprobe befindet. Die Sorptionswaage kann die Gewichtszunahme der Polymerprobe (von oftmals nur wenigen Mikrogramm) *sehr* präzise bestimmen. Der Probenraum wird zunächst evakuiert und dann kontrolliert mit einer gewissen Menge Proben-Gas oder -Dampf gefüllt. Das Gewicht der Probe wird verfolgt während es aufgrund der Sorption von Gasmolekülen ansteigt.

**Messung des Druckabfall der Gasphase** Hierzu wird ein Probenraum benötigt, dessen Volumeninhalt *exakt* bekannt ist. Die Probe wird darin evakuiert, und dann mit einem definierten Partialdruck des Probe-Gases oder -Dampfes beaufschlagt. Ein Teil der Gasmoleküle wird von der Polymerprobe sorbiert, daher sinkt der beobachtete Druck im Probenraum wieder etwa ab.

Aus der Kinetik von Gewichts- bzw. Druck-Änderung (Auftragung gegen die Zeit) wird die Stufenhöhe bzw. die Dauer bis zum Erreichen eines Gleichgewichts-Zustandes ermittelt. Daraus lassen sich der Löslichkeitskoeffizient  $S$  und auch der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmen.

Die Ergebnisse der direkten Sorptions-Messungen sind zwar präziser als die Bestimmung über  $S = P/D$ , jedoch weisen sie immer noch einen beträchtlichen<sup>10</sup> Messfehler auf und zeigen deutliche Abweichung zwischen unterschiedlichen, unabhängigen Messungen. Dies liegt zum einen darin begründet, dass sehr kleine Gewichts- bzw. Druck-Differenzen bestimmt werden müssen; zum Anderen ist auch die Vorbereitung der Materialproben diffizil. (Es ist beispielsweise schwierig, die allerletzten Spuren von Lösungsmitteln aus der Herstellung zu entfernen.) Weiterhin können Polymere auch „altern“, wodurch sich ihre Eigenschaften ebenfalls verändern.

---

<sup>10</sup>Beispielsweise  $\pm 60\%$  für *n*-Pentan in PET [15]:  $S = (0.82 \pm 0.32) \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ bar}$ .

## 2.4 Grundlagen der atomistischen Simulation

### 2.4.1 Kraftfeld-basierte Simulationen

Um die Bewegung von Atomen in Raum und Zeit korrekt zu beschreiben, müsste im Idealfall die Schrödingergleichung in ihrer zeitabhängigen Form gelöst werden. Dies ist analytisch derzeit aber nur für sehr einfache Systeme möglich. Für größere Systeme müssen daher bereits Vereinfachungen (z. B. die Dichte-Funktional-Theorie) angewendet werden, um alle vorhandenen Wechselwirkungen zwischen den Elektronenhüllen der Atome zu beschreiben. Allerdings sind auch hier Grenzen gesetzt, die spätestens mit einigen hundert Atomen erreicht werden. Möchte man noch größere Systeme beschreiben, so muß ein weiterer Schritt der Vereinfachung akzeptiert werden: Die Wechselwirkungen zwischen den Atomen werden dann mit Hilfe der klassischen Newton'schen Mechanik behandelt. Die Atome werden hierbei als Kugeln<sup>11</sup> angesehen, deren gebundene und nicht-gebundene Wechselwirkungsenergien z. B. mit den in Anhang A.3 dargestellten Termen (ähnlich wie mechanische Federn) beschrieben werden.

Aus der Kenntnis der aktuellen Lage  $\vec{r}_i$  aller  $N$  Atome und deren Wechselwirkungstermen läßt sich direkt die innere (potenzielle) Energie  $U$  des Systems berechnen (vgl. Gleichung (9)) deren Gradient dann die auf jedes Atom  $i$  wirkende Kraft  $\vec{F}_i$  liefert:

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (7)$$

( $\nabla_{\vec{r}_i}$  ist der Gradientenoperator bezüglich der kartesischen Koordinaten des  $i$ -ten Atoms.)

Diese Kräfte bestimmen die Bewegung (Beschleunigung) eines jeden Atoms. Letztendlich läuft eine molekular-dynamische Simulation von Atomen in Raum und Zeit damit auf das Integrieren der Newton'schen Bewegungsgleichungen hinaus:

$$\vec{F}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i \quad (8)$$

( $m_i$  ist die Masse des  $i$ -ten Atoms,  $\ddot{\vec{r}}_i$  ist die zweite zeitliche Ableitung der Ortskoordinate dieses Atoms, sprich: sein Beschleunigung.)

---

<sup>11</sup>Kugeln mit Masse und (Partial-) Ladungen.



Die Beiträge zur potenziellen Energie lassen sich z. B. wie folgt unterscheiden:

$$U = E_{\text{pot}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{crossterm}} + E_{\text{nonbond}} \quad (9)$$

$$\text{wobei} \quad E_{\text{valence}} = E_{\text{bonds}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{oop}} \quad (10)$$

$$\text{und} \quad E_{\text{nonbond}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (+E_{\text{hbond}}) \quad (11)$$

(Die Bedeutung der symbolischen Terme ist in Anhang A.3 erläutert.)

Die Parameter aller Wechselwirkungsenergien (kovalente Wechselwirkungen und nicht-bindende Wechselwirkungen wie van-der-Waals oder elektrostatische Coulomb Energien) sind in umfangreichen Listen für alle beteiligten Atomtypen tabelliert und bilden (zusammen mit den anzuwendenden Gleichungen) das jeweilige *Kraftfeld*.

Es existieren viele Kraftfelder für unterschiedlichste Anwendungs-Fälle, beispielsweise für biologische Makromoleküle: Peptide, DNA oder Protein-Faltung in flüssiger Umgebung, zur Spektren-Simulation in der Gasphase, für Gläser, Kristalle oder Zeolithe, für Komplexe und metallische Legierungen oder diverse Varianten amorpher, organischer Polymermaterialien. Jedes Kraftfeld enthält dabei Parameter, die auf Messexperimenten oder quantenmechanischen Simulationen beruhen und die daraufhin optimiert wurden, für den jeweiligen Anwendungsfall möglichst viele interessierende physikalische Größen möglichst realistisch (bei Verwendung von möglichst wenig Ressourcen<sup>12</sup>) zu reproduzieren. Da es sich bei der kraftfeld-basierten Simulation allerdings (siehe oben) um eine Vereinfachung handelt, kann es auch einzelne Aspekte von Simulationen<sup>13</sup> geben, die der Realität nicht hinreichend nahe kommen.

Dies erfordert es, alle aus den Simulationen abgeleiteten Ergebnisse zumindest auf Plausibilität zu prüfen und die möglichen Fehlerbereiche durch Vergleich mit gemessenen Parametern ähnlicher Systeme abzuschätzen.

---

<sup>12</sup> Ressourcen wie Rechenzeit und Speicherbedarf; daher Verwendung vergleichsweise einfacher Rechenvorschriften und Verzicht auf umfangreiche Parameter-Tabellen.

<sup>13</sup> Beispielsweise die exakten Schwingungsfrequenzen von adsorbierten Molekülen oder die Bindungsabstände von Wasserstoffbrücken.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurde ausschließlich<sup>14</sup> das moderne COMPASS-Kraftfeld (siehe Anhang A.3) verwendet, welches von ACCELRY'S INC. für eine gute Darstellung des PVT-Verhaltens kondensierter Materie optimiert wurde. Dieses Kraftfeld beinhaltet die Parameter für eine Reihe<sup>15</sup> von Elementen des Periodensystems und beschreibt die Wechselwirkungen mit Hilfe der in Anhang A.3 genannten Kraftfeld-Gleichungen und -Konstanten. Zur realistischen Simulation beinhaltet das COMPASS-Kraftfeld mehrere Parametersätze für jedes Atom, abhängig davon, in welcher chemischen Umgebung sich ein Atom aufhält: Der Kohlenstoff in Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) verhält sich somit anders als der Kohlenstoff in Methan ( $\text{CH}_4$ ) oder in einem aromatischen Ring (wie z. B. im Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Diese Differenzierung der einzelnen Elemente in unterschiedliche *Atomtypen* reduziert den Qualitätsverlust beim Übergang von der quantenmechanischen Beschreibung zur klassisch-mechanischen Beschreibung.

#### 2.4.2 Periodische Randbedingungen

Bei der Simulation von kondensierter Materie kann aus verständlichen Gründen nur ein gewisser, repräsentativer Ausschnitt (die sog. *Simulationszelle*<sup>16</sup>) des Materials rechnerisch betrachtet werden. Damit an der Außengrenze der Simulationszelle kein abrupter Wechsel der Materialeigenschaften stattfindet, muss außerhalb der Zelle eine Umgebung geschaffen werden, die dem Material im Inneren der Zelle in allen relevanten Aspekten gleicht. Unter diesen Voraussetzungen gelingt die Vorhersage von Volumen- (*bulk*-) Eigenschaften ohne Beeinflussung durch die Oberflächen-Effekte einer räumlich begrenzten Repräsentation.

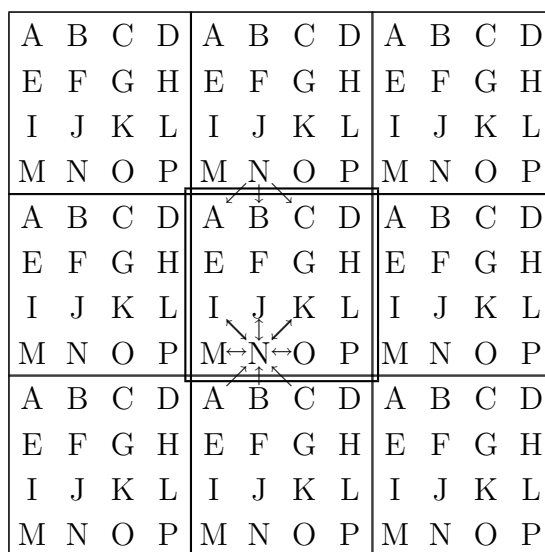
Da also die Umgebung der Zelle quasi ununterscheidbar vom simulierten Ausschnitt sein soll, wird praktisch der Raum um die simulierte Zelle herum mit exakten Kopien des simulierten Materials in der Zelle gefüllt. Dies ist in Abbildung 2 gezeigt: dabei

---

<sup>14</sup>Die einzige Ausnahme stellt die Simulation von Argon in 4.4.2 dar. Dort wird das CVFF-Kraftfeld verwendet, weil ein nichtbindendes (12,6)-Lennard-Jones Potenzial benötigt wird.

<sup>15</sup>Den Schwerpunkt der von COMPASS berücksichtigten Elemente stellen die für Polymere relevanten Elemente dar.

<sup>16</sup>Die Simulationszelle ist üblicherweise ein Würfel oder Quader.

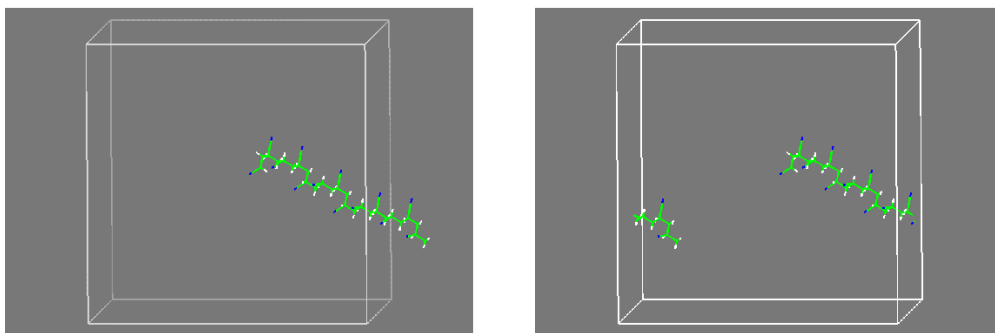


**Abbildung 2:** Periodische Randbedingungen (schematisch): Nur die Teilchen „A“ bis „P“ im inneren Quadrat werden simuliert, die *Geister*-Teilchen in den umliegenden Quadraten kopieren das Verhalten ihrer Originale im Inneren und beeinflussen alle jeweils erreichbaren Original-Teilchen (dargestellt für das Teilchen „N“).

werden alle Wechselwirkungen ( $\leftrightarrow$ ) beispielsweise des Teilchen N mit seinen Nachbarn in der Zelle berücksichtigt. Zusätzlich wird N von den Kopien der Teilchen A, B und C beeinflusst, während die Kopie von N seinerseits die Originale von A, B und C beeinflusst.

Die periodischen Randbedingungen (*periodic boundary conditions*) ermöglichen es, ein quasi unendlich ausgedehntes Modell des Materials zu simulieren. Sollte ein Partikel (durch Bewegung) oder die Rückgrat-Bindung eines Polymers eine Außenkante der Zelle überqueren, so kommt von der entgegengesetzten Seite eine entsprechende Kopie wieder in die simulierte Zelle hinein. Dies ist in Abbildung 3 beispielhaft dargestellt.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Bulk-Modelle sind würfelförmig, d. h.  $a=b=c$  und  $\alpha=\beta=\gamma = 90^\circ$ . Dies vereinfacht die geometrischen Berechnungen bezüglich der Atom-Koordinaten und Lage der Außenkanten der Zellen — prinzipiell könnte aber die hier beschriebene, verallgemeinerte Methode zur Löslichkeitssimulation beispielsweise auch auf triklinen Modelle angewendet werden.



**Abbildung 3:** PAN-Oligomer als Beispiel für periodische Randbedingungen: Links sind alle Atome mit ihren realen Koordinaten abgebildet; Rechts sind die Koordinaten periodisch ins Innere der Simulationzelle verschoben.

### 2.4.3 Maximale Wechselwirkungsreichweite: *Cutoff*

Bei der Simulation von Systemen unter periodischen Randbedingungen ergeben sich theoretisch unendlich viele nichtgebundene Wechselwirkungs-Paare im System. Um deren Beiträge zur Gesamt-Energie des Systems in einer endlichen Zeit zu bestimmen, werden Obergrenzen (sog. *Cutoffs*) für den berücksichtigten Paar-Abstand verwendet: Die Wechselwirkungen zwischen weit entfernten Atomen sind nur äußerst gering, daher werden alle Wechselwirkungen auf Null gesetzt, für Paare die weitere als eine gewählte Cutoff-Entfernung voneinander entfernt sind. Der sich hierdurch ergebene Fehler sinkt mit steigendem Cutoff-Wert; wohingegen die Rechenlast mit etwa der 3ten Potenz der Cutoff-Entfernung steigt. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sich die berechneten System-Energien für die in Kapitel 4 beschriebenen Modellsysteme bei Cutoff-Werten größer als etwa 1.2 nm nicht mehr signifikant ändern.

Die nichtgebundenen *Coulomb* Paar-Wechselwirkungen reichen deutlich weiter ( $\sim 1/r$ ) als die van-der-Waals Paar-Wechselwirkungen ( $\sim 1/r^6$ ). Um auch für die Coulomb Energien den vorgenannten Cutoff verwenden zu können, werden die Moleküle logisch in Ladungsgruppen (*charge groups*) untergliedert, die in der Summe der atomaren Partialladungen insgesamt elektrisch neutral ( $\pm 0$ ) sind. Die Dipol–Dipol-Wechselwirkungen zwischen solchen neutralen Ladungsgruppen klingen deutlich schneller ( $\sim 1/r^3$ ) mit der

Entfernung ab, so dass nicht extra ein *größerer* Cutoff für die Coulomb-Wechselwirkungen verwendet werden muss. Das Cutoff-Kriterium wird bei der Verwendung von Ladungsgruppen nur noch für *ein* ausgewähltes, zentrales „Schalt-Atom“ der Ladungsgruppe berechnet: wenn der Abstand zweier Schaltatome größer als der Cutoff wird, so betrifft die Null-Setzung der gegenseitigen Wechselwirkungen *alle* in den beiden beteiligten Ladungsgruppen enthaltenen Atome, anderenfalls werden alle individuellen Paar-Wechselwirkungen berücksichtigt.

Die Verwendung eines Cutoffs ist bei der Simulation eines periodischen, *amorphen* Systems auch notwendig, um Artefakte zu vermeiden, die durch die periodische Translationssymmetrie verursacht würden. Der Cutoff muss für amorphe Systeme also immer kleiner gewählt werden, als die Hälfte der kürzesten Kantenlänge der (kubischen) Simulationszelle; hierdurch ist sichergestellt, dass kein Atom in der Zelle mehrfach mit einem anderen Atom (bzw. dessen periodischen Kopie) in Wechselwirkung tritt. (Für kristalline Systeme ist häufig genau das Gegenteil gewünscht: Innerhalb des Cutoffs sollten möglichst eine Kopie des Original-Atoms in jede Richtung liegen, um die Periodizität gut abzubilden.)

⇒ Da die ungebundenen Wechselwirkungen bis ca. 1 nm wirksam sind, sollte der Cutoff für ein amorphes System mindestens ebenso groß sein, und die Simulationszelle somit mindestens 2 nm Kantenlänge in jeder Dimension aufweisen.

#### 2.4.4 Temperatur-Regelung

Am Anfang einer Simulation, nachdem bereits alle Atom-Positionen  $\vec{r}_i(t=0)$  einer Polymerpackung bekannt sind (siehe 2.5) muss jedem Atom ein erster Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}_i(t=0)$  zugewiesen werden. Die Gesamtheit aller zugewiesenen Vektoren bestimmt dann über das Äquipartitions-Prinzip die (initiale) Temperatur  $T$  des Systems:

$$E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{(3N - 6)}{2} k_B T \quad (12)$$

( $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante;  $(3N-6)$  ist die Anzahl der Freiheitsgrade einer  $N$ -atomigen Polymerpackung.)

Die x-, y- und z-Komponente der verwendeten Geschwindigkeitsvektoren sind gemäß der Maxwell–Boltzmann Verteilung um den für die jeweilige Temperatur wahrscheinlichsten Wert verteilt. Weil sich im Verlauf der MD-Simulation Kinetische und Potenzielle Energie ineinander umwandeln können, muss die Temperatur in Form der Geschwindigkeitsvektoren kontrolliert und ggf. angepasst werden. Die einfachste Methode hierzu stellt die uniforme, direkte Skalierung aller Geschwindigkeitsvektoren dar, die immer durchgeführt wird, sobald die ermittelte Temperatur einen zulässigen Bereich verlässt. Diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit während früherer Stufen der Modell Equilibrierung verwendet.

Bei den nachfolgenden Produktionsläufen der fertigen Packungen wurde dagegen die Berendsen Methode [16] der Kopplung an ein externes Temperatur-Bad mit einer gewissen Zeitkonstante genutzt.

#### 2.4.5 Druck-Regelung

Für die Berechnung des aktuellen Druckes aus den Ortsvektoren  $\vec{r}_i$  und Kräften  $\vec{F}_i$  einer atomistischen Modellstruktur findet das Virialtheorem mit

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (13)$$

Verwendung. Der hydrostatische Druck ergibt sich dann aus der Beziehung

$$pV = Nk_bT + \frac{2}{3} \langle W \rangle_t \quad (14)$$

woraus auch ersichtlich wird, dass der Druck  $p$  nur bei Verwendung eines konkreten System-Volumens  $V$  definiert ist.

Zur Druck-Regelung wird die Berendsen Methode [16] der Ankopplung des simulierten NpT Systems an ein externes Druckbad verwendet. Dabei erfolgt bei jedem Simulationsschritt eine Skalierung der Kantenlänge der Simulationszelle sowie aller enthaltenen Atomkoordinaten um einen Faktor

$$u = \left( 1 + \frac{\Delta t}{\tau_p} \cdot \gamma_p \cdot [p - p_0] \right)^{1/3} . \quad (15)$$

( $p_0$  ist der gewünschte Ziel-Druck,  $\gamma_p$  ist die Systemkompressibilität und  $\tau_p$  ist die Relaxationszeitkonstante (etwa 0.1 ps).)

$\gamma_p$  und  $\tau_p$  bestimmen die Stärke der Kopplung zwischen Simulationszelle und Druckbad. Wenn  $\gamma_p$  nicht aus Messungen bekannt ist, wird die Kompressibilität von Wasser ( $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ ) verwendet.

#### 2.4.6 Molecular Modelling mit Accelrys Software Tools

Die in dieser Arbeit verwendeten Simulationen wurden mit Software der Firma ACCELRYSS INC. (zuvor MOLECULAR SIMULATIONS INC. (MSI) und BIOSYM INC.) durchgeführt. Die Software „*Insight II*“ (Version 4.0.0P+) zur Visualisierung und Steuerung steht für SGI-IRIX Workstations zur Verfügung; die Software „*Materials Studio Modelling*“ (kurz: *MS Modelling*, Version 3.2) läuft auf Wintel-PCs. Beide Oberflächen dienen vornehmlich der Visualisierung und Analyse der Packungsmodelle; die eigentlichen Berechnungen und Anwendungen der hier genannten Simulations-Techniken werden von separaten Client-Programmen ausgeführt, die manuell von der Kommandozeile aus, bzw. verdeckt von *Insight II* oder *MS Modelling* gestartet werden und über Konfigurations- und Script-Dateien gesteuert werden. Die Client-Programme stehen für ein größeres Spektrum an Plattformen zur Verfügung (z. B. auch Linux oder Tru64 auf Itanium/Opteron bzw. PowerPC). Der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Client ist „*Discover*“ (Version 99.1), welcher MD-Simulationen und Minimierungen ausführt und Trajektorien analysiert; weiterhin wurde beispielsweise „*AmorphousCell*“ (Version 10.0) verwendet, um amorphe Polymer-Packungen zu konstruieren.

Der Vorteil von *Insight II* besteht vor allen darin, dass auch diese Software über Scripte reproduzierbar gesteuert werden kann, das neuere *MS Modelling* kann hingegen vor allem durch hochwertige Visualisierung punkten.

Die Script-Sprache von *Discover* (BTCL) ist gut dokumentiert und (da auf TCL basierend) leicht erweiterbar, so dass viele Aufgaben vollständig ohne Rückgriff auf die vorgenannten Visualisierungsmodule gelöst werden konnten.

## 2.5 Erzeugung von „realistischen“ Packungsmodellen für Polymere

Diese Aufgabe ist nicht trivial, denn schließlich lassen sich von amorphen Materialien nicht experimentell die exakten Positionen aller Atome im Raum ermitteln (wie es bei kristallinen Proben mittels der Röntgenbeugung ein für alle mal möglich ist) und als Anfangs-Position für die Simulation verwenden. Vielmehr muss eine Methode verwendet werden, die alle bekannten (bzw. relevanten) Eigenschaften der amorphen Polymere bestmöglich abzubilden vermag. Bewährt<sup>17</sup> hat sich hierbei die Methode von Theodorou und Suter [20, 21], welche das Polymer entlang seiner Rückgrat-Kette unter periodischen Randbedingungen segmentweise konstruiert. Diese Methode basiert auf der Erkenntnis [22], dass sich die globalen Abmessungen<sup>18</sup> von (1) Polymerketten in der Schmelze, (2) festen amorphen Polymeren und (3) einer isolierten Kette nicht unterscheiden. Damit sollte auch die charakteristische Konformationswinkelverteilung in den drei genannten Fällen etwa identisch sein. Somit werden bei der Methode von Theodorou und Suter zur Erzeugung einer Start-Konfiguration<sup>19</sup> der Polymerpackung die Rückgrat-Bindungen des Polymers unter Verwendung der bekannten Konformationswinkelverteilung der Freien Polymerkette aufgebaut: für das Polymer wird zunächst untersucht, welche Torsionswinkel (cis, gauche, trans, eclipsed, anti-gauche, skew, etc.) und Torsionswinkel-Kombinationen energetisch günstig sind<sup>20</sup> und dann werden diese Konformationswinkel entsprechend des Verhältnissen der Boltzmannfaktoren ihrer Energieminima verwendet<sup>21</sup>.

---

<sup>17</sup>Alternative Packmethoden wären beispielsweise: das „polymerisieren“ von Monomereinheiten, die zufällig im Raum verteilt wurden [17], *parallel rotating* [18], oder Theodorou–Suter-Packen bei verringerter Dichte, gefolgt von einer NpT MD-Simulation mit wachsendem Druck um die Ziel-Dichte zu erreichen [19]. Die Beschreibung dieser Methoden liegt allerdings jenseits des Themas dieser Arbeit.

<sup>18</sup>Dies sind z. B. der mittlere quadratische End-zu-End Abstand oder der mittlere quadratische Trägheitsradius.

<sup>19</sup>Der Begriff „Konfiguration“ bezeichnet in dieser Arbeit die räumliche Anordnung (sog. *Konformation*) einer Gruppe von Molekülen und nicht die *konfigurative* Anordnung chiraler Moleküle.

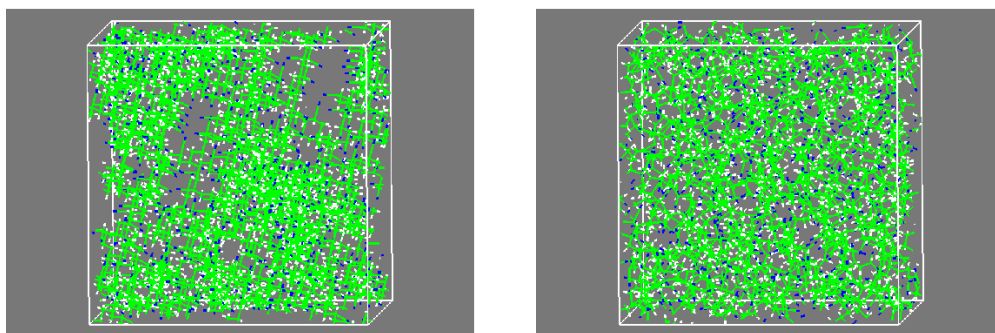
<sup>20</sup>Die Konformationswinkelverteilung einiger gut untersuchter Rückgrat-Segmente kann auch aus der RIS-Theorie (*rotate-isomeric-states* [23]) abgeleitet werden.

<sup>21</sup>Die Häufigkeits-Verteilung wird mittels eines Metropolis-Kriteriums [24] gesteuert.



Die Größe der verwendeten periodischen Simulationszelle wird von der Länge (Masse) der Polymerkette und der experimentell ermittelten<sup>22</sup> Dichte des Materials bestimmt ( $\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho}$ ).

Die mit der Theodorou–Suter Methode erhaltenen amorphen Anfangs-Konfigurationen der Polymerpackungen haben in dieser Arbeit bereits die experimentelle Polymerdichte und zeichnen sich durch die weitestgehend natürliche Verteilung der Konformationswinkel aus. Allerdings weisen sie meist Mängel in der Berücksichtigung von Effekten des ausgeschlossenen Volumens und damit bezüglich der Verteilung des Freien Volumens auf (siehe Abb. 4 links) und müssen daher noch equilibriert werden, um ein *realistisches* Modell zu erhalten (Abb. 4 rechts).



**Abbildung 4:** Vergleich einer Start-Packung (links) mit einer equilibrierten Packung (rechts).

Zum Equilibrieren werden Energie-Minimierungen und hauptsächlich MD-Simulationen genutzt. Dabei muss beachtet werden, dass diese Simulationen auch mit modernen Computern nur über einige Nanosekunden realisiert werden können, während die Relaxationszeit „echter“ amorpher Polymere um viele Größenordnungen höher liegen. Daher werden in der Equilibrierungsphase eine Anzahl von (in Anhang A.4.3 näher beschriebenen) „Manipulationen“ eingesetzt — wie die zeitweilige Nutzung höherer

---

<sup>22</sup>Ist die Dichte des Materials nicht bekannt, lässt sie sich auch durch z. B. QSPR Methoden abschätzen.

Temperaturen oder die Skalierung von Kraftfeldparametern — die es ermöglichen die Relaxation in einer praktikablen Zeitspanne zu bewirken.

Bevor eine erzeugte Packung für die weitere Auswertung verwendet werden kann, muss geprüft werden, ob sie bestimmten Qualitäts-Kriterien genügt. Hierzu zählt neben einer visuell mehr oder weniger homogenen Verteilung der Atome in der Packung (Abb. 4 rechts), dass sich die System-Parameter ( $P$ ,  $V$ ,  $T$  und Beiträge der unterschiedlichen Energien zur Gesamtenergie) bei einer MD-Simulation nicht systematisch verändern. Weiterhin werden Löslichkeit und Diffusivität kleiner Gase in dem Material bestimmt und experimentellen Werten gegenübergestellt.

In Anhang A.4.4 ist die Erzeugung der hier verwendeten Packungsmodelle von PDMS konkret beschrieben.

## 2.6 Berechnungsmethoden für Löslichkeitskoeffizienten

### 2.6.1 Methodenübersicht und Grenzen

Es gibt auf der Basis molekularer Simulationen seit rund 40 Jahren etablierte Monte Carlo<sup>23</sup> Methoden, z. B. von Widom [25] (siehe 2.6.2) und von Gusev und Suter [26, 27, 28] (siehe Seite 132 im Anhang), die durch Einfügung von Test-Partikeln das chemische Exzesspotenzial von Molekülen in unterschiedlichen Material-Modellen (Polymere, Zeolithe, Flüssigkeiten) berechnen und vorhersagen können. Das „chemische Exzesspotenzial einer Substanz  $i$  bei unendlicher Verdünnung“  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  in einem Matrixmaterial steht mit dem Löslichkeitskoeffizienten (kurz: mit der „Löslichkeit“)  $S_i$  in folgender Beziehung:

$$S_i = \frac{T^\circ}{p^\circ \cdot T} \cdot \exp\left(\frac{-\mu_i^{\text{ex},\infty}}{RT}\right) \quad (16)$$

(Das hochgestellte  $^\circ$  steht für Standard-Bedingungen von Temperatur  $T$  und Druck  $p$  (273.15 K bzw. 101.3 kPa) und  $R$  ist die universelle Gaskonstante  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .)

---

<sup>23</sup>engl. „*grand canonical Monte Carlo*“ GCMC.

Ein Problem ergibt sich, wenn die Berechnungsmethoden für  $\mu_i^{\text{ex},\infty}$  mittels Partikel-Einfügung auf Systeme mit geringem freien Volumen (und darum handelt es sich bei den meisten amorphen Polymeren) angewendet werden sollen. Die Einfügewahrscheinlichkeiten sind dann nur für *kleine* Test-Partikel (wie beispielsweise die gasförmigen Penetranten Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff) hinreichend groß. Bereits für mittelgroße Penetranten (größer als Methan, also beispielsweise Benzol) versagt die „einfache“ Einfügemethode nach Widom völlig, da *keinerlei* Einfügungen ohne starke Überlappung mit dem Matrix-Material (kurz: mit der „Matrix“) möglich sind. Grund hierfür ist, dass in der genannten Methode die notwendige strukturelle Anpassung der jeweiligen Matrix an größere Penetrant-Moleküle (durch Veränderung zahlreicher Konformationswinkel) nicht realisiert wird.

Einige ausgefeilte Methoden wurden entwickelt, um die Probleme bei der der Einfügung zumindest mittelgroßer Penetranten zu umgehen. (Diese Aufgabenstellung betrifft nicht nur die Bestimmung von chemischem Exzesspotenzial und Löslichkeitskoeffizienten.)

**energy/cavity bias** Hierbei werden in der Matrix zunächst Regionen mit geringer Dichte ermittelt. Die nachfolgenden Einfüge-Versuche für einzelne Penetranten werden dann bevorzugt in diesen Regionen vorgenommen. Diese Methode [29, 30, 31] wird erfolgreich für die Löslichkeitsberechnung von Aromaten in Zeolithen angewendet, welche eine mikroporöse Struktur mit bis zu Nanometer großen freien Poren und Kanälen aufweisen [32]. (Dichte, amorphe Materialien — wie in der vorliegenden Arbeit untersucht — können hingegen von dieser Methode nicht profitieren, weil die in ihnen enthaltenen, typischen Löcher *kleiner* sind als die Penetranten Benzol, Heptan, etc.)

**configurational bias** Hierbei erfolgt die Einfügung nicht als komplettes Molekül, sondern der einzufügende Penetrant passt sich quasi der Matrix an, indem zunächst nur *eine* Bindung (zwei Atome) an einem zufälligen Ort (mit zufälliger Orientierung) eingesetzt wird und die weiteren Atome dann Bindung-für-Bindung

schrittweise angefügt werden. Dabei werden für jede Bindung diejenigen Konformationswinkel bevorzugt, die zu einer energetisch günstigen Konfiguration des Gesamtsystems führen. Diese Methode [33, 34, 35, 36, 37, 38] wird erfolgreich für Alkan-Ketten (auch verzweigte) bis hin zu C70 (70 Methylen-Einheiten) verwendet [39, 40]. Für die längsten Ketten wurde jedoch meistens die Lage des mittleren Bereiches einer zuvor entfernten Ketten wiederverwendet und nur die etwa 15 ersten Rand-Glieder der Kette änderten ihre Position [41]. (Grenzen: siehe *recoil growth*)

**recoil growth** Hierbei wird ähnlich wie bei *configurational bias* die Einfügung eines Kettenmoleküls schrittweise vorgenommen; wenn jedoch die neu gebildete Kette in eine Sackgasse „hineingewachsen“ ist, so werden die letzten Kettensegmente rückwärts wieder abgebaut und in eine andere Richtung erneut auf- und weitergebaut [42, 43]. (Diese Methode und *configurational bias* sind nur auf lineare Kettenmoleküle anwendbar. Enthält der Penetrant Seitenketten, Ringe oder größere, starre Abschnitte, so sind beide Techniken nicht anwendbar.)

**free energy perturbation** Hierbei ist der Penetrant bereits anfangs vollständig im Matrix-System enthalten, jedoch ist es durch einen Parameter  $\lambda=0$  entkoppelt, quasi „durchsichtig“ gemacht, worden. Zum Einfügen wird  $\lambda$  in kleinen Schritten von Null in Richtung Eins geändert und die dadurch verursachten kleinen Änderungen der System-Energie werden summiert, um als Einfügungs-Energie verwendet zu werden.

Die Atome eines erst leicht eingekoppelten Penetranten können sehr dicht an einem Matrix-Atom liegen, so dass extremen Energiewerten auftreten können. Dem wird entgegengewirkt, indem das Wechselwirkungspotenzial angepasst wird, um für geringste Abstände einen endlichen Sättigungswert zu erreichen. Für alle *realistischen* Atom-Abstände hingegen werden Werte erhalten, die mit dem Ursprungs-Potenzial übereinstimmen, so dass die ermittelten Löslichkeiten nicht

verfälscht werden [44]. (Berechnet wurden nur die Löslichkeit eines fluiden Systems: Edelgasen in Wasser. Theoretisch könnte bei ringförmigen Penetranten ein unrealistisches *Spearing* (s. Fußnote auf Seite 137) erzeugt werden.)

**expanded ensemble** Auch hier wird ein nur teilweise eingekoppelter Penetrant verwendet, allerdings wird  $\lambda$  nicht monoton von Null auf Eins geändert: Im Verlauf einer MD- oder MC-Simulation schwankt der Parameter *frei* zwischen Null und Eins, je nachdem, welche Änderungsrichtung gerade energetisch günstiger ist. Die Methode [45, 46, 47] wurde beispielsweise für Aromaten in Alkanen [48], flüssiges Benzol [49] (siehe auch Abschnitt 4.4.3) und Wasser–Alkan Mischungen (bis *n*-Hexan) [50] qualitativ erfolgreich verwendet. Die berechneten chemischen Exzesspotenziale der flüssigen Systeme lagen für 300 K im Bereich der Streuung zwischen unterschiedlichen Experimentatoren.

**extended ensemble MD** Hierbei wird der Penetrant nicht schrittweise, sondern kontinuierlich ein- bzw. aus-gekoppelt. Der Kopplungs-Parameter wird dabei analog zu einer Orts-Koordinate eines Atoms im System behandelt [19, 51, 52]. Angewendet wurde die Methode beispielsweise zur Bestimmung der Löslichkeit von Chloroform in PDMS [51] (siehe hierzu auch Abschnitt 4.6, Seite 111).

**scission-fussion** Diese Technik vermeidet es gänzlich, zusätzliche Penetranten in das System einzufügen und erreicht die Manifestation eines kurzen Kettenmoleküls an einer neuen Stelle, indem dort das Ende einer Polymerkette *abgeschnitten*, und an anderer Stelle ein kurzes Kettenmolekül ans Ende der Polymerkette *angeknüpft* wird [53]. Untersucht wurden Alkane bis C20 in Polyethylen; jeweils als Ketten von Methylen-Kugeln dargestellt. (Offensichtlich ist diese Methode nur verwendbar, wenn Penetrant und Matrix aus identischen Bausteinen bestehen.)

**chain-increment** Hierbei beschränkt sich das Einfügen eines Penetranten auf das Ergänzen eines weiteren Kettengliedes an ein bereits vorhandenes Kettenmolekül in der Matrix. Es wird postuliert, dass für *lange* Ketten der energetische Zuwachs

pro Kettenglied konstant ist, so dass auf die Einfügungsenergie einer kompletten, *noch* längeren Kette geschlossen werden kann, wenn die Einfüge-Energien für eine kürzere Start-Kette mit anderen Methoden ermittelt wurde [54].

Alle genannten Methoden überwinden technisch die Herausforderung, in ein dichtes System ein weiteres Molekül einzufügen. Sie sind jedoch meist nicht anwendbar, um dies auch mit einem komplexer aufgebauten Penetranten zu bewerkstelligen. Genau dies wäre jedoch zur Löslichkeitsberechnung für die in der Einleitung skizzierten Anwendungsfelder notwendig. Daher soll hier ein prinzipiell anderer Weg zur Bestimmung der Löslichkeiten beschrrieben werden, der konzeptionell die problematische Einfügung eines Penetranten durch die vergleichsweise einfache Entfernung eines solchen Penetranten substituiert, so dass dann auch komplex strukturierte Penetrant-Moleküle kein grundsätzliches Problem mehr darstellen, weil die Matrix sich dem Penetranten anpassen (relaxieren) konnte.

Der bisherige Standard-Ansatz, um die Löslichkeit (ausgehend von molekularen Modellen) nach Widom zu berechnen, besteht wie gesagt darin

... einen Penetranten an *vielen* unterschiedlichen Positionen in *eine* Konfiguration der reinen Matrix *einzu*fügen,

wobei jedoch prinzipbedingt die konformelle Anpassung der Matrix an den Penetranten nicht berücksichtigt werden kann.

Eine grundsätzliche Alternative besteht nun in folgender Herangehensweise

... den Penetranten aus *vielen* unterschiedlichen, equilibrierten Konfigurationen der Matrix mit jeweils *einem* von Anfang an enthaltenen Penetranten zu *ent*fernen.

Ein wichtiger Vorteil hierbei ist, dass sich der jeweilige Penetrant bereits in einer physikalisch möglichen (d. h. relaxierten) Matrix-Umgebung befindet. Die Realisierung dieser Idee war zunächst jedoch nicht von Erfolg gekrönt [55, 56, 57]. Grund hierfür war, wie

Boulougouris und Theodorou herausfanden [4], dass sich das Modellsystem nach Entfernung des Penetranten in einer (energetisch) unrealistischen Konfiguration befindet, in der ein unrealistisch großes *Loch* vorhanden ist. (Die Polymermatrix würde nach der Entfernung des Penetranten eigentlich relaxieren.) Beide Autoren entwickelten zwei Methoden („SPD“ und „DPD“, siehe unten), die den Einfluss dieses zu großen Loches auf die Berechnung von  $\mu^{\text{ex},\infty}$  statistisch korrekt berücksichtigen und so eine erfolgreich Löslichkeitsberechnung mittels Partikel Entfernung ermöglichen.

(In der praktischen Anwendung wird hierzu eine (polymere) Matrix mit einem (oder mehreren) eingelagerten Penetranten zunächst equilibriert und dann einer MD-Simulation unterzogen, die viele unterschiedliche, quasi unabhängige Konfigurationen des Systems erzeugt und speichert. Diese Konfigurationen werden anschließend als Ausgangspunkt genommen, um die formale Entfernung des Penetranten durchzuführen.)

Mit der ursprüngliche Implementierung der beiden Partikel Entfernungs Algorithmen [6] wurde das chemische Exzesspotenzial für flüssige Modellsysteme mittels vereinfachter Repräsentationen von Matrix und Penetrant in Form von „*united atoms*“ Kugeln ermittelt, die sich nur durch einfache Wechselwirkungs-Potenziale (Lennard-Jones Potenziale) gegenseitig beeinflussten. Die Generalisierung (und Implementierung) der Methode für detailliert-atomistische Simulationen (von polymerer Matrix *und* Penetrant) unter Verwendung eines *allgemeinen* Kraftfeldes ist Gegenstand dieser Arbeit. Durch die Verwendung eines detailliert-atomistischen Modells, insbesondere *auch* für den Penetranten, sollte sich die Genauigkeit des Resultate selbst für bereits exemplarisch<sup>24</sup> untersuchte Systeme verbessern. Als Ergebnis der Generalisierung in Kapitel 3 lassen sich schließlich Löslichkeitskoeffizienten für prinzipiell alle denkbaren Systeme ermitteln, soweit nur brauchbare Kraftfeldparameter für die MC- oder MD-Simulation von Matrix und Penetrant vorliegen und der Penetrant gewissen Größenbeschränkungen

---

<sup>24</sup>Im Rahmen des EU-Projektes *PERMOD* wurde die Löslichkeit von *united atoms* Benzol (6 Sites) in *u.a.*-Poly(ethylen) untersucht, die Ergebnisse wurden bislang jedoch (außer im Projekt-Bericht) nicht veröffentlicht. Die Untersuchung zeigte, dass die Löslichkeit von Benzol in PE in Größenordnung und Temperaturabhängigkeit mit experimentellen Bestimmungen übereinstimmte.

genügt. Es können Löslichkeiten von einfachen Gasen bis hin zu Molekülen der Größe von Benzol erfolgreich bestimmt werden. Im praktischen Teil in dieser Arbeit werden als Matrix sowohl Flüssigkeiten (zur Validierung) als auch amorphe Polymere (in ersten Anwendungsbeispielen) genutzt.

### 2.6.2 Partikel Einfügung (Widom Methode)

In der Computersimulation wird  $\mu_2^{\text{ex},\infty}$  bislang üblicherweise mit der Widom Methode, d. h. der Einfügung von Test-Partikeln bestimmt: Es wird zunächst eine isotherm-isobare ( $N_1pT$ ) Simulation der Matrix „1“ unter den gewünschten Randbedingungen durchgeführt.  $N_1$ ,  $p$  und  $T$  beschreiben dabei jeweils die Anzahl der Matrix-Teilchen<sup>25</sup>, den Druck und die Temperatur in der Simulation. In jeder gespeicherten Konfiguration dieser Simulation werden dann viele Versuche unternommen, um ein Test-Partikel (Penetrant-Molekül „2“) an einer zufälligen Stelle einzufügen. Für jede Einfügung wird die potenzielle Energie  $U_2^{(1)}$  (die sog. *Solute-Energie*) berechnet, die das eingefügte Molekül „2“ aufgrund seiner Wechselwirkungen mit der Matrix „(1)“ erfährt. Daraufhin ermittelt man das chemische Potenzial über die Beziehung

$$\frac{\mu_2^{\text{ex},\infty}}{RT} = -\ln \left( \left\langle \frac{1}{V} \right\rangle_{N_1pT} \left\langle \frac{V}{\exp(+\beta U_2^{(1)})} \right\rangle_{N_1pT} \right) \quad (17)$$

(Wobei  $\beta$  für  $1/RT$  steht und  $V$  das Volumen des Modells ist.)

Der Ausdruck  $\langle \dots \rangle_{N_1pT}$  steht für den *Erwartungswert* des zwischen den spitzen Klammern stehenden Terms. Er wird praktisch aus der Mittelung über alle untersuchten Konfigurationen und Einfüge-Versuche in alle Konfigurationen berechnet. Sollte es bei einem einzelnen Einfügeversuch zu einer Überlappung von Penetrant- und Matrix-Atom(en) kommen, so schlägt sich dies in einem sehr großen Wert der potenziellen Energie  $U_2^{(1)}$  nieder. Damit wird auch der  $\exp()$ -Term sehr groß und der Beitrag zum

<sup>25</sup>Die typischen Anwendungsfelder der Widom Methode sind niedermolekulare Systeme, in denen viele diskrete Moleküle die Matrix-Teilchen darstellen, die ihrerseits jeweils aus nur wenigen Atomen bestehen, oder gar durch *united atoms* Repräsentationen noch weiter vereinfacht wurden.



zweiten Erwartungswert entsprechend sehr klein; einige wenige „Überlappungs-Konfigurationen“ haben also nur einen sehr geringen Einfluss auf das Gesamtergebnis der Berechnung. Handelt es sich beim Penetrant nun um ein größeres Molekül, so wird die überwältigende Mehrzahl aller Einfüge-Versuche zu einer Überlappung mit den Matrix-Molekülen führen, was mithin bedeutet, dass sich die Berechnung ausschließlich auf unrelevante Konfigurationen bezieht, und somit kein (statistisch) verlässliches Ergebnis mehr liefert. Mit anderen Worten: die Widom Methode versagt.

(Auch andere Simulations-Techniken bei denen Moleküle im System eingefügt oder entfernt, oder zwischen zwei Systemen ausgetauscht werden versagen aus diesem Grund bei der Anwendung auf dichte Phasen oder größere Moleküle. Selbst wenn sich einige wenige Konfigurationen mit erfolgreicher Einfügung im Verlauf der Untersuchung finden ließen, würde die oben beschriebenen Löslichkeitsberechnung die notwendige, konformelle Anpassung der Matrix in der Umgebung des eingefügten Penetranten ignorieren und somit unbrauchbare (nicht realistische) Werte ergeben.)

### 2.6.3 Partikel Entfernung (*inverse* Widom Methode)

Die Wechselwirkungsenergie  $U_2^{(1)}$  zwischen Penetrant 2 und Matrix (1) wird in der vorgenannten Widom Methode aus der Differenz der Potenziellen (Inneren) Energie des reinen Matrix-Systems  $E(N_1)$  und des Systems mit eingefügtem Penetranten  $E(N_1 + N_2)$  berechnet:

$$\text{Widom : } U_2^{(1)}(\underline{N_1}) = E(\underline{N_1 + N_2}) - E(\underline{N_1}) \quad (18)$$

(Die Unterstreichung kennzeichnet das System, welches simuliert wurde.)

Bereits in der Methodenübersicht wurde der Ansatz erwähnt, die gleiche Wechselwirkungsenergie auf umgekehrtem Wege zu ermitteln, nämlich ausgehend von einer  $N_1 N_2 pT$  Simulation des Matrix-System, welches bereits ein Penetrant-Molekül  $N_2=1$  enthält:

$$\text{invers : } U_2^{(1)}(\underline{N_1 + N_2}) = E(\underline{N_1 + N_2}) - E(\underline{N_1 + N_2 - N_2}) \quad (19)$$

(Der Subtrahend steht für die Potenzielle Energie des gesamten Systems, von der jedoch alle Wechselwirkungen mit dem Penetranten abgezogen wurden.)

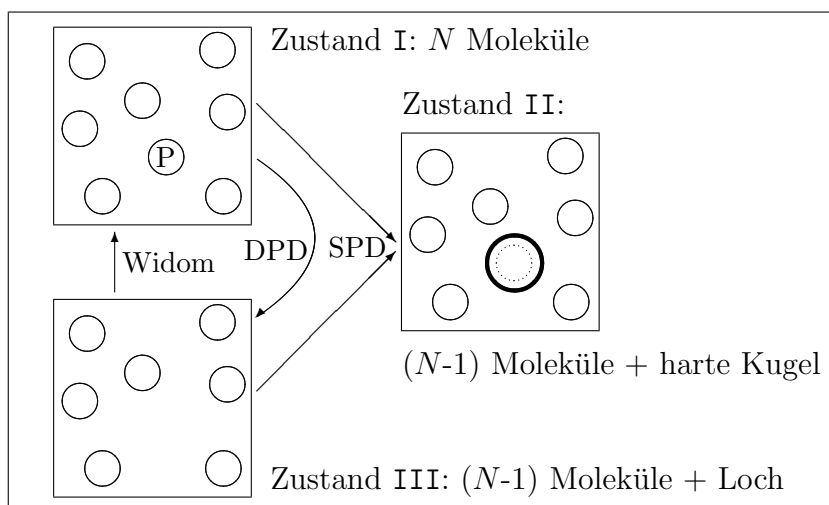
In diesem Falle wäre die notwendige konformelle Anpassung der Matrix an das Penetrant-Molekül gewährleistet, da es bereits bei der vorhergehenden Simulation enthalten ist; andererseits sollte die resultierende Wechselwirkungsenergie  $U_2^{(1)}$  gleich dem Resultat von Gleichung (18) sein, da sich im Subtrahenden von Gleichung (19) die Beiträge  $+N_2$  und  $-N_2$  gegenseitig aufheben.

Lange Zeit brachte diese Herangehensweise jedoch keine sinnvollen Werte für  $\mu_2^{ex,\infty}$  hervor, obwohl einige Versuche unternommen wurden, die Berechnung durch empirische Korrekturen zu verbessern [57, 58, 59]. Schließlich haben Boulougouris und Theodorou gezeigt [4], dass bei den Berechnungen übersehen wurde, dass nach der Entfernung des Penetranten „2“ aus dem System keine typische Konfiguration des reinen Matrix-Systems „(1)“ vorliegt, sondern vielmehr eine Konfiguration von  $N_1$  Matrix-Molekülen mit einem unrealistisch großen *Loch*. (Analog zur konformellen Anpassung an ein eingefügtes Penetrant-Molekül, würde das Matrix-System seine Konformation auch nach Entfernung des Penetranten wieder anpassen, und so das entstandene Loch wiederum verkleinern; dieser Effekt bleibt bei der „klassischen“ inversen Widom Methode unberücksichtigt.)

Wenn die Störung durch das unrealistisch große Loch jedoch korrekt berücksichtigt wird, ergeben sich für Penetranten bis zur Größe von Benzol gute Resultate bei der Berechnung des chemischen Exzesspotenzials. Die praktische Herleitung der Gleichungen für die inverse Widom Methode unter Berücksichtigung des gebildeten Lochs aus der statistischen Thermodynamik (Störungstheorie) kann auf zwei Wegen erfolgen, die im Folgenden beschrieben und verglichen werden.

#### 2.6.4 Schrittweise Partikel Entfernung (SPD Methode)

Die erste Variante, um das entstehende, übergroße Loch bei der inversen Widom Methode korrekt zu berücksichtigen, wird *staged particle deletion* (SPD) genannt. Hierbei wird ein hypothetischer, thermodynamischer Zustand II (siehe Abb. 5) angenommen, der energetisch zwischen dem gemischten Penetrant-Matrix System (Zustand I, mit



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Widom Methode (III→I) und der inversen Widom Implementierungen: I, II und III sind thermodynamische Zustände bei gleichem  $p$  und  $T$ . Die SPD Methode verwendet die Übergänge I→II und III→II. Die DPD Methode geht direkt von I zu III, indem der Penetrant zunächst zu einer harten Kugel transformiert wird, und diese danach von jeder Konfiguration des Zustands I entfernt wird [4].

$N = N_1 + N_2$  Molekülen) und dem reinen Matrix System (Zustand III, mit  $N - 1 = N_1$  Molekülen) liegt. Im Zustand II wird der Penetrant durch eine harte Kugel mit Durchmesser  $d$  ersetzt. Dieser Durchmesser wird etwas größer gewählt, als der kürzeste, auftretende Abstand<sup>26</sup>, der in allen Konfigurationen von Zustand I zwischen Matrix- und Penetrant-Atomen beobachtet wird. Das freie Volumen<sup>27</sup>, welches die harte Kugel im Zustand II vorfindet, wird dann verwendet, um die Störung des Systems durch das entstehende Loch im Zustand III zu quantifizieren und bei der Ermittlung des chemischen Exzesspotenzials zu berücksichtigen.

Die Herleitung der SPD Gleichung aus der statistischen Thermodynamik geht von der Differenz der Gibbs Energien zwischen den Zuständen II und I sowie II und III aus.

<sup>26</sup>Abstand bezeichnet hierbei den Abstand der Atom-Zentren, nicht den Abstand zwischen den „weichen“ Atom-Oberflächen. Dieser Abstand (und damit auch der Durchmesser  $d$ ) entspricht praktisch der Summe aus den „harten“ Atomradien von Matrix- und Penetrant-Atom, wie sie in der Simulation von Zustand I beobachtet werden.

<sup>27</sup>Gemeint ist hier das *zugängliche* Volumen, vgl. Abschnitt 3.3.

Man erhält (siehe [4]) schließlich die Formel:

$$\frac{\mu_2^{\text{ex},\infty}}{RT} = \ln \left( \left\langle \frac{\prod_{i=1}^{N_1} H(r_{i,2}) \exp(\beta U_2^{(1)})}{V} \right\rangle_{N_1 N_2 pT} \left\langle \frac{1}{V} \right\rangle_{N_1 N_2 pT}^{-1} \right) - \ln \left( \left\langle \prod_{i=1}^{N_1} H(r_{i,2}) \right\rangle_{N_1 pT} \right) \quad (20)$$

(Die Erwartungswerte im ersten Logarithmus beziehen sich beide auf Konfigurationen entsprechend Zustand I in Abb. 5, im zweiten Logarithmus wird Zustand III untersucht.)

Dieser Ausdruck besteht praktisch aus zwei Beiträgen:

$$\frac{\mu_2^{\text{ex},\infty}}{RT} = \frac{\mu^{\text{ex,Energie}}(N_1, N_2)}{RT} + \frac{\mu^{\text{ex,Volumen}}(N_1)}{RT} \quad (21)$$

In Gleichung (20) bezeichnet  $r_{i,2}$  den Abstand der Zentren vom gelösten Molekül „2“ und Matrix-Atom  $i$  in der jeweiligen Konfiguration von Zustand I.  $U_2^{(1)}$  beschreibt (wie in der Widom Methode) die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Penetranten 2 und allen Matrix Molekülen (1), die dem System beim Übergang I→II verloren geht, wenn der Penetrant durch die harte Kugel ersetzt wird.  $H$  ist die „Heaviside“ Sprungfunktion, die entweder den Wert Eins hat oder den Wert Null annimmt, wenn der Abstand  $r_{i,2} = |\vec{r}_i - \vec{r}_2|$  kleiner als der fest gewählte Hartkugeldurchmesser  $d$  ist:

$$H(r_{i,2}) = \begin{cases} 0 & \text{für } r_{i,2} < d \\ 1 & \text{für } r_{i,2} \geq d \end{cases} \quad i = 1, \dots, (N_1) \quad (22)$$

Eine vorteilhafte Eigenschaft der SPD Gleichung (20) besteht darin, dass der Einfluss des Hartkugeldurchmesser  $d$  formal einmal als  $+\ln(\dots H \dots)$  und einmal als  $-\ln(\dots H \dots)$  auftritt, was (wie später noch genauer erläutert wird) zu einer gewissen Kompensation führt. Mit anderen Worten: Das berechnete chemische Exzesspotenzial ist letztendlich (in gewissen Grenzen) unabhängig vom gewählten Hartkugeldurchmesser  $d$  (siehe Abschnitt 4.2.2).

Der praktische Nutzen von  $H$  besteht darin, einige energetische Beiträge  $\exp(\beta U_2^{(1)})$  von der Berechnung des Erwartungswertes  $\langle \dots \rangle_{N_1 N_2 pT}$  auszuschließen, wenn das o.g.

geometrische Kriterium für eine Überlappung von harter Kugel und Matrix Atomen gegeben ist. Die hiervon betroffenen Konfigurationen des Zustands II sind genau diejenigen, die zwar von Zustand III kommend erreichbar sind, nicht jedoch von Zustand I kommend. Anschaulich beschrieben heißt dies:

Würde der Durchmesser  $d$  geringer gewählt als der kleinste beobachtete Abstand zwischen zwei Molekülen in Zustand I, so würde der gestörte Zustand II auch Konfigurationen beinhalten, die aus dem Referenz-Zustand I nicht erreichbar wären. Andererseits würden *zu große* Durchmesser die Ermittlung des freien Volumens im Matrix-System (Zustand III) behindern. Praktisch existiert also eine *weiche* obere und eine *harte* untere Grenze für den Durchmesser, zwischen denen ein sinnvoller Wert für  $d$  liegt.

Weitere Aspekte zur Wahl von  $d$  sind in Abschnitt 3.1.5 erläutert.

Das Argument des zweiten Logarithmus in Gleichung (20) beschreibt anschaulich den Anteil  $\varphi$  an zugänglichem Volumen für die Einfügung einer Kugel „2“ vom Durchmesser  $d$  in ein unabhängiges Modell der reinen Matrix (Zustand III $\rightarrow$ II, ohne explizites Loch). Zur Bestimmung des Erwartungswertes  $\langle \dots \rangle_{N_1pT}$  müsste über sehr viele Einfügepositionen von „2“ in jeder Konfiguration von  $N_1pT$  gemittelt werden, jedoch steigt der hierzu nötige Rechenaufwand sehr stark mit der gewünschten Genauigkeit der Bestimmung von  $\varphi$  an. Daher wird stattdessen das verfügbare Volumen mittels eines schnellen, analytischen Algorithmus bestimmt, der von Dodd und Theodorou [60] entwickelt wurde, um Oberfläche und Volumen von Kalottenmodellen<sup>28</sup> zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.3.3). Der Vorteil der Verwendung dieses Algorithmus, liegt neben seinem exakten, deterministischen Ablauf, darin, dass er selbst kleinste Anteile des freien Volumens berücksichtigt, die in einer untersuchten Konfiguration vorhanden sind. Dieser Aspekt ist besonders für große Penetranten wichtig.

---

<sup>28</sup>Original: „Strukturen, die aus einer beliebigen Ansammlung von massiven, sich gegenseitig durchdringenden Kugeln gebildet werden.“

Es hat sich gezeigt, dass die mittels der SPD Methode berechneten Werte für das chemische Exzesspotenzial für einen weiten Bereich von Hartkugeldurchmessern  $d$  konstant sind und mit experimentellen Werten übereinstimmen. Eine Regel<sup>29</sup> zur Wahl eines *optimalen*<sup>30</sup>  $d$ -Wertes wird in [5] ebenfalls genannt.

Man beachte: Zum Lösen der SPD Gleichung (20) werden *zwei* unabhängige Simulationen benötigt: Die Erste „ $\langle \dots \rangle_{N_1 pT}$ “ vom reinen Lösungsmittel (der „Matrix“) und die Zweite „ $\langle \dots \rangle_{N_1 N_2 pT}$ “ von der Matrix mit einem darin gelösten Penetranten!

### 2.6.5 Direkte Partikel Entfernung (DPD Methode)

Eine zweite, effizientere Variante der inversen Widom Methode (unter Berücksichtigung des bei der Partikel Entfernung entstehenden, nicht-relaxierten Lochs) wird *direct particle deletion* (DPD) genannt. Hierbei geht man direkt von einer Konfiguration des Zustands I (Abb. 5) zur entsprechenden Konfiguration von Zustand III über, indem der Penetrant zunächst durch eine harte Kugel ersetzt wird, und diese anschließend sofort entfernt wird. Die Herleitung aus der statistischen Thermodynamik liefert für das chemische Exzesspotenzial des gelösten Stoffes [4]:

$$\frac{\mu_2^{\text{ex},\infty}}{RT} = \ln \left( \left\langle \frac{\prod_{i=1}^{N_1} H(r_{i,2}) \exp(\beta U_2^{(1)})}{\int \prod_{i=1}^{N_1} H(r_{i,2}) d^3 \vec{r}_2} \right\rangle_{N_1 N_2 pT} \left\langle \frac{1}{V} \right\rangle_{N_1 N_2 pT}^{-1} \right) \quad (23)$$

Der erste, sofort sichtbare Vorteil der DPD Methode ist, dass nur noch die Konfigurationen *einer* Simulation „ $\langle \dots \rangle_{N_1 N_2 pT}$ “ von einem Penetranten ( $N_2$ ) und  $N_1$  Matrix-Molekülen (Zustand I) untersucht werden müssen, um die Erwartungswerte in Gleichung (23) zu ermitteln; es wird keine Simulation des reinen Lösungsmittels (Matrix, Zustand III) mehr benötigt.

<sup>29</sup>Siehe Fußnote auf Seite 39.

<sup>30</sup>Optimal in Bezug auf möglichst kleine Fehler der berechneten Löslichkeit.

Das Integral  $\int \dots d^3\vec{r}_2$  über alle Ortskoordinaten des Penetranten „2“ im Nenner des linken Erwartungswertes stellt wiederum den Anteil des verfügbaren Volumens ( $\phi$ ) der Packung dar (*nach* Entfernen des Penetranten: Zustand III, mit  $N_1 + N_2 - N_2$  Molekülen), in welches eine harte Kugel mit Radius  $d$  eingefügt werden könnte:

$$\phi = \int \prod_{i=1}^{N_1} H(r_{i,2}) d^3\vec{r}_2 \quad (24)$$

Im Gegensatz zur SPD Methode enthält diesmal allerdings die Konfiguration der  $N_1$  Matrix Moleküle in Zustand I ein Loch, das von dem (in Gleichung (24) nicht berücksichtigten) Penetranten ( $N_2$ ) herrührt. Daher ist  $\phi$  im Falle der DPD Methode deutlich größer als  $\varphi$  bei der SPD Methode, was zu einer besseren Statistik bei der Berechnung des Erwartungswertes führt. Auch für die DPD Methode wird der Anteil an verfügbarem Volumen nicht mittels Auswertung des Integrals über alle möglichen Penetrant-Positionen ermittelt, sondern (analog zur Beschreibung bei der SPD Methode) effektiv mit dem in 3.3.3 beschriebenen Algorithmus für Kalottenmodelle von Dodd und Theodorou.

**Bisher publizierte Resultate der DPD Methode** In [4] wurde nachgewiesen, dass man mit der DPD Methode das chemische Exzesspotenzial gelöster Stoffe in reinen Phasen und in Mischphasen berechnen kann, die eine realistische Dichte aufweisen und durch kugelförmige LJ-Partikel<sup>31</sup> beschrieben werden. Die Resultate der Partikel Entfernung Methode stimmten gut mit vergleichbaren Ergebnissen [61] der Einfüge Methode überein, benötigten jedoch nur 7–47% der CPU-Zeit um ermittelt zu werden. Weiterhin wurden in [5] die Löslichkeiten von Methan in Wasser bzw. in Ethan berechnet; auch hierbei wurden alle Moleküle jeweils in *united atoms* Repräsentation durch LJ-Kugeln<sup>32</sup> dargestellt. Schließlich wurde in [6] das chemische Exzesspotenzial für reine Phasen von LJ-Dimeren (gebildet aus zwei sich berührenden Kugeln) und

<sup>31</sup>Partikel, die nur durch ein Lennard-Jones Potenzial miteinander in Wechselwirkung treten.

<sup>32</sup>Methan: eine CH<sub>4</sub> Kugel, Ethan: zwei CH<sub>3</sub> Kugeln, Wasser: eine Kugel mit drei Partialladungen von denen zwei außerhalb des Kugelzentrums lokalisiert sind.

*united atoms* Ethan (gebildet aus zwei sich überlappenden Kugeln) berechnet, wobei zusätzlich über alle Freiheitsgrade<sup>33</sup> des Penetrant-Moleküls gemittelt wurde.

Die erreichten Genauigkeiten (Streuung) belief sich auf  $\mu^{\text{ex}} = (-10.62 \pm 0.30) RT$  für reines Ethan bei 150 K und 1 bar; für Methan in Ethan ergab sich unter den gleichen Bedingungen  $(-2.93 \pm 0.49) RT$  und für Methan in Wasser bei Raumtemperatur wurde  $(+3.27 \pm 0.25) RT$  ermittelt. (Die Fehler-Angaben „ $\bar{\sigma}$ “ stammen aus konventionellen 5'er Blockmitteln, vgl. 3.2)

### 2.6.6 Vergleich von SPD und DPD Methode

Wie bereits zuvor erläutert, benötigt man bei der DPD Methode nur *eine* Simulation von Matrix plus Penetrant, bei der SPD Methode hingegen eine zweite Simulationen der reinen Matrix, was quasi einer Verdoppelung des Rechenaufwandes darstellt. Bezüglich der Qualität der Resultate sind beide Methoden gleichwertig<sup>34</sup>. Der Vorteil der SPD Methode wiederum besteht darin, dass (vgl. Gleichung (21)) zwei Beiträge (energetisch:  $\mu^{\text{ex,Energie}}$  und geometrisch:  $\mu^{\text{ex,Volume}}$ ) zum chemischen Potenzial aus unterschiedlichen Simulationen bestimmt werden, und entsprechend deren Einfluss separat untersucht werden kann.

Der doppelte Aufwand für die SPD Methode verringert sich, wenn das chemische Potenzial eines großen, homo-molekularen System berechnet wird: Die Unterschiede zwischen zwei NpT Simulationen mit „ $N$ “ und „ $N-1$ “ Teilchen sind dann vernachlässigbar<sup>35</sup>, und die Konfigurationen, die in der  $N$ -Simulation gewonnen wurden, können zugleich auch als  $N-1$  Konfigurationen angesehen werden. (Diese Annahme wurde so in [4] gemacht und um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurde in Abschnitt 4.4.2 die gleiche Vereinfachung für flüssiges Argon verwendet.)

<sup>33</sup>Es treten hierbei als Freiheitsgrade nur die Orientierung des Bindungsvektors der 2 Kugeln auf.

<sup>34</sup>In [5]: *Simulation results [...] are in very good agreement with each other, within the statistical uncertainty of the calculations, and with EOS predictions.* Die Abweichungen zwischen  $\mu^{\text{ex}}(\text{SPD})$  und  $\mu^{\text{ex}}(\text{DPD})$  sind also geringer als der Fehler der berechneten Werte selbst.

<sup>35</sup>Es handelt sich um eine geringe Volumenänderung.