

4 Anwendung und Ergebnisse

4.1 Übersicht der simulierten Modell-Systeme

Hauptanwendungsfeld war die Berechnung von Löslichkeitskoeffizienten organischer Lösungsmittel in PDMS (Silikon-Gummi). Bei PDMS handelt es sich um ein Polymer welches vergleichsweise unproblematisch in der Herstellung von Packungsmodellen ist, da es weder steife, sterisch gehinderte Abschnitte in seinem Rückgrat hat, noch

Tabelle 1: Übersicht der simulierten Modelle

Matrix		Penetrant		Simulation				Trajektorie		
Mole- kül	$a \cdot m$	Mole- kül	FS		T [K]	abc [nm]	ρ [g/cm ³]	n_s [fs]	Δt [ps]	F
Argon	1·400	=Matrix	10·1	NVT	119.8	2.702	1.344	$1.0 \cdot 10^6$	10	100
Benzol	12·50	=Matrix	50·1	NVT	293	1.947	0.887	$1.0 \cdot 10^6$	4	250
PDMS	5002·1	1 O ₂	1·10	NpT	298	3.96 _⊥	1.00 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 N ₂	1·10	NpT	298	3.96 _⊥	1.00 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 Benzol	1·10	NpT	298	3.96 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 Toluol	1·10	NpT	298	3.96 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 <i>c</i> -Hexan	1·10	NpT	298	3.96 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 Dioxan	1·10	NpT	298	3.96 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 Aceton	1·10	NpT	298	3.97 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 <i>n</i> -Heptan	1·10	NpT	298	3.96 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 CH ₄	1·10	NpT	308	3.97 _⊥	0.98 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	10 CH ₄	10·2	NpT	308	3.97 _⊥	0.98 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	1 CO ₂	1·10	NpT	308	3.96 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PDMS	5002·1	10 CO ₂	10·1	NpT	308	3.96 _⊥	0.99 _⊥	$2.8 \cdot 10^5$	1	280
PSU	5078·1	10 CO ₂	10·3	NpT	308	3.94 _⊥	1.33 _⊥	$2.5 \cdot 10^5$	1	250
PES	5042·1	10 CO ₂	10·3	NpT	308	3.85 _⊥	1.21 _⊥	$2.5 \cdot 10^5$	1	250

a : Anzahl Atome pro Matrix-Molekül | m : Anzahl Matrix-Moleküle | FS: Anzahl der „Frame Sets“ = Penetrant-Moleküle aus einem Modell \times Anzahl unabhängiger Modelle | T : Temperatur (erlaubte Schwankungsbreite: $2\Delta T = 5$ K für Argon, sonst 10 K) | abc : Kantenlänge der Simulationszelle | ρ : Dichte | n_s : Anzahl der Simulations-Schritte zu je $\partial t = 1$ fs | Δt : Zeitlicher Abstand der Frames | F: Anzahl der gespeicherten Frames | \perp : Die Anfangs-Geometrie und -Dichte der NpT Simulationen bei $p = 1$ Bar variiert zwischen den Modellen um ± 0.03 nm bzw. ± 0.02 g/cm³

aromatische Ringe enthält, bei denen Catenierung⁵⁹ auftreten kann. Alle untersuchten Modelle sind in der Übersichtstabelle 1 aufgeführt. Weitere Details zu den simulierten Molekülen und Polymeren sind in Anhang A.4 beschrieben; in A.4.3 und A.4.4 wird konkret beschrieben, wie die realistischen Polymer-Packungsmodelle von PDMS mit den in 2.5 genannten Methoden erzeugt und validiert wurden.

Die ersten beiden untersuchten Modelle (Argon u. Benzol) sowie O₂ und N₂ in PDMS dienten vor allem zur Validierung der generalisierten DPD Methode, während die restlichen Modelle Gegenstand der praktischen Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von Aromaten und Aliphaten sind. Die letzten Modelle (PSU und PES) stellen komplexer gebaute, glasige Polymere dar, in denen die Rückgrat-Beweglichkeit durch viele Phenyl-Ringe, Ether-Brücken sowie Dimethyl- und Sulfon-Gruppen stark eingeschränkt ist. Diese Modelle wurden im Rahmen eines DFG-Projekts zur Quellung glasiger Polymere wie in [9] beschrieben erzeugt und entsprechende Trajektorien mit dem S-Tool ausgewertet.

4.2 Graphische Darstellung der DPD Berechnungen

Die Ergebnisse der Löslichkeits-Berechnungen mittels der generalisierten DPD Methode werden nachfolgend in zwei Arten dargestellt: Entweder als (detaillierter) „*Frame-Plot*“ oder als zusammenfassender „*Radien-Plot*“.

Weiterhin findet am Anfang der DPD Auswertung noch ein sog. „*Wolken-Plot*“ Verwendung, um einen sinnvollen Wert für den Penetrant-Radien Skalierungsfaktor γ_r abzuschätzen (falls kein Radien-Plot (s. u.) erzeugt werden soll). Der Wolken-Plot stellt für jeden Frame die Solute-Energie $U_2^{(1)}$ in Abhängigkeit vom kleinsten beobachteten Penetrant-Matrix-Abstand d_{\min} im jeweiligen Frame dar. Hierbei handelt es sich um

⁵⁹Bei *Catenierungen* durchdringen sich zwei aromatische Ringe, wie die Glieder einer Kette. Solch eine Konfiguration kann am Computer zwar beschrieben werden und beim Packen des Polymers per Zufall entstehen, ist jedoch in realen Polymeren nicht möglich.

den Abstand der Kugel-Oberflächen, der sich aus dem Abstand $d_{1,2}$ der Kugel-Zentren berechnet:

$$d_{1,2} = r_1(\text{Matrix}) + d_{\min} + \gamma_r \cdot r_2(\text{Penetrant}) \quad (62)$$

$$\Rightarrow d_{\min} = d_{1,2} - r_1 - \gamma_r r_2 \quad (63)$$

Dieser Abstand d_{\min} wird (um den unterschiedlichen Atomtypen = Kugelgrößen des skalierbaren Penetranten Rechnung zu tragen) in einen Penetrant-Radien Skalierungsfaktor $\gamma_r^{(1 \rightarrow 0)}$ umgerechnet, bei dem für diese Konfiguration der Übergang zwischen Hit und Overlap ($H=1 \rightarrow H=0$) Anordnung erfolgt. Für diesen Zustand gilt $d_{\min}(\gamma_r^{(1 \rightarrow 0)})=0$, somit folgt aus Gleichung (63):

$$d_{\min} = 0 = d_{1,2} - r_1 - \gamma_r^{(1 \rightarrow 0)} r_2 \quad (64)$$

$$\Rightarrow \gamma_r^{(1 \rightarrow 0)} = \frac{d_{1,2} - r_2}{r_2} \quad (65)$$

Die Auftragung von $U_2^{(1)}$ gegen $\gamma_r^{(1 \rightarrow 0)}$ ist exemplarisch in Abbildung 18 gezeigt. In dieser Abbildung ist auch die „Hits-Kurve“ (siehe 4.2.2) dargestellt, die sich als Integral über die *Anzahl* der Energiewerte beschreiben lässt:

$$\text{Hits} = 1 - \int \frac{\text{EXIST}(U_2^{(1)}, \gamma_r^{(0 \rightarrow 1)})}{\text{ANZAHL}(U_2^{(1)})} d\gamma_r^{(0 \rightarrow 1)} \quad (66)$$

(Die Funktion EXIST liefert 1, wenn für den jeweiligen $\gamma_r^{(0 \rightarrow 1)}$ -Wert ein Frame mit Energiewert $U_2^{(1)}$ existiert, sonst Null. ANZAHL ist die Gesamtanzahl aller untersuchter Konfigurationen.)

Aus der Hits-Kurve lässt sich sehr schnell ein sinnvoller Wert für γ_r ableiten, dessen Nutzen weiter unten im Zusammenhang mit den Radien-Plots erläutert ist.

4.2.1 Frame-Plot

Diese Darstellungsform zeigt die Ergebnisse der DPD Berechnung über eine steigende Anzahl von untersuchten Konfigurationen (Frames). Er zeigt klar, dass die statistische

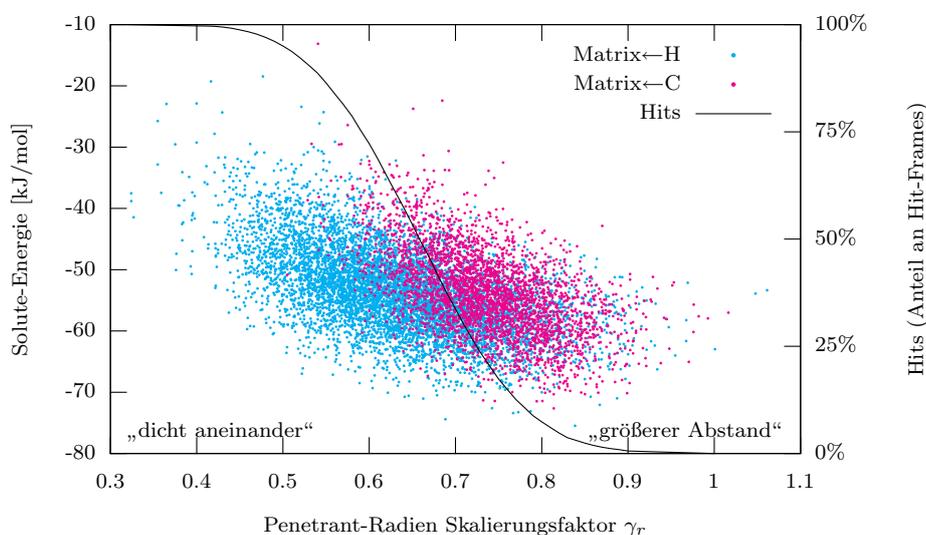


Abbildung 18: Wolken-Plot Beispiel (flüssiges Benzol): Es wird unterschieden, mit welchem Atom (C oder H) das Penetrant-Benzol am dichtesten an seinem Matrix-Nachbarn ist: Bei π -Stacking ist der kleinste Abstand größer als bei Annäherung seitlich über ein Wasserstoff-Atom.

Verlässlichkeit der berechneten Löslichkeiten mit steigender Anzahl von untersuchten Frames steigt. Dieses Verhalten ist exemplarisch in den Abbildungen 19 und 20 gezeigt: Jede der zehn dünnen Linien entspricht einer untersuchten Trajektorie (mit einem Penetrant-Molekül in der Polymer-Matrix). Solange nur wenige Konfigurationen untersucht wurden, gibt es große Sprünge in der berechneten Löslichkeit. Mit steigender Anzahl von Konfigurationen werden die Sprünge immer kleiner und die Kurven werden immer „ruhiger“. Alle Kurven stabilisieren sich schließlich in der Nähe ihres jeweiligen Endwertes.

In den Graphen ist zusätzlich mit einer dicken Linie dargestellt, wie sich der berechnete Erwartungswert über alle zehn Trajektorien zugleich entwickelt: Für Konfiguration Nummer Eins sind in der „Mittelwert“-Kurve bereits alle zehn ersten Konfigurationen der untersuchten Modelle berücksichtigt; bei Konfiguration 280 beschreibt die „Mittelwert“-Kurve schließlich das Ergebnis über alle 2800 (10×280) verfügbaren Konfigurationen. Selbstverständlich stabilisiert sich die „Mittelwert“-Kurve deutlich

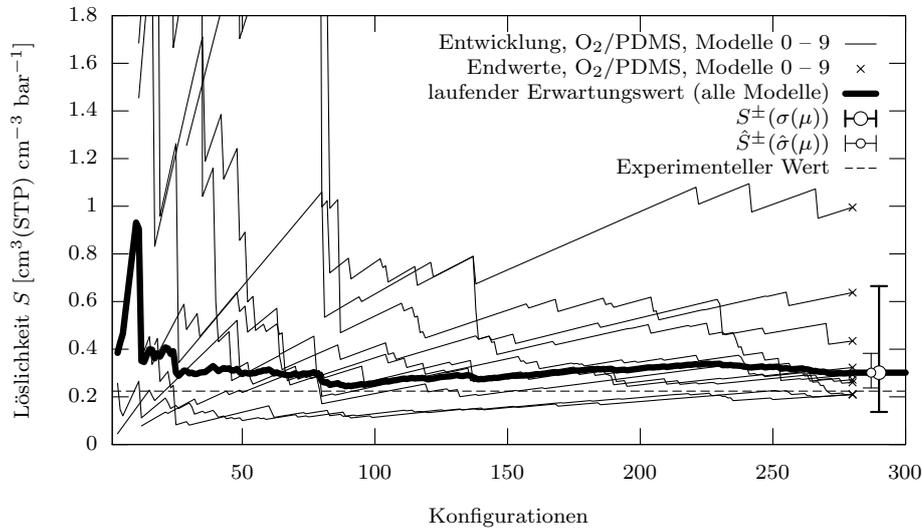


Abbildung 19: Frame-Plot von Sauerstoff in PDMS: Berechnete Löslichkeit als Funktion der steigenden Anzahl von untersuchten Konfigurationen. Zehn unabhängige PDMS-Modelle wurden bei 298 K simuliert; sie enthielten jeweils ein Sauerstoff-Molekül als Penetrant. Die dicke Linie zeigt den Erwartungswert über alle einzelnen Modelle (siehe Text). Der Streu-Bereich S^{\pm} wurde mit Hilfe der Standardabweichung von μ^{ex} quantifiziert; für \hat{S}^{\pm} wurde der minimale Standardfehler von μ^{ex} verwendet.

schneller als die Kurven der einzelnen untersuchten Penetrant-Moleküle. Es ist hierbei zu berücksichtigen (siehe 4.2.3), dass der dargestellte „Mittelwert“ über die Einzel-Trajektorien gemäß Gleichung (68) *nicht* dem arithmetischen Mittelwert der in Abb. 19 dargestellten einzelnen Löslichkeitswerte entspricht. Diese Eigenschaft der nicht-arithmetischen Mittelung findet sich auch in Form einer unsymmetrischen Verteilung beim eingezeichneten „Streu-Bereich“ S^{\pm} der Löslichkeit wieder, der als „ $S(\mu^{\text{ex}} - \sigma_{\mu})$ bis $S(\mu^{\text{ex}} + \sigma_{\mu})$ “ aus der Standardabweichung des chemischen Exzesspotenzials berechnet wurde (siehe 3.2). (Entsprechend \hat{S}^{\pm} als „Fehler-Bereich“ aus dem minimalen Standardfehler $\mu^{\text{ex}} \pm \hat{\sigma}$.)

Der Nutzen der Betrachtung des Verlaufs der Einzelbeiträge bis zur endgültig berechneten Löslichkeit besteht darin, ggf. Berechnungsartefakte⁶⁰ identifizieren zu können.

⁶⁰Der Frame-Plot zeigt beispielsweise eine Konfiguration, bei der die Löslichkeit einen sehr großen Sprung macht, oder plötzlich auf beinahe Null abfällt.

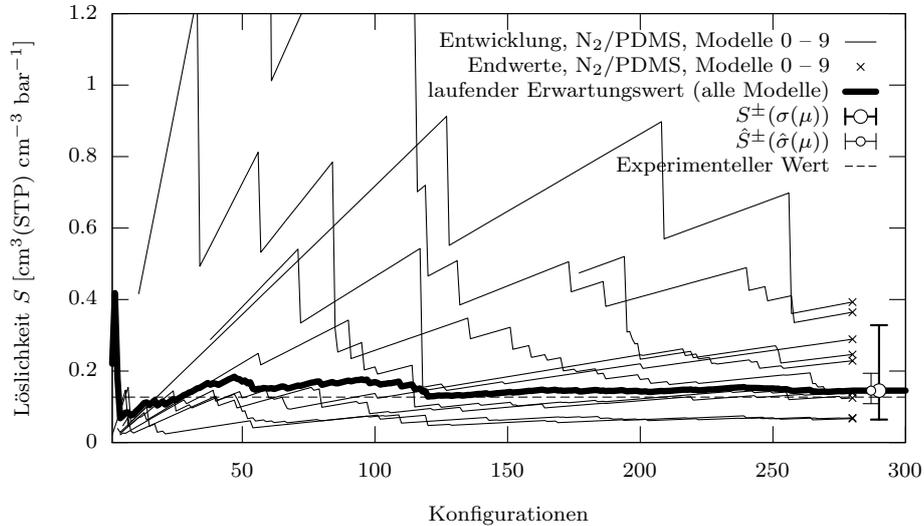


Abbildung 20: Frame-Plot von Stickstoff in PDMS (wie Abb. 19)

(Mehr dazu in 4.3.)

Die Anzahl der Konfigurationen die untersucht werden muss, bis sich der berechnete Löslichkeitskoeffizient (in Form des Frame-Plots) auf einen verlässlichen Wert stabilisiert, wird hauptsächlich von der Anzahl der *Hits* beeinflusst, also dem Anteil der Konfigurationen, in denen keine Überlappung zwischen Penetrant und Matrix stattfindet. Jeder zusätzliche Hit-Frame verursacht einen Sprung in der über alle (vorherigen) Frames gemittelten Löslichkeit, wohingegen die Überlappungs-Konfigurationen einen „linearen“ Anstieg der Löslichkeit bewirken.

Der Anteil an Hits (die *Hit-Rate*) in Abbildung 19 lag unter 10%. Sie kann vergrößert werden, indem der Hartkugel-Radius des Penetranten verringert wird, also ein kleinerer Wert für den Parameter γ_r gewählt wird. Wie zuvor bereits ausgeführt, beeinflusst γ_r in einem gewissen Bereich die berechnete Löslichkeit nicht systematisch, was mit kompensatorischen Effekten der radienabhängige *H*-Funktion im Zähler und Nenner der DPD Gleichung zusammen hängt. In Abbildung 21 sind zwei Frame-Plots dargestellt, die aus der selben Trajektorie berechnet wurden; jedoch einmal mit den original

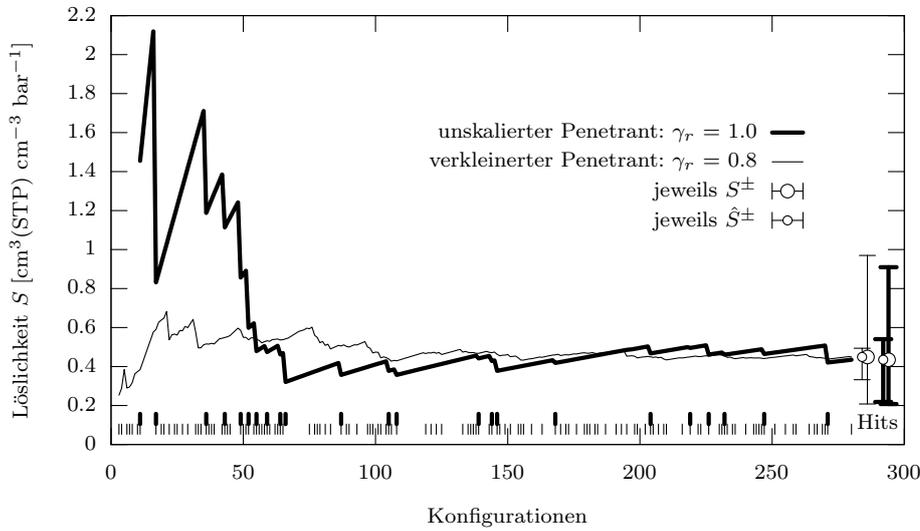


Abbildung 21: Frame-Plot von skaliertem Sauerstoff in PDMS: Einfluss des Penetrant-Radien Skalierungsfaktors auf die Hits (Striche), die berechnete Löslichkeit (Kurven) und den Streu- und Fehler-Bereich (Fehlerbalken) für $\gamma_r=1.0$ (dick) und $\gamma_r=0.8$ (dünn).

Penetranten-Radien ($\gamma_r = 1.0$) und das zweite Mal mit einem verkleinerten Penetranten ($\gamma_r = 0.8$). Für den kleineren Penetranten steigt die Hit-Rate auf 45% (die Hit-Konfigurationen sind mit den kurzen Strichen nahe der x-Achse gekennzeichnet). Der berechnete Löslichkeitskoeffizient zeigt im Frame-Plot bereits am Anfang weniger starke Sprünge und kommt dem „Endwert“ für 280 Konfigurationen merklich schneller nahe, wobei der Endwert (und der aus $\sigma(\mu^{\text{ex}})$ abgeleiteten Streu-Bereich S^\pm) jedoch fast unverändert bleibt. Wird hingegen der Fehler-Bereich (basierend auf dem minimalen Standardfehler von μ^{ex}) betrachtet, so zeigt sich der qualitative Unterschied der Variation von γ_r in Form eines nur etwa halb so großen Fehler-Bereiches \hat{S}^\pm für $\gamma_r = 0.8$.

4.2.2 Radien-Plot

Die Darstellung der Ergebnisse als Radien-Plot (Abb. 22) konzentriert die Endresultate

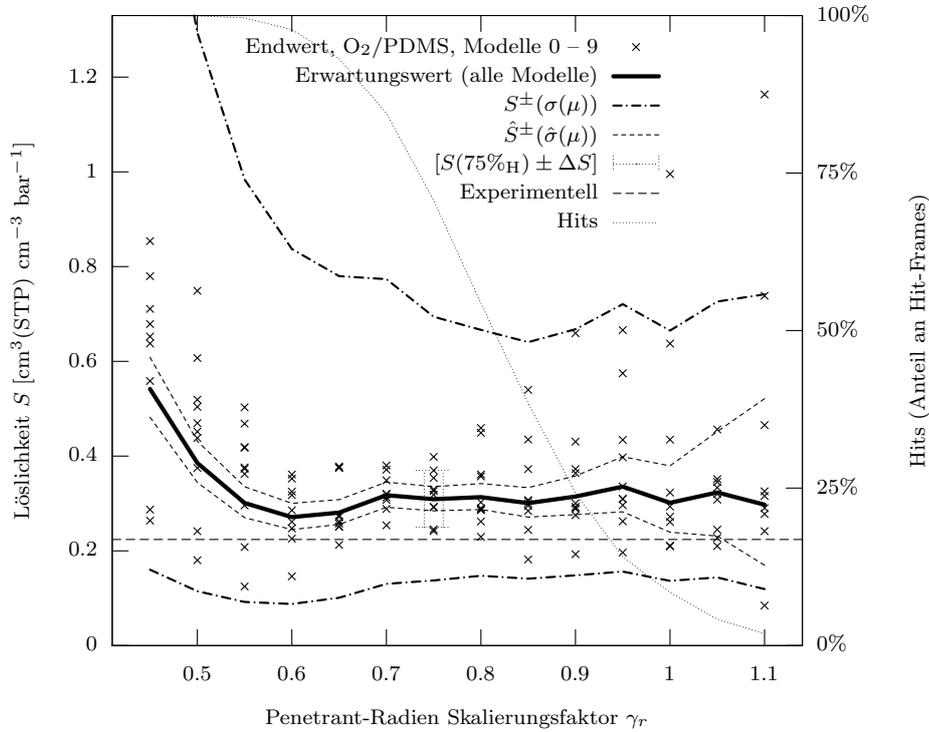


Abbildung 22: Radien-Plot von Sauerstoff in PDMS: Veränderung des berechneten Löslichkeitskoeffizienten (dicke Linie), Streuung der Einzelergebnisse von zehn unterschiedlichen Modellen (Kreuze) und Hit-Rate (gepunktet) in Abhängigkeit vom gewählten Penetrant-Radien Skalierungsfaktor γ_r . Die gestrichelte Gerade zeigt den typischen Wert einer experimentellen Löslichkeitsmessung. Weiterhin sind zwei Streu-Bereiche durch gestrichelte Linien abgegrenzt, die basierend auf der Standardabweichung (enge Striche) bzw. dem minimalen Standardfehler (strich-punktiert) von μ^{ex} ermittelt wurden.

mehrerer Frame-Plots für unterschiedliche Skalierungsfaktoren. Der Radien-Plot dient vor allem dazu, den Einfluss des Penetrant-Radien Skalierungsfaktors γ_r zu untersuchen: Die gepunktete Kurve zeigt den steigenden Anteil der Hits für kleiner werdende Penetrant-Radien (die sog. *Hits-Kurve*). Die dicke Linie zeigt den Erwartungswert des Löslichkeitskoeffizienten unter Berücksichtigung aller verfügbaren Konfigurationen (hier: 2800); sie ist im Bereich $\gamma_r = (0.7 \dots 1.1)$ relativ konstant, und liegt nur etwa 40% über der experimentell ermittelten Löslichkeit — solch eine Abweichung wird bei den bisherigen Berechnungsmethoden als „durchaus gute Übereinstimmung“ bewertet.

Bei größeren Radien zeigt der Erwartungswert der Berechnung etwas größere Schwankungen, die durch die geringere statistische Qualität (weniger Hit-Konfigurationen) verursacht wird, und sich auch im größeren Fehler-Bereich \hat{S}^\pm wiederfindet. Im Radien-Plot zeigen die Kreuze die Einzelergebnisse (jeweils 280 Konfigurationen) der 10 untersuchten Modelle an. Die Streuung der Einzelergebnisse um den Erwartungswert wird für kleinere Radien ebenfalls geringer. Dies bedeutet ebenfalls, dass die Qualität der berechneten Löslichkeitskoeffizienten bei kleineren Penetrant-Radien ansteigt. Allerdings steigen der berechnete Löslichkeitskoeffizient und seine Streuung für sehr kleine Radien wieder systematisch an, sobald 100% Hits erzielt werden; diesen Effekt ist auch am größer werdenden Streu-Bereich S^\pm zu erkennen. Ein optimaler Wert von γ_r (was die Präzision der Voraussage betrifft) liegt in Abb. 22 etwa bei $\gamma_r^M=0.7$; die schnell zu ermittelnde Hits-Kurve hat für diesen Skalierungsfaktor einen guten Wert von etwa 75%.

4.2.3 Zur Streuung der berechneten Löslichkeitswerte

Werden mehrere (n) Trajektorien eines Penetrant-Matrix-Systems ausgewertet, so erhält man üblicherweise aus den einzelnen Datensätzen leicht unterschiedliche Werte S_i für den Löslichkeitskoeffizienten. Der intuitive Schritt, hieraus nun den Erwartungswert $\langle S \rangle$ der Löslichkeit durch Bildung eines Mittelwertes $\overline{S_{1\dots n}}$ über n Trajektorien zu erhalten ist jedoch falsch:

$$\langle S \rangle \neq \overline{S_{1\dots n}} = (S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n) * \frac{1}{n} \quad (67)$$

Da die Löslichkeit S selbst bereits aus Erwartungswerten berechnet wird, muss vielmehr auf der Ebene *dieser* ursprünglichen Erwartungswerte gemittelt werden:

$$\langle S \rangle = C * \frac{\langle A \rangle}{\langle B \rangle} = C * \frac{\overline{A_{1\dots n}}}{\overline{B_{1\dots n}}} = C * \frac{(A_1 + A_2 + \dots + A_n) * \frac{1}{n}}{(B_1 + B_2 + \dots + B_n) * \frac{1}{n}} \quad (68)$$

(Aus (23) in (16) mit $A = 1/V$ und $B = \prod H \exp(\beta U)/\phi$.)

Da sich üblicherweise (auch bei NpT Simulationen) das Zell-Volumen und damit A_i kaum ändert, beeinflussen praktisch ausschließlich die B_i Komponenten im Nenner wie sich $\langle S \rangle$ und S_i zueinander verhalten. Kleine Einzelwerte S_i (mit großem B_i) haben daher einen stärkeren Einfluss auf $\langle B \rangle$ (und $\langle S \rangle$) als Trajektorien mit größerer Löslichkeit. Beim Vergleich mehrerer Trajektorien-Löslichkeiten wird der Erwartungswert über alle Trajektorien daher zu den kleineren Einzel-Ergebnissen hin tendieren.

Dies ist exemplarisch für die Löslichkeit von Sauerstoff in PDMS bei 298 K in Tabelle 2 und der darin enthaltenen Abbildung gezeigt: Der Mittelwert aller zehn Löslichkeiten S_i liegt bei 0.381, wohingegen die aus den gemittelten Erwartungswerten bestimmte Löslichkeit 0.298 beträgt, was deutlich dichter am experimentellen Löslichkeitswert von 0.224 [70] liegt.

Tabelle 2: Einzelergebnisse der Löslichkeitskoeffizienten von O₂ in PDMS

Trajektorie i	A_i	B_i	S_i	
	$[10^{-5} \text{ \AA}^{-3}]$		$\left[\frac{\text{cm}^3[\text{STP}]}{\text{cm}^3 \text{ bar}} \right]$	
Modell 0	1.615	3.386	0.432	
Modell 1	1.638	7.087	0.209	
Modell 2	1.624	4.600	0.319	
Modell 3	1.622	2.336	0.628	
Modell 4	1.631	7.006	0.211	
Modell 5	1.610	7.053	0.207	
Modell 6	1.635	5.462	0.271	
Modell 7	1.624	1.488	0.988	
Modell 8	1.622	5.093	0.288	
Modell 9	1.630	5.726	0.258	
Mittelwert 0...9	1.625	4.924	0.381	
Erwartungswert	$\hat{=} \langle A \rangle$	$\hat{=} \langle B \rangle$	0.298	

Mit $S=C \cdot A/B$ und $C=\frac{T^\circ}{T \cdot p^\circ}=0.9048 \text{ bar}^{-1}$. Je Trajektorie: 280 Frames mit einem Sauerstoff Molekül (unskaliert: $\gamma_r=1.0$) und einem PDMS-Polymer.

Prinzipiell lassen sich die Ergebnisse in Tabelle 2 auch als *eine* lange Serie von Konfigurationen verstehen, wobei die Beiträge der einzelnen Trajektorien ein Blockmittel

mit 10 Werten darstellen. Es ist anhand der gezeigten Werte erkenntlich, warum die Methode der einfachen Blockmittel-Bildung nicht geeignet ist, um einen Fehlerwert der Löslichkeit anzugeben, vielmehr muß bereits auf der Ebene der A - und B -Beiträge mit der Ermittlung des Fehlers (Standardabweichung) angesetzt werden (siehe 3.2). Wobei für die Löslichkeit S letztendlich dennoch nur ein Streu-Bereich S^\pm mit einer oberen Grenze S^+ ($\approx S * \sigma^*$) und einer unteren Grenze S^- ($\approx S/\sigma^*$) angegeben werden kann.

4.3 Beurteilung der DPD Resultate

Nicht nur die Realitätsnähe der verwendeten Modelle (siehe A.4.3, Seite 131) muss sichergestellt sein, sondern auch die Qualität der mittels der DPD Berechnung erhaltenen Ergebnisse muss bewertet werden.

4.3.1 Streuung zwischen unabhängigen Modellen

Generell ist es hilfreich, mehrere (3 bis 10) unabhängige Modelle zur Generierung der Trajektorien zu verwenden. Dies ermöglicht es, „ungewöhnliche“ Beiträge (Ausreißer) zum Endergebnis zu erkennen, um die zugehörigen Konfigurationen genauer auf Artefakte hin zu untersuchen und die strukturellen Ursachen dafür zu finden. Die Frame-Plots lassen untypisches Verhalten relativ leicht erkennen — Beispiele sind in Abb. 23a bis c gegeben. Diejenigen Trajektorien mit untypischem Einfluss auf das Endergebnis können aus der Berechnung des Erwartungswertes ausgeschlossen werden und sollten auf die jeweilige strukturelle Ursache hin untersucht werden.

Eine denkbare Ursache für abweichende Ergebnisse einzelner Trajektorien könnte beispielsweise eine bimodale Verteilung des freien Volumens im Material sein, wie sie in [8, 9, 71] für hochfreivolumige Membranmaterialien beobachtet wurde. Dabei kann es passieren, dass sich der Penetrant zufälliger Weise nur in den kleinen Löchern aufhält und nicht in den größeren Freiräumen.

Die Untersuchung der Eingangsdaten für die beiden Konfigurationen, die die starke Absenkung in Abb. 23c verursachen, hat ergeben, dass es sich hier um einen extremen

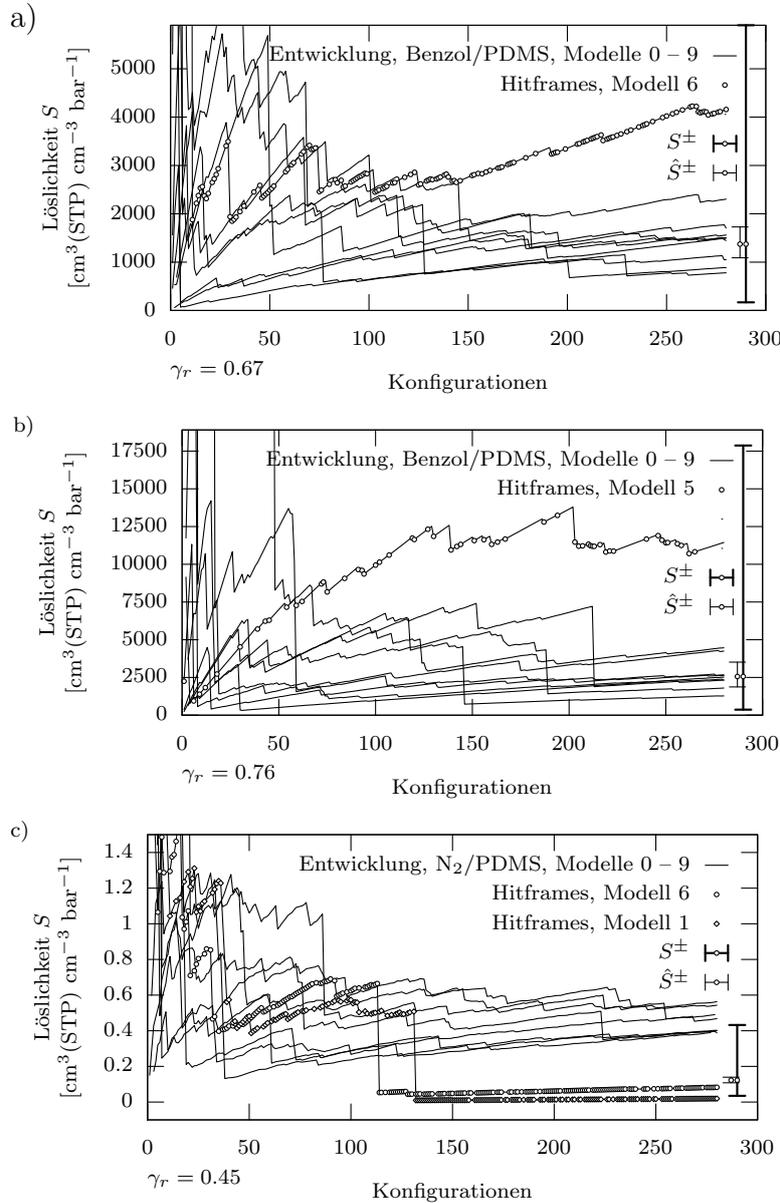


Abbildung 23: Drei untypische Frame-Plots mit (a) beständigem Anstieg der Löslichkeit trotz Hit-Konfigurationen, (b) große Abweichung einer einzelnen Trajektorie und (c) starke Senkung der Löslichkeit durch eine einzelne Konfiguration (hier gleich zweimal zu beobachten).

statistischen Ausreiser (7.6σ für $\ln(B')$) und einen starken Ausreißer (mit „nur“ 6.1σ) handelt. Beide Frames wiesen vor allem eine sehr hohe Solute-Energie auf (+12 und +7.6 kJ/mol statt (-12 ± 5) kJ/mol), verursacht durch eine extreme Annäherung des Penetranten an die Matrix.

4.3.2 Anteil an Hit-Frames

Ein weiterer Parameter, der eine Beurteilung der Qualität des berechneten Wertes ermöglicht, ist die Hit-Rate. Um die größtmögliche, statistische Zuverlässigkeit zu erhalten, sollten möglichst wenige Konfigurationen aufgrund von Überlappung aus der DPD Berechnung ausgeschlossen werden; es werden also möglichst viele Hits angestrebt. Die H -Funktion bewirkt das Ausfiltern unrealistischer (hoch-energetischer) Konfigurationen mit sehr starken lokalen Atomüberlappungen zwischen Penetrant und Matrix. Daher sollten niemals 100% Hits (wie bei Abb. 23c) akzeptiert werden, weil dann die systematische Unabhängigkeit des Erwartungswerts vom gewählten Penetrant-Radien Skalierungsfaktor γ_r nicht mehr gewährleistet ist (vgl. Abb. 18 und 22).

4.3.3 Behandlung von Geometriefehlern

Wie in 3.3.4 beschrieben, kann die Volumen-Bestimmung eines einzelnen Frames fehlerhaft sein. Meldet die Volumen-Berechnung einen Geometrie-Fehler, so wird dies bei der Berechnung der Mittel- bzw. Erwartungswerte entsprechend berücksichtigt und die Summe der Einzelergebnisse durch eine geringere Anzahl von Beiträgen geteilt. Am Ende der Auswertung wird zusätzlich die Information ausgegeben, wieviele sogenannte *Bad*-Frames aufgetreten sind. Sind dies deutlich mehr als Null, so sind die Ergebnisse weniger verlässlich.

In dieser Arbeit waren typischerweise nur ein oder zwei Frames je Trajektorie fehlerhaft, so dass eine automatische Berücksichtigung nicht notwendig war. Sollte der Anteil an *Bad*-Frames jedoch höher liegen, so muss bei der DPD Berechnung berücksichtigt werden, dass Geometrie-Fehler *selektiv* nur bei Hit-Frames auftreten können. Um die

Statistik nicht zu verzerren, müsste dann ein entsprechender Anteil an *nicht*-Hit-Frames formal ebenfalls als nicht verwendbar (*bad*) übergegangen werden, um den Anteil an Hit-Frames in der Gesamtstatistik unverändert zu halten.

4.4 Validierung der entwickelten Programme

Zunächst wurde die korrekte Parameterübergabe an den Geometrie-Code sowie die grundsätzliche Implementierung der DPD Methode als Programm überprüft, indem Beispiele mit bekannten Ergebnissen berechnet wurden. Nach dem Trivial-Beispiel dreier Kugeln in einer Kiste wurden als Referenz-Systeme eine Lennard-Jones Flüssigkeit sowie flüssiges Benzol gewählt. Diese Tests werden im Folgenden referiert.

Die Anfangs-Konfigurationen dieser *Flüssigkeits-Modelle* wurden erhalten, indem die gewünschte Anzahl an Molekülen zufällig im Inneren der Packung verteilt wurden. Zur Equilibrierung wurde das System zunächst energetisch minimiert und danach eine Dynamik für 10 ps bei 0.5 fs Zeitschritt simuliert. (Entsprechend dem abschließenden Zyklus E7 in Tabelle 8). Das so erhaltene Modell stellt die Startkonfiguration für die ausgewertete Trajektorie dar.

4.4.1 Volumen sich überlappender Kugeln

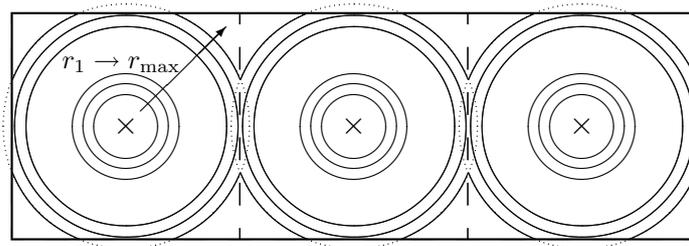


Abbildung 24: Lineare Anordnung von drei Kugeln in einer Zelle: ein auch analytisch berechenbares Start-Beispiel. Der Radius der Kugeln wird von r_1 bis r_{\max} skaliert.

Das korrekte Einbinden des Codes zur Volumenberechnung wird zuerst an einem auch analytisch berechenbaren Beispiel getestet. Dabei soll sich zeigen, dass die grundsätzlichen Funktionalitäten, wie Einlesen und Übergeben der Trajektorien-Informationen,

Erzeugen von Ghost-Kugeln, Erzeugen von Außenflächen-Ebenen und dergleichen erwartungsgemäß funktionieren. Ein passendes System stellt die in Abb. 24 gezeigte Anordnung dar. Es handelt sich um drei Kugeln, die jeweils in der Mitte eines Einheitswürfels liegen. Die drei Würfel liegen nebeneinander, so dass sich ein Quader der Größe $a = b = 1, c = 3$ ergibt. Die Größe der Kugeln wird von einem Anfangswert r_1 bis r_{\max} (halben Diagonale eines Einheitswürfels: $r_{\max} = \frac{1}{2}\sqrt{3}$) variiert. Die praktische Umsetzung mit *Discover* erfolgte durch drei Helium Atome, die manuell in einer $5 \times 5 \times 15 \text{ \AA}^3$ großen Box platziert wurden.

Ergebnisse Die Auftragung des belegten Volumens und der inneren Oberfläche des Systems gegen den Radius ist in Abb. 25 dargestellt wobei $V_{\text{B}}^* = \frac{1}{3}V_{\text{B}}$ und $A^* = \frac{1}{3}A$ die

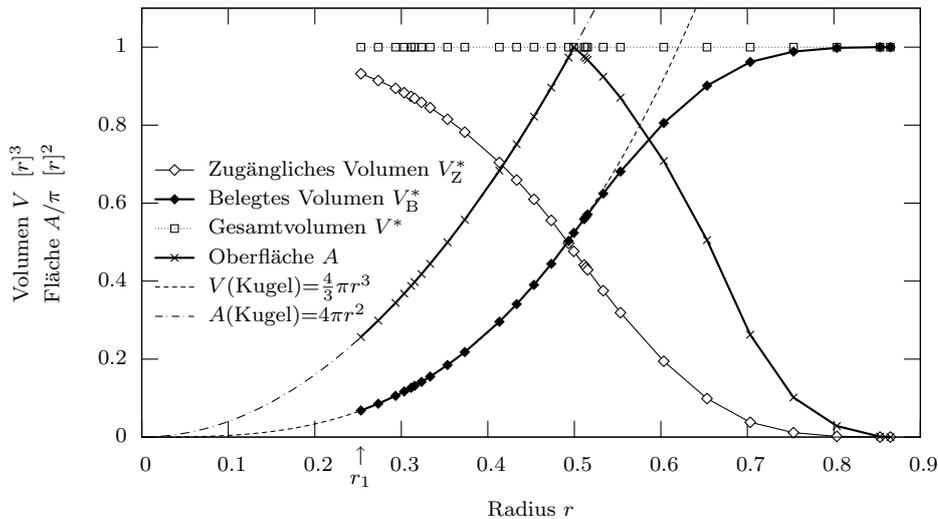


Abbildung 25: Volumen und Oberfläche von drei Kugeln in einer Zelle: Volumen, Flächen und Radien der Simulation wurden zur Auswertung auf eine Kantenlänge von $1 \times 1 \times 3$ skaliert und weiter auf ein Drittel reduziert, um den Vergleich mit *einem* Einheitswürfel zu erleichtern. Die Flächenwerte wurde zur besseren Darstellung nochmals mit π^{-1} skaliert, so dass sie ebenfalls im Bereich Null bis Eins liegen. Das Original-Atom der Simulation skaliert so zu $r_1=0.253$, darunter sind keine Werte berechnet worden.

jeweils auf *einen* Einheitswürfel reduzierten Größen darstellen. Die erwarteten charakteristischen Punkte und Verläufe sind hierbei genau an denjenigen Stellen vorhanden, wo sie auch erwartet wurden:

$$r = 0 \rightarrow V_{\text{B}}^* = 0 \quad (\text{extrapoliert})$$

Wenn die Kugeln keine Ausdehnung haben, belegen sie auch kein Volumen. Ebenso $A^* = 0$.

$$r = (0 \cdots 0.5) \rightarrow V_{\text{B}}^* = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Normaler Zusammenhang zwischen Volumen und Radius einer Kugel. Ebenso $A^* = 4\pi r^2$.

$$r = 0.5 \rightarrow V_{\text{B}}^* = \frac{\pi}{6} \approx 0.523\dots$$

Entsprechend der vorgenannten Gleichung; dies ist die Größe, bei der die drei Kugeln an die Grenzen ihres Einheitswürfel stoßen bzw. sich gegenseitig berühren. ($V_{\text{B}}(r)$ hat einen Wendepunkt.) Die Oberfläche erreicht ihr Maximum mit $A^* = \pi$.

$$r = (0.5 \cdots r_{\text{max}}) \rightarrow V_{\text{B}}^* \text{ steigt langsamer an,}$$

weil sich nun Teile der Kugeln überlappen bzw. die Außengrenzen des Quaders überschreiten. Die Oberfläche A^* nimmt aufgrund der Überlappungen deutlich ab.

$$r = r_{\text{max}} \rightarrow V_{\text{B}}^* = 1$$

Das komplette Volumen der drei Einheitswürfel ist belegt. Hingegen ist wieder $A^* = 0$, denn es existiert kein Freiraum mehr, zu dem noch eine Oberfläche bestehen könnte.

Dieser und weitere (hier nicht detailliert aufgeführte) Tests zeigen, dass alle beteiligten Größen korrekt übergeben und die Überschneidungen von Kugeln korrekt behandelt werden. Die Außenkanten der Simulationszelle und die Ghost-Moleküle aufgrund der periodischen Randbedingungen werden korrekt erzeugt und berücksichtigt.

4.4.2 μ^{ex} für Lennard-Jones Flüssigkeit

Die eigentliche Haupt-Funktionalität des S-Tools wurde an den Ergebnissen der Ursprungsarbeit von Boulougouris et al. [4] getestet. Bei richtiger Implementierung sollten die Ergebnisse aus Abbildung 3 der Ursprungsarbeit reproduziert werden können. Von Boulougouris wurde dort das chemische Exzesspotenzial μ^{ex} einer (idealen) LJ-Flüssigkeit für unterschiedliche Hardkugel-Durchmesser d berechnet, wobei eine LJ-Kugel als Penetrant und die restlichen als Matrix betrachtet werden. Die zugrundeliegende Simulation wurde bei der reduzierten Temperatur $T^* \equiv T \cdot R / \varepsilon = 1.0$ und Dichte $\rho^* \equiv \rho \sigma^3 = 0.8$ durchgeführt. Die Berechnungen wurden unter Verwendung der SPD Methode durchgeführt (Gleichungen (20) und (21)), welche auch die beiden Terme $\mu^{\text{ex,Energie}}$ und $\mu^{\text{ex,Volumen}}$ (kurz: E-Term und V-Term) liefert, deren Summe μ^{ex} ergibt.

Die selben Größen, die Boulougouris in [4] ermittelt hat, wurden mit dem neu geschriebenen S-Tool berechnet. Ein Vergleich soll zwei Dinge zeigen: (a) die Behandlung aller Parameter vom Einlesen der Trajektorie bis hin zur Ausgabe der Ergebnisse für die SPD Methode darf als korrekt angesehen werden, wenn sich die Darstellungen der drei μ^{ex} -Werte nicht grundsätzlich⁶¹ unterscheidet; und (b) die Implementierung der DPD Methode darf als korrekt angesehen werden, wenn deren Ergebnisse mit denen der SPD Methode gut übereinstimmen.

Um die Simulation der LJ-Flüssigkeit durch Boulougouris mit Hilfe der zur Verfügung stehenden ACCELRYs-Software *Discover* zu reproduzieren, war es notwendig, ein anderes Kraftfeld als das ansonsten in dieser Arbeit verwendete Kraftfeld COMPASS zu nutzen. Grund hierfür ist, dass in der Ursprungsarbeit ein (12,6)-LJ-Potenzial⁶² Verwendung fand, während COMPASS in Gleichung (68m) ein (9,6)-LJ-Potenzial verwendet um die nichtgebundenen Wechselwirkungen zwischen Atomen zu beschreiben. Durch Ausweichen auf das CVFF-Kraftfeld [72, 73] konnten identische Bedingungen

⁶¹Da nicht die Original-Trajektorie aus [4] verwendet wurde, sondern eine neu Berechnete, kann es keine *exakte* Übereinstimmung geben.

⁶² $E(r) = 4\varepsilon \left((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right) = A/r^{12} - B/r^6 \Rightarrow \sigma = (A/B)^{1/6}, \quad \varepsilon = B^2/4A.$

geschaffen werden. Als Lennard-Jones äquivalentes Atom des CVFF-Kraftfeldes wurde Argon⁶³ mit $\varepsilon = 0.996 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ gewählt, so dass sich die Simulations-Parameter $T = 119.8 \text{ K}$ und $\rho = 0.02026 \text{ \AA}^{-3} \cong 1.344 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ergeben. Die weiteren Kenngrößen der MD-Simulations sind in Tabelle 1 aufgeführt

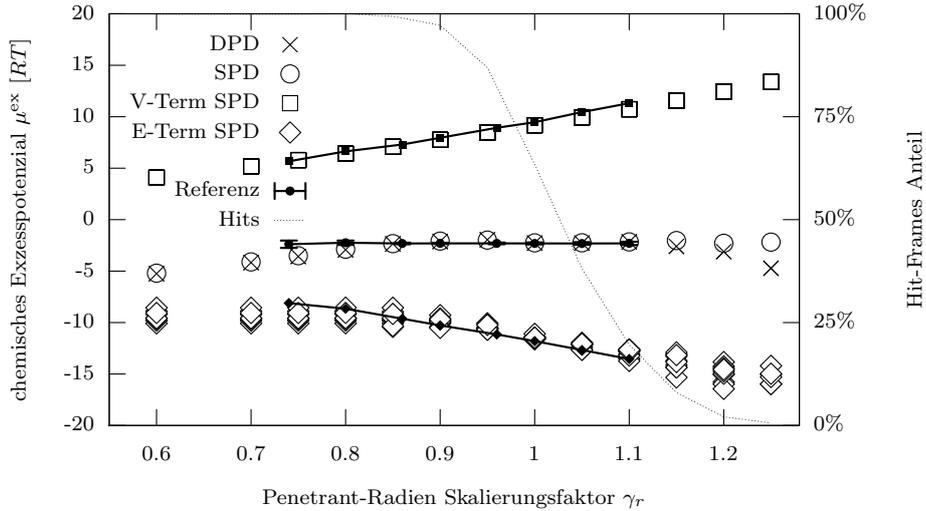


Abbildung 26: Radien-Plot für flüssiges Argon (mit E- und V-Term) bei 119.8 K: Vergleich der Werte der Ursprungsarbeit ([4], mit Linien und gefüllten Symbolen) mit Ergebnissen der verallgemeinerten Implementierung (große, leere Symbole). Den Anteil an Hit-Frames zeigt die gepunktete Kurve. (Hinweis: $1 RT \approx 0.996 \text{ kJ/mol}$)

Ergebnisse Wie in Abbildung 26 dargestellt, stimmt das berechnete chemische Exzesspotenzial unter Verwendung sowohl der SPD als auch der DPD Methode (grosse, offene Symbole) gut mit den Ergebnissen der Ursprungsarbeit [4] (gefüllte Symbole und Linien) überein (Details: siehe Abb. 27). Nennenswerte Abweichungen gibt es nur für extrem skalierte Radien, die zu sehr wenigen oder nahezu 100% Hits führen:

Für den Bereich mit 100% Hits ($\gamma_r < \gamma_r^{100\%} = 0.8$) ist der Beitrag des E-Terms konstant, wohingegen der V-Term systematisch geringere Beiträge liefert; daher weicht selbstverständlich auch das End-Resultat systematisch ab. In diesem Bereich zeigt

⁶³ $A^{\text{CVFF}}(\text{Ar}) = 2312930 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \text{ \AA}^{12}$, $B^{\text{CVFF}}(\text{Ar}) = 1484.092 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \text{ \AA}^6$, $m^{\text{CVFF}}(\text{Ar}) = 39.948 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

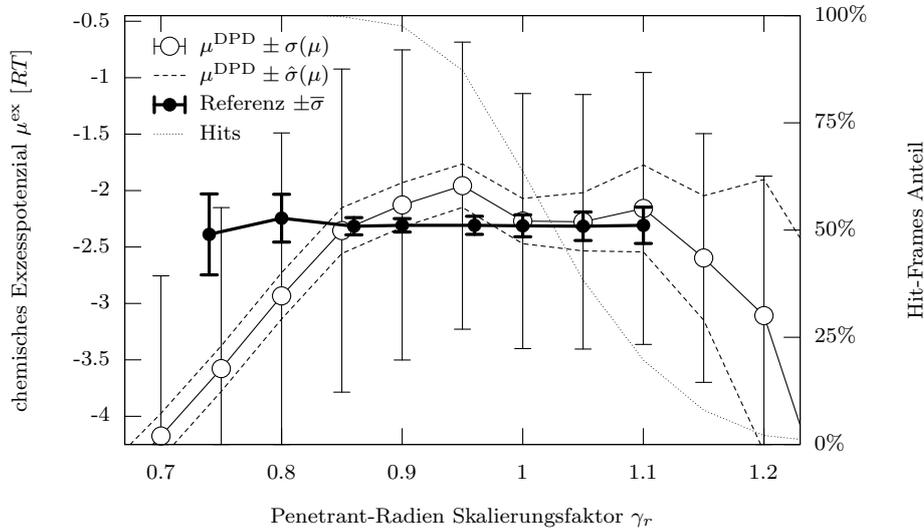


Abbildung 27: Radien-Plot für flüssiges Argon (mit Fehlerwerten): Vergleich der Fehlerwerte der Ursprungsarbeit ([4], mit gefüllten Symbolen) mit den Ergebnissen der verallgemeinerten DPD Methode (leere Symbole bzw. gestrichelt). Man beachtet den Unterschied zwischen Standardabweichung σ und Standardfehler $\hat{\sigma}$ (hier) und Blockmittel-Fehlerangabe $\bar{\sigma}$ in der Ursprungsarbeit. Zur Orientierung ist auch die Hits-Kurve eingezeichnet: Unter 100% Hits stimmen die hier berechneten Resultate mit Boulou-gouris überein.

auch die Ursprungsarbeit einen merklich größeren Fehler. Mit anderen Worten: Die H -Funktion war nicht mehr in der Lage, Konfigurationen mit sehr starken Überlappungen zwischen Penetrant- und Matrix-Atomen aus der Berechnung auszuschließen. Für den Bereich mit nur sehr wenig Hits ($\gamma_r > 1.1$) erkennt man, dass SPD und DPD Methode stärker voneinander abweichende Ergebnisse zeigen; dieser Bereich wurde in der Ursprungsarbeit nicht untersucht.

Die in Abb. 26 gezeigten jeweils 10 Einzelwerte für den E-Term (Rauten) beziehen sich auf 10 unterschiedliche, willkürlich ausgewählte Argon-Atome der Simulation; da jedes Penetrant-Argon-Atom eine unterschiedliche Umgebung „sieht“, ist auch die Mittelung über alle untersuchten Konfigurationen des jeweiligen Argons leicht unterschiedlich. Die Stärke der Streuung der Einzelwerte kann als Indiz für den Fehler des SPD Resultats angesehen werden: Bei etwa $\gamma_r = (0.95 \cdots 1.0)$ ist er am kleinsten.

Die V-Terme der SPD Methode (Quadrate) lassen sich für die 10 untersuchten Argon-Atome hingegen *nicht* unterscheiden, da der V-Term das freie Volumen der gesamten Packung (φ) beschreibt, ohne das für den E-Term selektierte Argon-Penetrant-Atom auszuschliessen.

Die hier beobachtete Streuung der E-Terme ist deutlich größer als der in der Ursprungsarbeit angegebene Fehler des End-Ergebnisses. Hierfür gibt es zwei Gründe: Zum Einen wurden hier nur exemplarisch 1000 Konfigurationen⁶⁴ untersucht, wohingegen in der Ursprungsarbeit etliche 1000 Konfigurationen untersucht wurden. Zum Anderen wurde der Fehler der Ursprungsarbeit aus der Untersuchung von fünf Teil-Blöcken der Trajektorie ermittelt und lässt keine Rückschlüsse auf die Streuung der Einzelframe-Beiträge zu.

In Abb. 27 ist genauer dargestellt, dass alle von Boulougouris berechneten Werte [4] im Rahmen der Standardabweichung $\sigma(\mu)$ der hier mit der DPD Methode berechneten Werte liegen. Bei Berücksichtigung des minimalen Standardfehlers $\hat{\sigma}(\mu)$, ist dies für nahezu alle Penetrant-Radien Skalierungsfaktoren γ_r mit weniger als 100% Hits ebenfalls gegeben.

⇒ Als Ergebnis dieses Teil der Validierung ist festzustellen, dass die Implementierung der DPD Methode, ebenso wie der SPD Methode, im S-Tool keine grundsätzlichen Fehler enthält.

(Dieser Test war besonders hilfreich, anfängliche Implementierungsfehler bei der Ermittlung der Solute-Energie zu erkennen, da sich systematische Fehler der Energie-Ermittlung selektiv auf den E-Term auswirken.)

4.4.3 μ^{ex} für flüssiges Benzol

Mit dieser Untersuchung soll gezeigt werden, dass die Behandlung der atomaren Penetrant-Struktur korrekt implementiert wurde. Ausgehend von einer voll-atomistischen

⁶⁴10 Penetranten \times 100 Frames.

Simulation von flüssigem Benzol (wie in der Übersichtstabelle auf Seite 75 beschrieben) wurde dessen chemisches Exzesspotenzial bei der experimentellen Dichte von $\rho = 0.879 \text{ g/cm}^3$ ([74], bei $T=20^\circ\text{C}$) berechnet und mit Literaturwerten verglichen.

Ergebnisse Unskaliert ($\gamma_r = 1.0$) waren in den verfügbaren 50×250 Konfigurationen nur *zwei* Konfigurationen enthalten, die keine Überlappung zwischen Benzol-Molekülen zeigten. Es ist also notwendig, für komplexer geformte Penetranten einen Skalierungsfaktor γ_r *kleiner* als Eins zu wählen: Mit $\gamma_r = 0.6$ wurden ca. 74% Hit-Frames gefunden. Die Entwicklung (Frame-Plot) des berechneten chemischen Exzesspotenzials für ein willkürlich gewähltes Benzol-Molekül mit $\gamma_r = 0.6$ ist in Abb. 28 exemplarisch gezeigt: Die Hit-Frames sind gleichmäßig verteilt, und bereits nach gut einem Viertel der untersuchten Konfigurationen ist das berechnete Potenzial nahe dem endgültigen Erwartungswert von $\beta\mu^{\text{ex}} = -9.85$. Dieses erste Einzelergebnis liegt bereits erfreulich

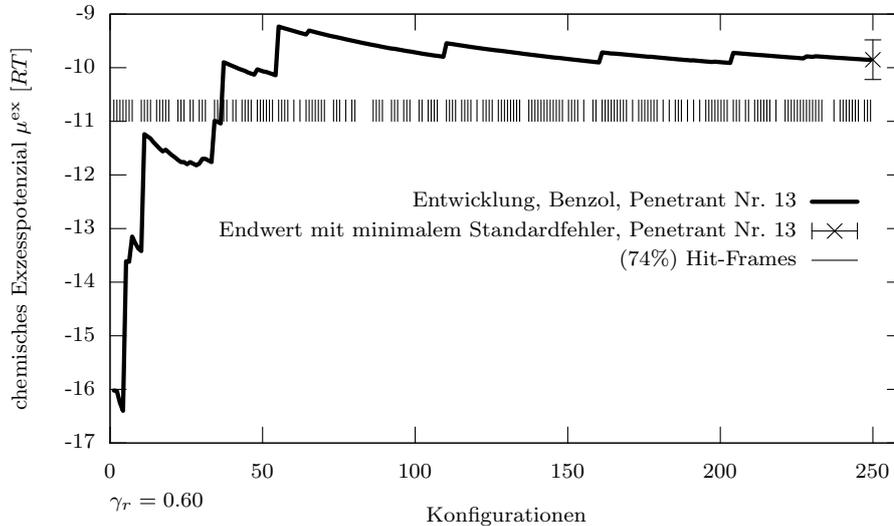


Abbildung 28: Frame-Plot für Benzol bei 293 K: Molekül 13 skaliert mit $\gamma_r = 0.6$. Die Striche markieren Hit-Frames (Konfigurationen ohne Überlappung zwischen Penetrant- und Matrix-Molekülen). Der minimale Standardfehler $\hat{\sigma}(\mu)$ wurde mit $N_\tau(\mu^{\text{ex}})=92$ (halbe Zahl der Hit-Frames) aus der Standardabweichung $\sigma(\mu)$ ermittelt. (Hinweis: $1 RT \approx 2.44 \text{ kJ/mol}$)

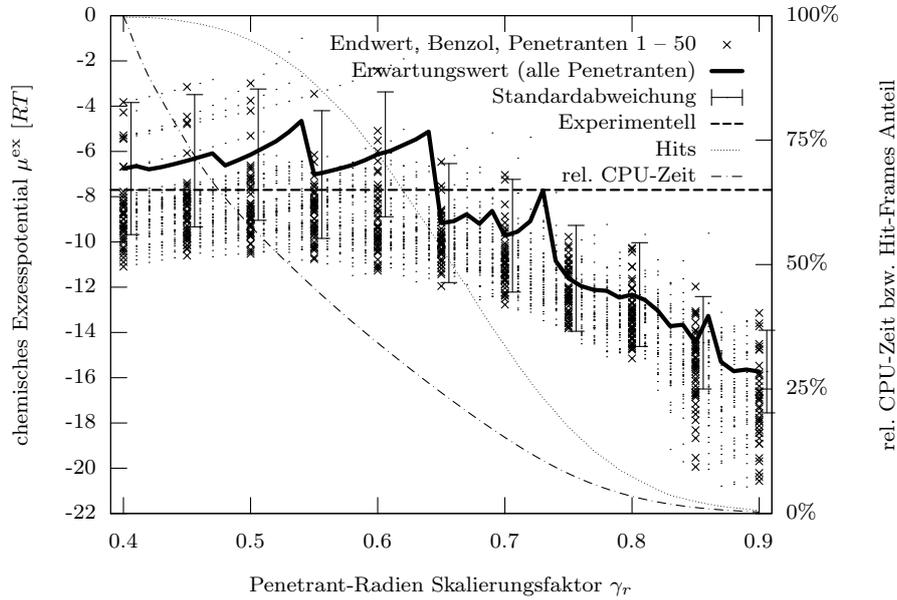


Abbildung 29: Radien-Plot für Benzol bei 293 K. (Zur Übersichtlichkeit sind nur einige End-Ergebnisse mit Kreuzen und Standardabweichung gekennzeichnet, alle Anderen nur mit kleinen Punkten.) Die strich-punktierte Linie zeigt den exponentiell steigenden Rechenaufwand für kleinere Radien.

nahe am experimentellen Wert von $-7.7 RT$ ([75], bei 300 K) und ist deutlich besser als die Ergebnisse von $+7.2$ und -4.0 , die mit anderen Methoden⁶⁵ ermittelt wurden.

Die genauere Untersuchung des berechneten Potentials mittels des Radien-Plots (Abb. 29) für alle 50 möglichen Penetranten im Modell zeigt keine Korrelation der Ergebnisse mit γ_r für $\gamma_r < 0.65$. Der Erwartungswert des chemischen Exzesspotentials in diesem Bereich beträgt $\beta\mu^{\text{ex}} = (-6.5 \pm 2.8)$, wobei die genannte Standardabweichung⁶⁶, ebenso wie die Streuung der Einzelergebnisse der unterschiedlichen Penetrant-Molekülen, den experimentellen Wert beinhaltet. Dieses Ergebnis ist eine erhebliche Verbesserung, verglichen mit der Abweichung um bis zu $14 RT$, die in [49] für eine vergleichbare Benzol-Dichte auftrat.

⁶⁵Expanded Ensemble MC mit 6- und 12-Zentren Benzol, [49] bei 0.9 g/cm^3 und 300 K.

⁶⁶Ein Standardfehler wurde nicht bestimmt, da τ nicht bekannt ist.

Die Streuung zwischen den Ergebnisse der einzelnen Penetranten kann sicherlich verringert werden, indem für jeden Penetranten noch mehr Konfigurationen untersucht werden (beispielsweise jede Piko-Sekunde, und nicht nur jede Vierte). Abbildung 29 zeigt zusätzlich in der strich-punktierter Linie den notwendigen Einsatz an Rechenzeit (relativ zur längsten Rechenzeit): Es ist ein exponentieller Verlauf zu beobachten. Das bedeutet dass zur effizienten Nutzung der verfügbaren Rechenleistung nicht unbedingt bei höchster Hit-Rate gerechnet werden sollte: über 75% Hits erfolgt kein Gewinn an Qualität mehr jedoch *verdoppelt* sich die Rechenzeit noch einmal bis zum Erreichen von 100% Hits!

4.5 Berechnung von Löslichkeitskoeffizienten in Polymeren

4.5.1 O₂ und N₂ in PDMS

Die beiden Penetranten Sauerstoff und Stickstoff repräsentieren ein Anwendungs-Beispiel aus dem Bereich der Gastrenn-Membranen. Die Simulationen wurden entsprechend den in Tabelle 1 aufgeführten Parametern durchgeführt und danach mittels der DPD Methode analysiert.

Ergebnisse Der Radian-Plot für Sauerstoff wurde bereits zuvor gezeigt (Abb. 22 auf Seite 82, inklusive der Einzel-Ergebnisse für $\gamma_r = 1.0$ aus Tabelle 2); in Abbildung 30 ist hier der entsprechenden Radian-Plot für Stickstoff dargestellt.

Die Streuung der einzelnen Ergebnisse für die unterschiedlichen Penetrant-Moleküle ist für $\gamma_r = (0.7 \cdots 0.8)$ am kleinsten, so daß in diesem Bereich (bei jeweils etwa 75% Hits) Löslichkeiten von

$$S(\text{O}_2, \gamma_r=0.75) = (0.31 \pm 0.06) \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

und

$$S(\text{N}_2, \gamma_r=0.75) = (0.14 \pm 0.04) \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

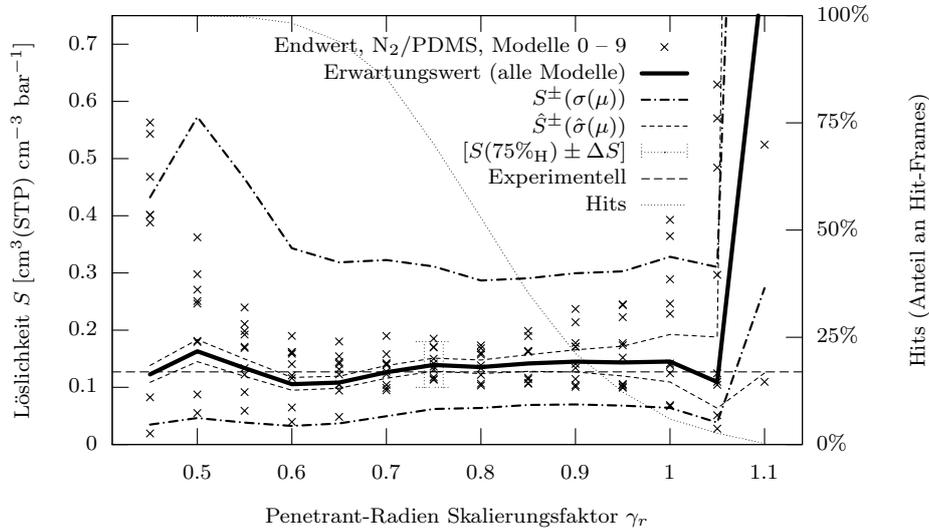


Abbildung 30: Radien-Plot für Stickstoff in PDMS bei 298 K (analog zu Abb. 22). Das starke Absinken der Kurven bei $\gamma_r=0.45$ wird durch extreme Ausreißer verursacht, siehe Seite 85.

berechnet werden. Der realistische Fehlerbereich⁶⁷ ΔS entspricht dabei in etwa dem zwei- bis dreifachen des minimalen Fehler-Bereichs \hat{S}^{\pm} .

Die Erwartungswerte sind etwa 40% größer als der experimentelle Wert der Sauerstoff-Löslichkeit (0.224, [70]) und nur etwa 10% größer als der experimentelle Wert für Stickstoff (0.127, [70]). Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass auch bei experimentell ermittelten Löslichkeiten von unterschiedlichen Autoren ähnliche Abweichungen beobachtet werden [76, Seite 1373].

⇒ Unter Berücksichtigung des Standes der Messtechnik hat die DPD Methode hier also eine Qualität, die vergleichbar ist mit den experimentellen Methoden. Und: Die Methode wurde hiermit erfolgreich auf Polymere als Matrix angewendet.

4.5.2 CH₄ und CO₂ in PDMS

Bei Methan und Kohlendioxid versagt die Löslichkeitsvorhersage nach Gusev und Suter

⁶⁷Der Wert ΔS wurde hier (an Hand der 10 Einzelergebnissen) manuell abgeschätzt.

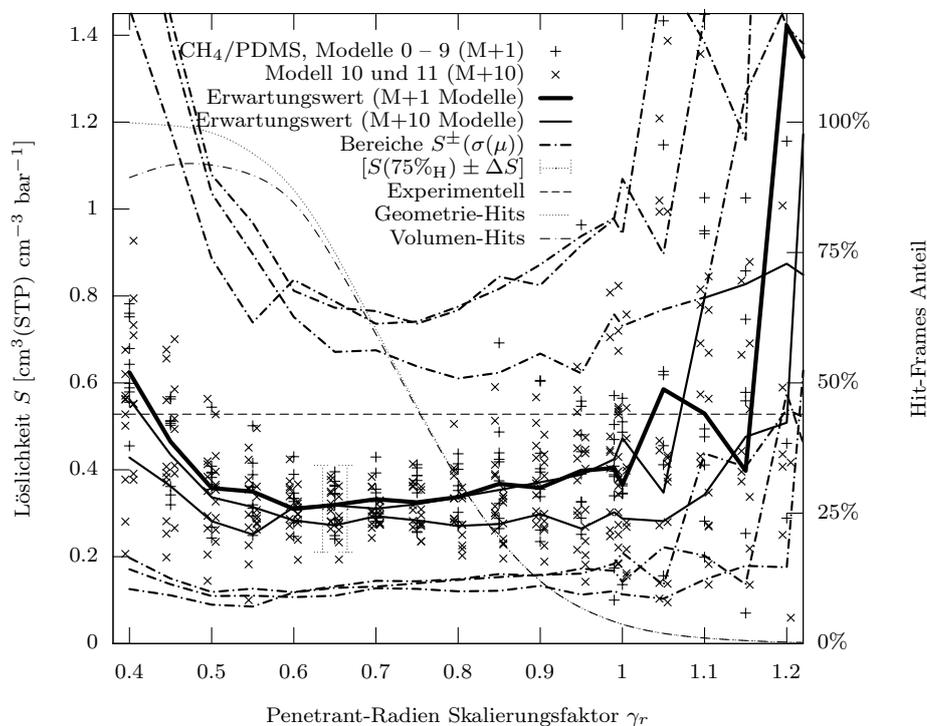


Abbildung 31: Radien-Plot für Methan in PDMS bei 298 K: Vergleich von Berechnungen mit einem Penetranten in 10 Packungen (M+1) und 10 Penetranten in einer Packung (M+10). Die Hits-Kurven sind über alle 3 Modelle gemittelt; der Fehler-Bereich \hat{S}^{\pm} ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

[27] bereits für die meisten Polymere. Mittels der hier durchgeführte DPD Berechnung soll zunächst deren generelle Anwendbarkeit der DPD Methode auf größere und strukturierte Penetranten in Polymer-Umgebung gezeigt werden. Zugleich wird auch untersucht, ob es im Bezug auf den Erwartungswert einen relevanten Unterschied macht, ob ein einzelner Penetrant in jeweils 10 unterschiedlichen Packungen untersucht wird, oder ob 10 unterschiedliche Penetranten im selben Packungsmodell simuliert werden. Hierzu wurden für Kohlendioxid *eine* zusätzliche Packung mit 10 enthaltenen CO_2 Molekülen, und für Methan *zwei* zusätzliche Packungen mit jeweils 10 enthaltenen CH_4 Molekülen simuliert.

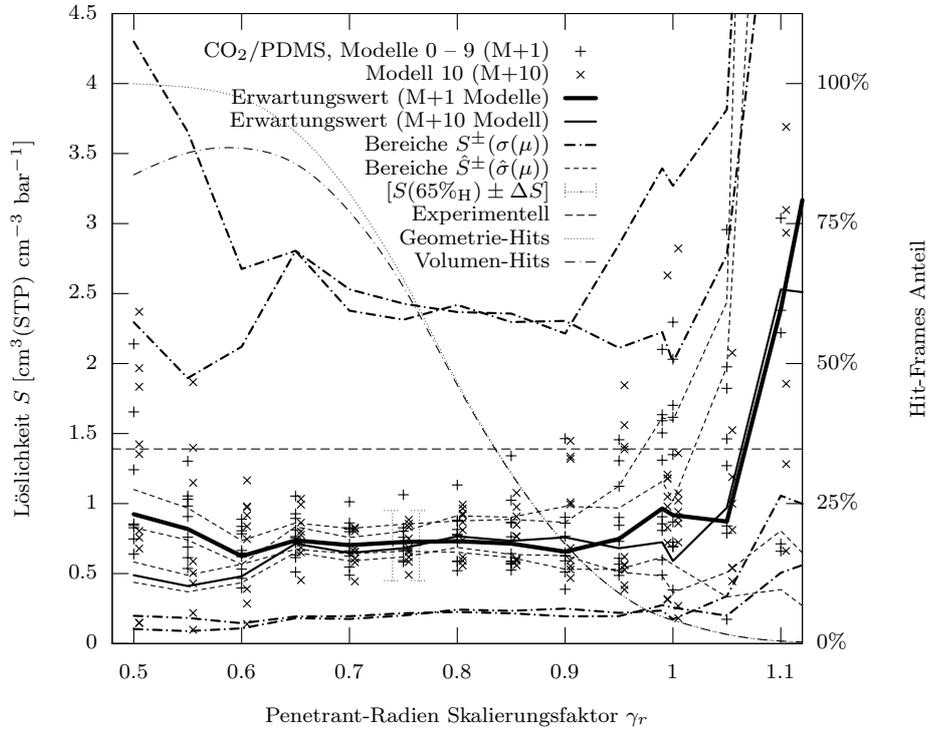


Abbildung 32: Radien-Plot für Kohlendioxid in PDMS bei 298 K: Vergleich (M+1) zu (M+10) wie in Abb. 31.

Ergebnisse Die Radien-Plots (Abb. 31 u. 32) zeigen einen weiten Bereich von $\gamma_r = (0.6 \dots 0.95)$ in dem die berechneten Löslichkeitskoeffizienten im Rahmen der Fehler-Streuung als konstant angesehen werden können. Der Erwartungswert in diesem γ_r -Bereich liegt für beiden Penetranten in akzeptablem Ausmaß unterhalb der experimentell ermittelten Löslichkeit (von 0.528 für CH_4 bzw. 1.39 für CO_2 [70]):

$$S(\text{CH}_4, \gamma_r=0.65) = (0.31 \pm 0.10) \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

$$S(\text{CO}_2, \gamma_r=0.75) = (0.67 \pm 0.25) \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

Die in dieser Arbeit berechneten Löslichkeiten sind etwa 30 bis 50 Prozent kleiner als in [70], jedoch schließt der Streu-Bereich, der aus der Standardabweichung des chemischen Exzesspotenzials berechnet wurde, immernoch den experimentellen Wert mit ein. Die geringste Streuung der Einzel-Beiträge liegt bei jeweils etwa $\gamma_r = 0.7$, was für

Kohlendioxid etwa 75% und für Methan etwa 65% Hits bedeutet; für diesen Penetrant-Radien Skalierungsfaktor ist auch der Streu-Bereich S^\pm annähernd minimal.

Die hier genannten „optimalen“ Skalierungsfaktoren erzeugen etwas niedrigere Hit-Raten als in den bisherigen Untersuchungen. Als Begründung hierfür ist in Abb. 32 und 31 zusätzlich zur bisher allein gezeigten Geometrie-Hit-Rate auch die *Volumen-Hit-Rate* dargestellt⁶⁸. Die Volumen-Hits sind alle Geometrie-Hits, bei deren Berechnung des zugänglichen Volumens keine interne Fehlersituation (gemäß 3.3.4, Seite 59) aufgetreten ist. Die Differenz der beiden Kurven zeigt nun an, dass unter etwa $\gamma_r=0.6$ (für Methan) bzw. 0.7 (für CO₂) ein nennenswerter Anteil an Volumen-Berechnungen fehlschlägt. Die meisten Fehler waren vom Typ „sich-berührende Kugeln“. Da dieses Ergebnis erst kurz vor Abschluss der Arbeit gewonnen wurde, war es nicht mehr möglich, die genauen Gründen für das massive Auftreten dieser Fehler zu untersuchen und eventuell die Volumen-Berechnung entsprechend anzupassen. (Es könnte sein, dass hier eine Interferenz der Bindungslängen und Hartkugelradien von Penetrant und Matrix vorliegt, die massiv Kugelpaare auf „Berührungsabstand“ erzeugt. Dem könnte begegnet werden, indem jeweils die beiden verursachenden Kugeln ermittelt und genau *eine* davon etwas verkleinert wird; anstelle des auf Seite 58 beschriebenen groben Werkzeugs „systemweit 10% größer und 10% kleiner machen“.) Zusätzlich ist der Bereich $\gamma_r < 0.6$ für die Löslichkeitsberechnung von CO₂ und CH₄ in PDMS ohnehin nicht von Bedeutung.

Neben dem Aspekt der Löslichkeitsberechnung an sich, wurde auch untersucht, ob mehrere Penetranten in der selben Packung den Erwartungswert oder seine Streuung eventuell ungünstig beeinflussen. Der Vergleich der aus M+1-Packungen⁶⁹ und M+10-Packungen berechneten Löslichkeiten (dicke gegenüber dünne Linien in Abb. 31 u. 32)

⁶⁸Die Hits-Kurven der drei bzw. zwei Modelle wurden zur Darstellung durch `gnuplot` mittels *cubic splines* gemittelt. Die individuellen Kurven zeigten zuvor keine charakteristischen Unterschiede.

⁶⁹Bei „M+n“ bezeichnet das +n die Anzahl der neben der Matrix enthaltenen Penetrant-Moleküle (vgl. S. 67).

zeigt jedoch keine systematischen Unterschiede zwischen den beiden Packungs-Varianten. Dies gilt auch für detailliertere Untersuchungen (hier nicht bildlich dargestellt) der Eingangswerte in die DPD Berechnung nach Gleichung (23): Die Verteilungen (Histogramm) der Solute-Energien $U_2^{(1)}$, des Volumens V und des zugänglichen Volumens V_Z der Simulationszelle zeigen keine nennenswerten Unterschiede zwischen den M+1 und M+10 Modellen. Auch die Darstellung der Solute-Energie gegen den jeweiligen kleinsten Penetrant–Matrix-Abstand⁷⁰ (der Wolkenplot) ist gleichwertig.

⇒ In Packungsmodellen der hier verwendeten Größe dürfen also zehn Penetranten gleichzeitig enthalten sein ohne die Erwartungswerte DPD Methode systematisch zu verändern. Dies entspricht praktisch einer Beschleunigung der Methode um den Faktor 10 bei der Erzeugung der zu untersuchenden Trajektorie(n).

4.5.3 Benzol in PDMS

Die anspruchvollste Berechnung dieser Arbeit behandelt ein Problem aus der Membrantrennung von organischen Lösungsmitteln (Aromaten/Aliphaten) — wie eingangs beschrieben, eine bislang experimentell nicht zufriedenstellend gelöste Aufgabe. Die untersuchten Konfigurationen wurden per MD-Simulation mit den Parametern in Tabelle 1 erzeugt. Die Simulation entspricht denen für die Gas-Löslichkeiten in 4.5.1 und 4.5.2.

Das Benzol-Molekül ist so groß und weicht so stark von einer Kugelform ab, dass die bisherigen Löslichkeitsberechnungen mittels der Widom Einfügung nach Gusev und Suter nicht anwendbar sind. Es gibt auch noch keine theoretischen Ergebnisse für dieses System — als bislang größter Penetrant in der Literatur wurde Chloroform (HCCl_3) von van der Vegt behandelt [51].

Ergebnisse Wie aus Abbildung 33 erkennbar ist, liegt der Bereich in dem die berechneten Löslichkeitskoeffizienten vom gewählten Skalierungsfaktor γ_r nicht systematisch beeinflusst wird, etwa bei $\gamma_r = (0.50 \cdots 0.70)$. Hier ist auch die Streuung zwischen den

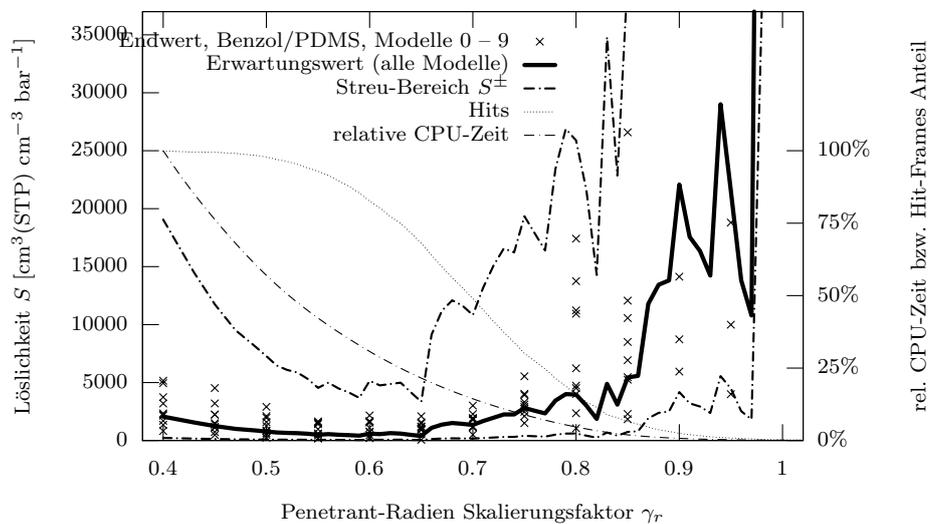


Abbildung 33: Radien-Plot für Benzol in PDMS bei 298 K

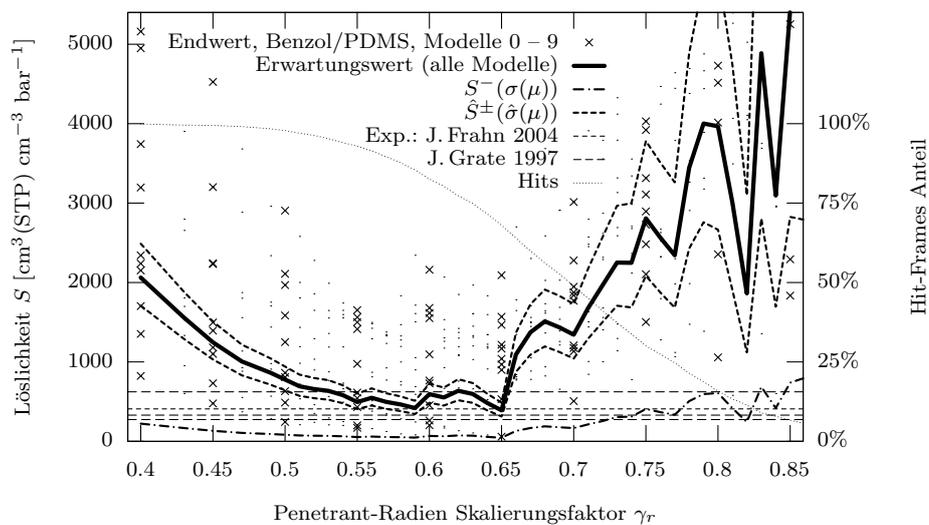


Abbildung 34: Radien-Plot Ausschnitt für Benzol in PDMS.

Einzelergbnissen sowie der Streu-Bereich S^\pm am kleinsten. Die genauere Betrachtung dieses Bereiches (Abb. 34) zeigt, dass der berechnete Löslichkeitskoeffizient etwa

⁷⁰Der kleinste Penetrant-Matrix-Abstand fließt in den Ausdruck ΠH ein. Er wird routinemäßig zur Vorab-Ermittlung der (Geometrie) Hits-Kurve verwendet.

$$S(\text{Benzol}, \gamma_r=0.55) = 500 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$$

beträgt, und somit im Bereich der experimentell ermittelten Löslichkeiten liegt: $S=(275, 330, 339.8, 404, 413.8, 624)$ aus [77, 78, 79, 80, 81, 80]. Allerdings beträgt die Streuung zwischen den Ergebnissen der zehn untersuchten M+1 Packungsmodellen rund eine Größenordnung (170...1650), und der Streu-Bereich S^\pm (basierend auf der Standardabweichung von μ^{ex}) endet sogar erst oberhalb des Darstellungsbereiches von Abb. 34. Die Streuung der Einzel-Ergebnisse ließe sich durch eine längere Trajektorie weiter reduzieren, was jedoch nicht die Standardabweichung beeinflussen würde.

Daher wird der minimale Fehler-Bereich \hat{S}^\pm betrachtet, der in diesem Fall ebenfalls anzeigt, dass der Erwartungswert im Bereich $\gamma_r = (0.54 \dots 0.65)^{71}$ als konstant angesehen werden kann. Allerdings zeigt die Schwankung des Erwartungswertes (über alle Packungsmodelle) mit dem Skalierungsfaktor, dass der wirkliche Fehler-Bereich größer ist, als der dargestellte *minimale* Fehler-Bereich. Die Annahme in 3.2.4 über die Korrelationszeit scheint für Benzol zu optimistisch zu sein. Also müsste die Korrelationszeit τ genauer ermittelt werden, und unter Umständen eine längere (oder eine zusätzliche) Trajektorie untersucht werden.

4.5.4 CO₂ in PSU und PES

Bei Polysulfon (PSU) und Polyethersulfon (PES) handelt es sich um Polymere, die sich in der kommerziellen Anwendung als vorteilhaft in Bezug auf thermische und mechanische Belastbarkeit sowie Stabilität gegen Lösungsmittel erwiesen haben. Die Polymere werden neben der Verwendung als Membranmaterial (im Lebensmittel und Medizin-Bereich) beispielsweise in Fahrzeugbau (Scheinwerfer-Reflektoren), Haushalt (Babyflaschen) und Elektronik (Sicherungsautomaten) genutzt.

Trajektorien von jeweils drei equilibrierten Packungsmodellen von PSU und PES bei 35°C wurden von Dr. M. Heuchel erzeugt und zur Verfügung gestellt. Die Packungen enthalten eine Polymerkette aus etwa 5000 Atomen sowie 10 Penetrant-Moleküle

⁷¹Der starke Down-Peak bei $\gamma_r = 0.65$ wird durch einen einzelnen Ausreißer Frame mit 4.9σ im Benzol/PDMS-Modell 6 verursacht, bei dem hohe Solute-Energie und niedriges zugängliches Volumen zusammengekommen sind.

(CO₂), die nacheinander ausgewertet wurden (M+10 Modell). Die zugrundeliegenden Trajektorien sind deutlich länger als in den hier zuvor untersuchten Systemen: Sie beinhalten 250 gleichverteilte Frames aus einer 1 ns-Trajektorie der Modelle.

Tabelle 3: Löslichkeitskoeffizienten von CO₂ in PSU und PES bei 308 K

Methode	S in cm ³ (STP) cm ⁻³ bar ⁻¹		Werte- u. Fehler-Bestimmung
	PSU	PES	
Widom	19.8 ± 4.8	48.7 ± 20.4	\bar{S} von 3×40 000 Einfügeversuchen; σ von 3 Packungen
DPD	4.3 ± 2.1	5.2 ± 2.2	$\langle S \rangle$ von 30×250 Konfigurationen; $\hat{\sigma}$ von 30 Penetranten
Experiment	6.1 ± 1.2	8.1 ± 1.6	\bar{S} und σ von 11 Messungen [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89] für PSU bzw. von 3 Messungen [83, 90, 91] für PES

Ergebnisse Für die berechneten Löslichkeitskoeffizienten von Kohlendioxid wurde im Bereich $\gamma_r = (0.45 \cdots 0.95)$ keine systematische Abweichungen gefunden. Die Erwartungswerte der DPD Methode für alle (3×10) Penetranten wurden bei $\gamma_r = 0.75$ mit 80% Hits ermittelt und sind in Tabelle 3 den experimentell ermittelten Löslichkeiten sowie den mittels der Teilchen-Einfügemethode (Widom, Gusev–Suter) bestimmten Löslichkeiten gegenübergestellt. Der Fehler der Widom Methode repräsentiert die Abweichung zwischen drei unterschiedlichen Packungsmodellen (*ohne* Penetrant-Moleküle, bei jeweils rund 40 000 Einfügeversuchen). Die Fehlerangabe der DPD Berechnung repräsentiert die typische Abweichung zwischen den Einzelergebnissen der jeweils 10 Penetranten in den 3 Packungen. Der Fehler bei den Literaturwerten steht für die Abweichung der unterschiedlichen Quellen bzw. Messungen zum Mittelwert.

Die Tabelle zeigt, dass die mittels der DPD Methode berechneten CO₂ Löslichkeitskoeffizienten deutlich näher an den experimentellen Werten liegen, als diejenigen der Widom Methode. Die Erwartungswerte mit ihrem Standard-Fehler (für 30 unabhängige Penetranten) beinhalten sogar viele der experimentellen Werte. Auch das berechnete

Verhältnis zwischen den Löslichkeitskoeffizienten (1:1.2 für PSU:PES) stimmt mit dem Experiment (1:1.3) gut überein.

⇒ Wenn also Trajektorien untersucht werden, die lang genug sind, dass genügend „charakteristische“ Umgebungen durch die Penetrant-Moleküle besucht werden, so ist die DPD Methode erwartungsgemäß für größere Gase — also Penetranten, die stärker mit der Polymermatrix wechselwirken — deutlich besser geeignet als die Widom Methode und kann ausserdem auch auf glasige Polymere angewendet werden.

4.5.5 Fünf weitere Aromaten und Aliphaten in PDMS

Neben dem auch bereits in Abschnitt 4.4.3 und 4.5.3 untersuchten Lösungsmittel Benzol wurden weitere, typische organische Lösungsmittel (Aromaten und Aliphaten) auf ihren Löslichkeitskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (also als Dampf⁷²) in PDMS hin untersucht: Aceton, Cyclohexan, Dioxan, Heptan und Toluol. Die untersuchten Konfigurationen wurden aus MD-Simulationen analog zu 4.5.1 bis 4.5.3 gewonnen.

Ergebnisse Von den untersuchten Dämpfen zeigt Aceton noch eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten Löslichkeitskoeffizienten, während die restlichen Dämpfe teilweise doch beträchtliche Abweichungen aufweisen.

Die Zusammenfassung von allen zehn in dieser Arbeit berechneten Gas- und Dampf-Löslichkeiten in PDMS in Tabelle 4 erlaubt den Vergleich mit experimentellen Daten. Man sieht, dass die Übereinstimmung für die permanenten Gase gut ist, auch für Aceton und Benzol wird eine gute Übereinstimmung beobachtet. Für noch größere organische Penetranten (die entsprechend auch eine größere innere Flexibilität aufweisen), treten jedoch stärkere Abweichungen der berechneten Werte auf; zumindest wenn für die Berechnung vergleichbare Trajektorien zugrunde gelegt werden. Benzol als großes aber starres Molekül liefert noch geeignete Werte, darüber hinaus sind jedoch längere Simulationen notwendig.

⁷²Bei unendlicher Verdünnung liegen diese (unter Standardbedingungen flüssigen) Chemikalien ebenfalls gasförmig vor. Um sie von den permanenten Gasen zu unterscheiden werden sie als *Dampf* bezeichnet.

Tabelle 4: Zusammenfassung der modellierten Löslichkeiten in PDMS

Penetrant	γ_r	Hits [%]	$\mu^{\text{ex}} \pm \sigma_\mu$ [RT]	$\langle \mathbf{S} \rangle$	$S_{\text{min}}-S_{\text{max}}$ (280 Frames)	$S^\pm(\sigma_\mu)$	$S_{\text{Exper.}}$
N ₂	0.75	69	1.87±0.81	0.14	0.11–0.19	0.06–0.31	0.127 ^a
O ₂	0.75	69	1.07±0.81	0.31	0.24–0.40	0.14–0.69	0.224 ^a
CH ₄	0.65	73	1.04±0.90	0.31	0.23–0.40	0.13–0.76	0.528 ^a
CO ₂	0.75	64	0.22±1.21	0.70	0.49–1.06	0.21–2.36	1.39 ^a
Aceton	0.60	81	-4.33±2.49	69	34–250	6–830	33–66 ^{b,f}
Benzol	0.55	93	-6.30±2.21	500	170–1650	54–4.5k	275–624 ^{c-f}
<i>c</i> -Hexan	0.60	67	-8.24±2.05	3400	780–16k	440–27k	300–620 ^{d-g}
Dioxan	0.55	88	-8.47±2.28	4300	1530–12k	441–42k	540–605 ^{d,f}
<i>n</i> -Heptan	0.50	92	-9.54±2.58	12600	1410–40k	949–166k	590 ^{c,d}
Toluol	0.60	78	-9.60±2.33	13300	4170–27k	1290–136k	720–1650 ^{c-f}

Alle Löslichkeiten in $\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$ bei 298 K (CO₂ und CH₄ bei 308 K).

^a: aus [70] ^b: aus [92] ^c: aus [93] ^d: aus [79] ^e: aus [80] ^f: aus [81] ^g: aus [94]

4.6 Vergleichende Diskussion der Resultate

Wie in Tabelle 4 dargestellt, bilden sich Gruppen von vergleichbaren Penetranten, die eine jeweils ähnliche Vorhersage-Genauigkeit liefern. Es zeigt sich, dass die DPD Methode geeignet ist, um Löslichkeitskoeffizienten und chemisches Exzesspotenzial von Molekülen bis hin zur Größe und Komplexität von Aceton oder Benzol zu berechnen. Damit wird ein deutlich größeres Feld möglicher Penetranten abgedeckt, als bisher mit den klassischen Widom-basierten Methoden zugänglich ist: Es können nun die Löslichkeitskoeffizienten für alle Aufgabenstellungen aus dem Bereich der Gastrennung berechnet bzw. vorhergesagt werden.

Sind die untersuchten Moleküle größer oder flexibel gebaut (mehr innere Freiheitsgrade) so weisen sie eine breitere Streuung ihrer Solute-Energie $U_2^{(1)}$ und des zugänglichen Volumens ϕ in der Simulation auf. Daraus resultiert eine ebenfalls verbreiterte Standardabweichung⁷³ des berechneten chemischen Exzesspotenzials (hier: $\sigma_\mu = (2 \dots 2.5) RT$).

⁷³Die detaillierte Untersuchung der Zwischenergebnisse ergab, dass sich die Standardabweichung meist schon nach etwa 50 untersuchten Frames kaum noch ändert. Wie in 3.2 beschrieben, ist es eine typische Eigenschaft der Standardabweichung, dass sie prinzipiell unabhängig von der Anzahl der untersuchten Werte ist.

Der *absolute* Fehler $\pm\sigma$ des chemischen Exzesspotenzials wird zu einem Fehler-Faktor $\sigma^* = \exp(\pm\sigma)$, der für den Löslichkeitskoeffizienten S einen Streu-Bereich von S/σ^* bis $S\cdot\sigma^*$ angibt. Für ein typisches $\sigma_\mu = 2.3$ (wie bei den hier simulierten Dämpfen) beträgt der Faktor $\sigma^* \approx e^{2.3} \approx 10$. Mit anderen Worten: der Streu-Bereich der simulierten Dämpfe umfasst *zwei* Größenordnungen. Um einen möglichst kleinen Fehler von μ^{ex} in Form des Standardfehlers $\hat{\sigma} = \sqrt{2\tau/t_{\text{sim}}} \cdot \sigma$ zu erhalten, müssen die Trajektorien ein Vielfaches der Korrelationszeit τ der Solute-Energie beinhalten. Die Länge der Korrelationszeit τ_U bzw. τ_B ist für die untersuchten Systeme zur Zeit allerdings nicht bekannt und kann nur abgeschätzt werden. (In den Zwischen-Ergebnissen ist teilweise zu erkennen, dass \bar{B} während der 280 ps-Simulation eine bis knapp zwei Schwingungsperioden um seinen Endwert ausführt. Dies entspräche einer Korrelationszahl N_τ von 1.5. Somit wäre der Umrechnungsfaktor, um von der Standardabweichung auf den Standardfehler zu kommen $\sqrt{2/N_\tau} = 1.15$. Mit anderen Worten: Der Standardfehler wäre also sogar noch *größer* als die ermittelte Standardabweichung. Um den Standardfehler $\hat{\sigma}_\mu$ rechnerisch von $2.5 RT$ auf $0.7 RT$ zu senken (letzteres entspricht einem Fehler-Faktor von nur noch $\sigma^* = 2$ für die Löslichkeit) müssten mindestens 26 Korrelationszeiten in der Simulation enthalten sein: Die MD-Simulation musste also rund 5 ns umfassen.)

Derzeit ist mit Benzol die Grenze der Nutzbarkeit der kurzen 280 ps Trajektorien erreicht. Eine Simulationslänge von 5 ns steht zur Auswertung nicht zur Verfügung⁷⁴, weshalb im Bezug auf die Berechnung der Löslichkeit der in Tabelle 4 enthaltenen Dämpfe (mit Größen oberhalb von Benzol) nur vermutet werden kann, dass die DPD Methode letztendlich brauchbare Ergebnisse liefert. Aufgrund der regelmäßig steigenden CPU-Leistung ist allerdings für die Zukunft zu erwarten, dass auch für Moleküle wie beispielsweise Dioxan eine Berechnung mittels der DPD Methode (basierend auf einer 5 ns Trajektorie) möglich sein wird.

⁷⁴Auf dem derzeit schnellsten Rechnersystem der GKSS (ein 40-CPU Opteron-Cluster) würde die Simulation eines Sets von zehn solcher 5 ns-Trajektorien etwa 10 Wochen benötigen, sowie zusätzlich etwa die gleiche Zeit zur Geometrie-Auswertung. Allerdings steht der Cluster nicht exklusiv zur Verfügung, so dass eine Verfünfachung der Laufzeit (sprich: ein Jahr) realistisch ist.

Ein weiterer Ansatz die DPD Ergebnisse für *flexibele* Penetranten zu verbessern bestünde darin, unterschiedliche Anfangs-Konformationen der *flexiblen* Penetranten (z. B. Heptan: geknüllt ./ gestreckt oder Cyclohexan: chair ./ twisted ./ boat) in der Simulation zu verwenden, so dass eine bessere Mittelung über diese Freiheitsgrade zwischen den unterschiedlichen Simulationen erfolgt.

Zur Genauigkeit der Resultate Um die DPD Methode einzuordnen wird die erreichte Präzision der Berechnung mit anderen Methoden verglichen. DPD liefert derzeit Standardabweichungen „ σ “ je nach untersuchtem System zwischen $0.8 RT$ für Gase und $2.5 RT$ für Dämpfe. In der Literatur finden sich (für die auf Seite 21ff. genannten Methoden) Standardabweichungen und *anders* berechnete Fehlerangaben zwischen $0.1 RT$ und $5 RT$. Es handelt sich hierbei konkret um folgende Methoden und Systeme:

In [95] wurde „energy-biased sampling“ verwendet um μ^{ex} bei $T^* = 0.7$ und $\rho^* = 0.92$ für eine Lennard-Jones-Flüssigkeit bei hoher Dichte zu berechnen (entspricht Argon bei 84 K).

Unter Variation zweier Berechnungs-Parameter⁷⁵ wurde μ^{ex} zwischen $-1.92 RT$ und $-2.14 RT$ bestimmt. Es wurde mit der („unbiased“) Bennett Methode verglichen, die $-1.94 RT$ ergibt. Die Abweichung der Ergebnisse vom Mittelwert beträgt $\Delta_\mu = \pm 0.11 RT$.

Diese Untersuchung betraf ein System, welches viel einfacher gebaut ist, als die in dieser Arbeit verwendeten amorphen Polymere. Allerdings kann mit der hier (in 4.4.2) ermittelten Standardabweichung für Argon in Höhe von $\sigma_\mu = 1.27 RT$ verglichen werden. Der entsprechende minimale Standardfehler (bei 87 Hits je 100 Frames) beträgt $\hat{\sigma}_\mu = 0.19 RT$ und ist somit etwa doppelt so groß wie in [95], wo über 10^7 Einfügeversuche unternommen wurden. Dies zeigt — wie zu erwarten — dass die in der vorliegenden Arbeit untersuchten 100 Frames nicht

⁷⁵Energieschwellenwert u_w und Anzahl d der Versuche je gefundenem Freiraum. (Boxgröße: $a, b, c = 10\sigma$, entspricht 920 Argon-Atomen in der Zelle).

ausreichend sind, um μ^{ex} mit der höchsten Präzision zu berechnen (was jedoch hier auch nicht das primäre Ziel war).

In [34] wurde „configurational bias“ verwendet, um für Lennard-Jones-Oligomere (z. B. mit 7 oder 20 Kugeln) das chemische Exzesspotenzial in einer atomaren Flüssigkeit (500 LJ-Kugeln bei $\rho^* = 0.6$ und $T^* = 1.2$) zu berechnen.

Der Fehler der Berechnung wurde mit $\pm 1 RT$ für das 7-Zentren „Heptan“ und $\pm 5 RT$ für das 20-mer angegeben. Dieses Ergebnis aus der Literatur (basierend auf rund 10^6 „Einfügen-und-Wachsen“ Versuchen) ist grob vergleichbar mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen der Lösungsmittel in PDMS, wobei in [34] jedoch *keine* polymere Matrix verwendet wurde.

Mit einer modifizierten Variante der CB Methode wurde in [35] für eine vereinfachte Dekan-Flüssigkeit (100 Moleküle \times 10 Zentren, bei 373 K und $\rho = 0.60$) das chemische Exzesspotenzial mit $\pm 0.03 RT$ bestimmt, wobei jedoch keine Angaben zur Berechnung des Fehlers ($\bar{\sigma}$, σ oder $\hat{\sigma}$), der Länge der untersuchten Trajektorie oder der Anzahl der Einfügeversuche gemacht wurden.

In [44] wurde mittels „free energy perturbation“, unter Verwendung speziell angepasster Kraftfeld-Parameter, die Löslichkeit von Edelgasen in flüssigem Wasser bestimmt.

Der Standardfehler $\hat{\sigma}_\mu$ (basierend auf einer 200 ps-Simulation) betrug dabei nur $0.2 RT$. Allerdings wurde der reale Fehler als mindestens doppelt bis viermal so groß beschrieben⁷⁶ ($\sim 0.4 - 0.8 RT$), wenn mit einer unabhängigen zweiten Trajektorien verglichen wurden.

Auch diese untersuchten Systeme mit Wasser als Matrix sind deutlich weniger komplex (viskos), als die in der vorliegenden Arbeit untersuchten amorphe Polymere.

⁷⁶Wegen der langen Relaxions-Zeiten der Systeme.

Für reines Wasser kann die „expanded ensemble“ Technik [96] das chemische Exzesspotenzial mit etwa $\hat{\sigma} = 0.5 RT$ Genauigkeit aus einer 300 ps-Simulation berechnen.

Kürzlich wurden mittels einer „adaptiven“ EE Technik [47] Methan und Benzylamin in Wasser untersucht. Aus einer langen 3 ns-Trajektorie wurde (bei vermutlich 300 K) ein Standardfehler von nur $\hat{\sigma} = 0.16 RT$ erzielt; allerdings war die Abweichung zwischen zwei Trajektorien wiederum etwa *doppelt* so groß: $0.3 RT$.

In beiden Anwendungen ist die Matrix (Wasser) viel mobiler als in einem amorphen Polymer-System, weshalb die Relaxations-Zeiten ebenfalls viel kürzer sind. Dies erklärt (neben der langen Simulationsdauer) grundsätzlich den kleinen Standardfehler.

Mit einer Matrix aus 12 kurzen PDMS-Ketten ($x=60$ Wiederholeinheiten) berechnete die „extended ensemble MD“ Methode [51] einen Standardfehler von $\hat{\sigma} = 0.5 RT$ für das chemische Exzesspotenzial von Chloroform (CHCl_3). Hierzu waren sieben Simulationen zu 600 ps notwendig (mit $\bar{\sigma} = 1.3 RT$; aus Blockmittel zwischen den Modellen).

Die Arbeit verwendet ein System, welches durch die vielen Ketten-Enden entscheidend mobiler ist, als die Systeme der vorliegenden Arbeit, was sich wiederum in kürzeren Relaxations-Zeiten niederschlägt. Außerdem wurde auch doppelt so lange simuliert, um den angegebene Standardfehler der Blockmittelwerte (!) zu erhalten.

Die bisher von Boulougouris et al. mit der DPD Methode veröffentlichten Genauigkeiten [5] liegen mit $\bar{\sigma} = \pm 0.30 RT$ für reines Ethan, $\pm 0.49 RT$ für Methan in Ethan und $\pm 0.25 RT$ für Methan in Wasser mindestens auf vergleichbarem Niveau der oben betrachteten „Konkurrenz“-Methoden.

Fazit Allen Systemen die bislang mit anderen Methoden untersucht wurden ist gemeinsam, dass die Matrix beweglicher oder *sehr viel* beweglicher ist, als die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymere. Auch waren die untersuchten Penetranten in der Regel nur kleine und/oder vereinfachte Moleküle.

Daher bietet die verallgemeinerte DPD Methode erstmalig die Möglichkeit, die Löslichkeitskoeffizienten für technisch interessante Dämpfe in Polymermaterialien zu untersuchen. Es gibt eine ganze Reihe von organischen Molekülen, die die Größe von Benzol nicht überschreiten⁷⁷, und die beispielsweise im Rahmen der Aufarbeitung von Lösungsmittelabfällen eine interessante Herausforderung für die Entwicklung neuer Membranprozesse darstellen. Die erwähnte Größengrenze kann durch gesteigerte Rechenleistungen in absehbarer Zeit sicherlich noch etwas nach oben geschoben werden, so dass mittels längerer Simulationen auch die Aufgabenstellung der Trennung von Benzol und Benzin untersucht werden kann.

Die simulierten Gase in Tab. 4 zeigen deutlich geringere Werte für σ_μ als die simulierten Dämpfe: nur $0.9 RT$ (bzw. $1.2 RT$ für CO_2); was einem Fehler-Faktor von $\sigma^* = 2.5$ bzw. 3.3 entspricht. Da die 10 Einzel-Trajektorien deutlich dichter beieinander liegen als der Faktor von 3 erwarten läßt, darf für diese Systeme sicherlich davon ausgegangen werden, dass die Korrelationszeit für Gase kleiner ist als für Dämpfe (Was einen Standardfehler ergibt der nennenswert kleiner als die Standardabweichung ist).

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind vor allem aufgrund der amorphen Polymer-Matrix deutlich anspruchsvoller als alle zuvor in diesem Abschnitt beschriebenen Beispiele anderer Methoden. Daher kann die DPD Methode als praktikabele und vorteilhafte Alternative für die Berechnung von Gas-Löslichkeitskoeffizienten in komplexen Polymersystemen bezeichnet werden.

⁷⁷Beispielsweise Ethanol, Methanol, Chloroform, DMF, DMSO, THF oder Pyridin.

Schon jetzt stellen die berechneten Löslichkeitskoeffizienten der Penetranten auch jenseits der Größe von Benzol eine hilfreiche Information für die Entwickler von Pervaporationsmembranen dar, denn dort interessiert neben dem absoluten Wert des Löslichkeitskoeffizienten auch die Löslichkeits-*Selektivität*; also die Löslichkeit zweier Komponenten relativ zueinander. Diese Größe wird schon mit aktuellen Simulationen (von unter einer Korrelationszeit Dauer) in guter Übereinstimmung mit den bei GKSS untersuchten Systemen ermittelt. Beispielsweise für 1,4-Dioxan und Cyclohexan:

$$\alpha_{Dx/Cy}^{S,Exp} = 1.35 \quad \alpha_{Dx/Cy}^{S,Sim} = 1.22 \text{ (nur 10\% geringer)}$$

Grundsätzlich steigt der Löslichkeitskoeffizient mit zunehmender Molekülgröße an, da

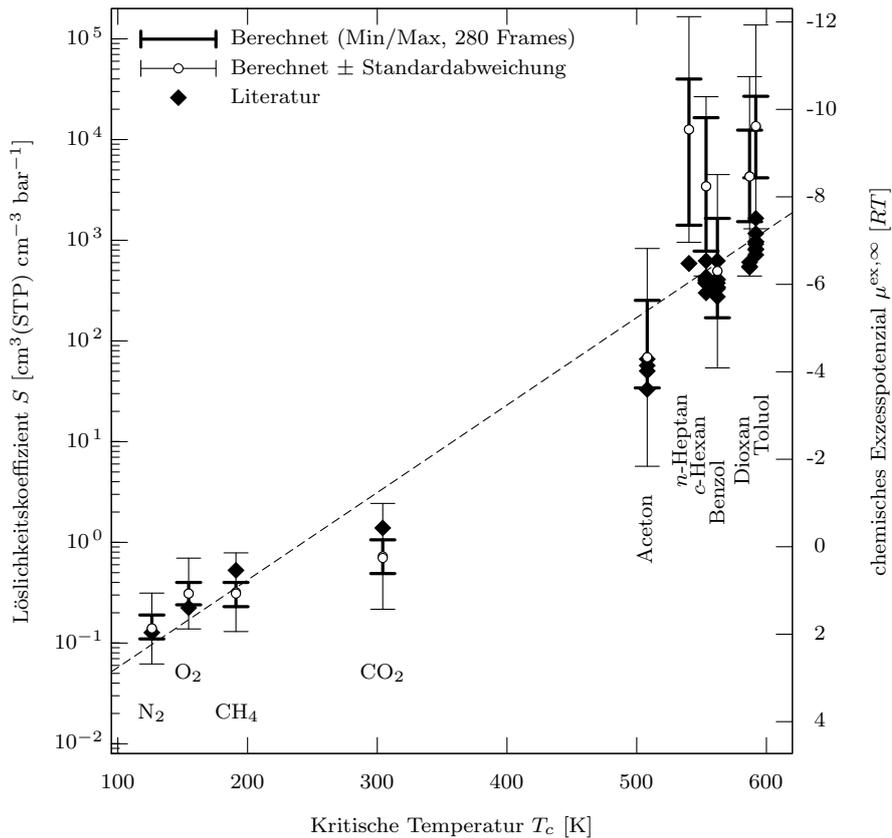


Abbildung 35: Darstellung aller PDMS-Löslichkeitskoeffizienten über T_c

größere Moleküle leichter (im Freien Volumen) kondensieren [1, Kapitel V.5.1]. Ein Mass für die Neigung zur Kondensation ist die „Kritische Temperatur“ T_c einer Substanz. Daher ergibt die Auftragung von S bzw. μ^{ex} gegen T_c [97] in Abbildung 35) einen proportionalen Zusammenhang, in dem die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst sind.

Der grundsätzliche Zusammenhang des Löslichkeit mit der Kondensierbarkeit wird in der Simulation nachvollzogen. Für größere Moleküle (ab etwa Benzol) gibt es aufgrund der eingeschränkten Simulationsdauer in dieser Arbeit systematische Abweichungen hin zu größeren Löslichkeitskoeffizienten.