

5 Zusammenfassung

Die Methode der „Direkten Teilchen Entfernung“ (*direct particle deletion*, DPD) von G. Boulougouris et al. (*Mol. Phys.* 96(6):905, **1999**), zur Berechnung des chemischen Exzesspotenzials $\mu_i^{\text{ex},\infty}$ einer Komponente i in einer Mischung, wurde bislang nur für spezielle, sehr einfache Phasengleichgewichte verwendet. Die DPD Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit generalisiert, so dass $\mu_i^{\text{ex},\infty}$ (und damit auch der Löslichkeitskoeffizient S) nun für ein breites Spektrum gelöster Komponenten (Ein-Zentren Lennard-Jones-Fluid (wie Edelgase) bis 12-Zentren Benzol) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (hier zumeist Polymere) berechnet werden kann, solange nur passende Kraftfeld-Parameter für eine molekular-dynamische Simulation des untersuchten Systems zur Verfügung stehen.

Im Theorieteil wird das ursprüngliche DPD Konzept verallgemeinert, so dass nun auch Polymere (als hochviskose Matrix) verwendet werden können. Matrix und Penetrant werden detailliert-atomistisch behandelt, so dass die Beschränkung auf annähernd kugelförmige Penetranten entfällt. Anstelle der Wahl *eines* Hartkugel-Radius für die DPD Methode wird halb-automatisch eine Radien-Schaar gewählt, die durch einen einzelnen Skalierungsparameter kontrolliert wird; grundsätzlich kann dieser Parameter frei gewählt werden, ohne das Ergebnis qualitativ zu beeinflussen. Die Genauigkeit der Resultate wird als Standardabweichung bestimmt.

Zur Berechnung des Volumens sehr großer Kalottenmodelle (mit vielen 1000 Kugeln) im Rahmen der DPD Auswertung wurden Techniken entwickelt, die den Algorithmus stark beschleunigen und Fehlersituationen automatisch erkennen und beheben.

Im Anwendungsteil wurde die verallgemeinerte DPD Methode zunächst validiert, indem u. a. das ch. Potenzial von reinen Flüssigkeiten (Argon und Benzol) korrekt berechnet wurde. Zur Anwendung auf Polymere als Matrix wurde das ch. Potenzial von Gasmolekülen (O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2) in Silikon-Gummi (PDMS) mit einer Standardabweichung von etwa $1 RT$ bestimmt. Die aus $\mu_i^{\text{ex},\infty}$ berechneten Löslichkeitskoeffizienten S der Gase in einer entsprechenden Polymermembran stimmten gut mit experimentell

ermittelten Gaslöslichkeiten in PDMS überein.

Aus der Analyse kurzer MD-Simulationen typischer Organika (Aceton, Benzol, Cyclohexan, Dioxan, Heptan, Toluol) in PDMS ergab sich deren ch. Potenzial mit etwa $\pm 2.3 RT$. Dies entspricht einer Standardabweichung von einer Größenordnung für S und zeigt eine Leistungsschwelle der DPD Methode für größere Moleküle auf: Penetranten aus etwa 10 Atomen liefern noch gute Ergebnisse, jedoch wird ab etwa der Größe von Benzol der Bereich der verwertbar berechneten Löslichkeiten nur noch mit längeren Simulationen und Bestimmung des entsprechenden Standard-Fehlers erreicht.

Die Anwendbarkeit der DPD Methode auch auf glasige Polymere wurde erfolgreich am Beispiel von CO_2 in PES und PSU demonstriert: Die hierbei berechneten Löslichkeitskoeffizienten lagen im Fehlerbereich der experimentellen Messungen, und waren um eine Größenordnung genauer, als mittels der etablierten Widom Methode (Teilchen-Einfügung) berechnet.