

extra

Chemische Forschung
in Dortmund

Informationen

Forschungsberichte

30 Jahre
Fachbereich
Chemie

Bunsentagung 1999

Universität Dortmund

Extraktions
kolonne

Flash-
Verdampfer

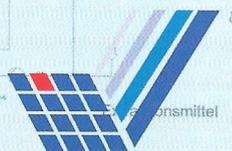
Entspannungs-
ventil

Vakuu-
einheit

Abga

Kurzweg-
verdampfer

δ-Lactor



Molekulardynamische *Simulation* komplexer Flüssigkeiten

Molekulardynamische (MD) Simulationen haben sich als hilfreiche Methode zur Untersuchung unterschiedlichster physikalisch-chemischer Fragestellungen erwiesen. Im Mittelpunkt unserer Arbeiten steht die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und den makroskopischen Eigenschaften von Vielteilchen-Systemen. Aktuelle Forschungsarbeiten zur MD-Simulation komplexer Flüssigkeiten werden anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt.

Als Aneesur Rahman im Jahre 1964 die erste molekulardynamische Simulation einer realen Flüssigkeit (Argon) veröffentlichte [1], hat sicherlich niemand daran gedacht, daß sich die Computersimulation eines Tages als eigenständiger Zweig der Physik und Chemie neben Theorie und Experiment etablieren würde. Die kontinuierliche Entwicklung und Verbesserung der verwendeten Verfahren, im Zusammenspiel mit dem weiterhin exponentiellen Wachstum der Rechnerleistungen, lassen das Ende einer rasanten Entwicklung noch nicht absehen.

Die Methode läßt sich vereinfacht so darstellen: Wir benutzen einen schnellen Rechner, mit dessen Hilfe wir einen Film erzeugen, der uns einen mikroskopischen Ausschnitt unserer Flüssigkeiten zeigt. In diesem Ausschnitt können wir die Molekülbewegung über einen gewissen Zeitraum verfolgen. Man könnte auch sagen, wir benutzen den Rechner als Supermikroskop mit Superzeitlupe-kamera. Tatsächlich ist der „Film“ ein Datenfile, in dem Koordinaten und Geschwindigkeiten aller Moleküle gespeichert sind (Systemtrajektorie). Wir können dann dieses Datenfile dazu benutzen, um mit Hilfe der statistischen

Mechanik, bzw. der statistischen Thermodynamik die uns interessierenden Systemeigenschaften zu berechnen. Die Berechnung der Trajektorie geschieht folgendermaßen: Ausgehend von einer momentanen Molekülanordnung werden die Kräfte berechnet, die auf jedes einzelne Molekül von allen anderen ausgeübt werden. Diese Kräfte werden in die Newtonschen Bewegungsgleichungen eingesetzt und daraus die nächsten Positionen und Geschwindigkeiten berechnet. Wenn zwischen zwei solchen Bildern etwa eine Femtosekunde liegt, hat man nach einer Million Wiederholungen dieses Rechenvorganges einen Film von der Länge einer Nanosekunde. Dieser Zeitraum ist für die meisten Flüssigkeiten als Beobachtungszeitraum völlig ausreichend.

Ein Thema unserer Forschungsarbeit ist die Simulation komplexer Flüssigkeiten. Dies sind Systeme, die sich entweder durch eine ausgeprägte interne Ordnung auszeichnen oder deren Eigenschaften durch vergleichsweise komplexe Wechselwirkungsmechanismen dominiert werden. Im Falle der untersuchten Flüssigkristalle, ist dies eine langreichweitige Orientierungsordnung. Bei den hier ebenfalls vorgestellten wäßrigen Tensidlösun-

gen werden stark temperaturabhängige Wechselwirkungen durch das Lösungsmittel Wasser vermittelt. In beiden Fällen hat sich gezeigt, daß auf die Modellierung molekularer Details nicht verzichtet werden kann, wenn die richtige „Chemie“ der Systeme reproduziert werden soll. Der zulässige Grad der Abstraktion des benötigten Wechselwirkungsmodells ist somit auch Thema unserer Untersuchungen. Die Zielsetzungen umfassen also sowohl methodische Weiterentwicklungen wie Entwicklung und Verfügbarmachung neuer MD-Techniken [2], als auch die Simulation konkreter Systeme, ge-

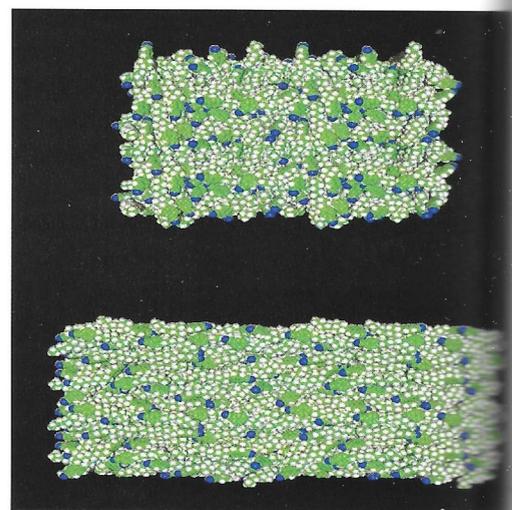


Abb. 1: Momentaufnahmen der Molekülanordnung einer isotropen (oben) und einer nematischen Phase (unten). Der Ausschnitt zeigt jeweils 800 PCH5-Moleküle.

koppelt mit der Suche nach geeigneten Beschreibungsmöglichkeiten zur Charakterisierung mikroskopischer Strukturen und Vorgänge und makroskopischer Eigenschaften. Im folgenden wird diese Vorgehensweise anhand zweier typischer Projekte vorgestellt.

dadurch, daß sich die molekularen Längsachsen spontan nahezu parallel ausrichten. In Abbildung 1 sind Momentaufnahmen zweier Simulationen der isotropen und nematischen Phase der Substanz PCH5 (4-(trans-4-Pentyl-Cyclohexyl)-Benzonitril) gezeigt.

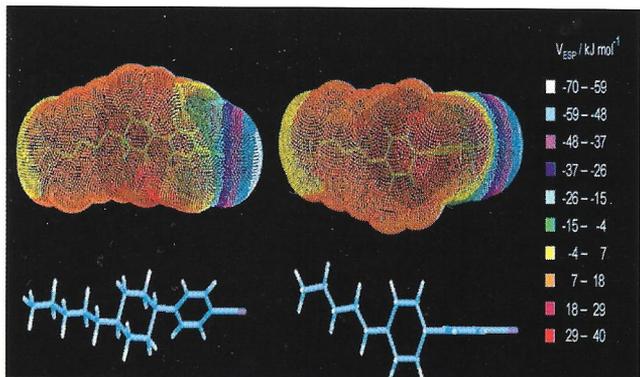


Abb. 2:
Elektrostatisches Potential eines PCH5-Moleküls im Abstand von 2 Å über der VdW-Oberfläche. Es sind zwei verschiedene Blickwinkel dargestellt. Die quantenmechanische ab initio Berechnung erfolgte auf HF/6-31G*-Niveau.

Simulation nematischer Flüssigkristalle

Vor über 100 Jahren wurde der flüssigkristalline Zustand entdeckt. Mittlerweile sind flüssigkristalline Substanzen weit verbreitet und werden insbesondere in elektrooptischen Displays eingesetzt. Als flüssigkristallin bezeichnet man einen Zustand, der sich zwischen dem kristallinen Festkörper und der isotropen Flüssigkeit einordnen läßt. Eine Substanz in diesem Zustand ist einerseits in einigen ihrer Eigenschaften anisotrop wie ein Festkörper, andererseits zeigt sie eine Fluidität, die häufig durchaus mit der von Flüssigkeiten vergleichbar ist. Abhängig von der molekularen Struktur durchlaufen thermotrop flüssigkristalline Substanzen bei Erwärmung über den Schmelzpunkt hinaus eine oder mehrere sogenannte Mesophasen, bevor sie eine isotrope Flüssigkeit bilden. Die nematische Phase ist durch einen hohen Grad an langreichweitiger Orientierungsordnung gekennzeichnet. Sie unterscheidet sich von einer isotropen flüssigen Phase

Am Anfang einer MD-Simulation solcher Systeme steht die Entwicklung eines die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen realistisch beschreibenden „Kraftfeldes“. Hierzu kann man in der Literatur Parametersätze finden. Oft ist es jedoch notwendig, von diesen ausgehend Verbesserungen vorzunehmen. Dieses Vorgehen sei anhand der Entwicklung eines Torsionspotentials als Beispiel für eine intramolekulare Wechselwirkung und der Parametrisierung der elektrostatischen (intermolekularen) Wechselwirkung erläutert.

Zunächst berechnen wir das vom Molekül erzeugte elektrostatische Potential in seiner Umgebung mittels quantenchemischer ab initio Methoden. Eine Visualisierung der Elektrostatik ist in Abbildung 2 gezeigt, wobei die Stärke des Potentials durch die angegebenen Farben kodiert ist. Durch Anpassung eines von Punktladungen an den Kernorten erzeugten Potentials an diese

Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Geiger Physikalische Chemie IIa

In der Gruppe werden Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Computersimulation von Vielteilchensystemen betrieben. Ziele sind die Aufklärung mikroskopischer Strukturen und Prozesse, Verständnis und Vorhersage makroskopischer Materialeigenschaften auf der Basis der molekularen Wechselwirkungen, enge Verzahnung von Simulation und Experiment (Validierung der Simulationen, Interpretation experimenteller Ergebnisse). Daneben werden Methoden- und Programmentwicklungen durchgeführt.

Wasser und wässrige Lösungen:

Anomalien, Struktur und Dynamik des unterkühlten Wassers und von amorphem Eis. Wasserstoffbrücken-Netzwerkstrukturen. Hydratation von Ionen und Molekülen (Kronenether, Calixarene, Tenside). Hydrophobe Wechselwirkung. Gast/Wirt-Wechselwirkung.

Komplexe Flüssigkeiten:

Thermotrope Flüssigkristalle, Mizellare Lösungen und Lipidmembranen.

Methoden- und Programm-entwicklung:

Entwicklung eines universellen Simulations-Programmpaketes, Parallelisierung, Visualisierung, Kraftfeldentwicklung, freie Energierechnungen, geometrische Analyse ungeordneter Systeme, Anwendungsprogramme zur Berechnung mikroskopischer und makroskopischer Eigenschaften.

Kontakt:

Prof. Dr. A. Geiger
Physikalische Chemie IIa
Fachbereich Chemie
Universität Dortmund

Otto-Hahn-Str. 6
44227 Dortmund

Tel./Fax: 02 31-7 55 39 37

e-mail: ageiger@zx2.hr.z.uni-dortmund.de

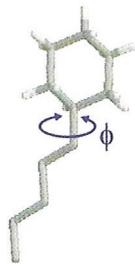
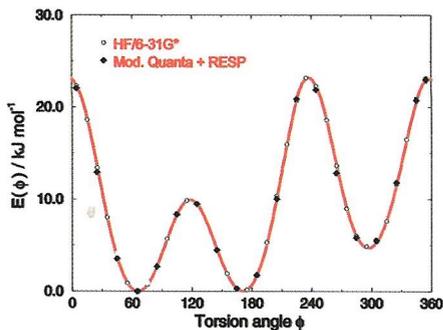


Abb. 3: Torsionspotential der Drehung der Alkylkette um die Bindung zum Cyclohexan. Die offenen Kreise entsprechen HF/6-31G* Rechnungen, die rote Kurve gibt den Energieverlauf für das korrigierte „Kraftfeld“ wieder.

Daten werden Partialladungen der Atome dieses Moleküls bestimmt (mit dem RESP-Verfahren[3]), die dann in der Simulation eingesetzt werden können. Wie man erkennen kann, gibt es oberhalb der Verbindung der beiden Ring-systeme ein starkes positives Potential (rot), das zu einer attraktiven Wechselwirkung mit der eher negativ geladenen Cyanogruppe eines weiteren Moleküls führt. Anhand eines solchen Bildes lässt sich also folgern, daß es in der Flüssigkeit zur bevorzugten Ausbildung von antiparallelen Dimeren kommt. Dies wird durch die Simulationen bestätigt. Analog lassen sich Torsionspotentiale entwickeln. Abbildung 3 bezieht sich auf die Drehung der Alkylkette um die Bindung zum Cyclohexanring. Die offenen Kreise zeigen die Molekülenergie als Funktion des Diederwinkels ϕ , wie sie aus quantenmechanischen ab initio Rechnungen erhalten wird. Bei diesen Rechnungen wird jeweils der Diederwinkel eingefroren und alle anderen Geometrieparameter werden energieoptimiert. Die Parameter des ursprünglichen Kraftfeldes (z. B. aus QUANTA [4]) werden dann so modifiziert, daß diese Energie-werte mit dem gleichen Optimierungs-verfahren reproduziert werden. Die rote

Kurve zeigt das endgültige Torsionspo-tential des so modifizierten Kraftfelds, mit dem die Simulationen dann durch-geführt werden.

Zur Illustration der lokalen Struktur zeigen wir in Abbildung 4 eine zwei-dimensionale Paarverteilungsfunktion einer nematischen Phase. Sie gibt an, wie sich die Moleküle in der Flüssigkeit um ein gegebenes Referenzmolekül anordnen. Die beiden Peaks sind auf die Bildung von Dimeren unterschiedlichen Überlappungs- und Orientierungsgrades zurückzuführen [5]. Abbil-dung 5 zeigt ein solches Dimer. Die Existenz solcher Strukturen kann man in Beziehung zur Stabilität der nemati-schen Phasen setzen. Die Dimere bewirken aufgrund ihrer im Vergleich zum einzelnen Molekül größeren Längsausdehnung eine Stabilisierung der nematischen Orientierungsord-nung. Die Geometrie dieser Dimere hängt wiederum entscheidend von der elektrostatischen Wechselwirkung ab. Eine systematische Untersuchung ver-wandter Substanzen bestätigt diese Zusammenhänge zwischen Elektrosta-tik und Stabilität von flüssigkristallinen Phasen.

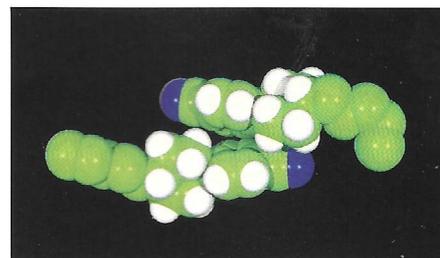


Abb. 5: Dimer aus einer PCH5-Simulation. Eine solche Anordnung entspricht dem kleineren Peak in Abbildung 4.

Simulation der hydrophoben Wechselwirkung nichtionischer Tenside

Tenside und Tensidlösungen sind Systeme von hoher technologischer und wirtschaftlicher Relevanz. Nichtionische (NIO) Tenside stellen hierbei die Produkt-klasse dar, welche gegenwärtig das stärkste Wachstum aufweist. Ihre besondere Bedeutung ergibt sich zum Teil aus der Tatsache, daß sie als oberflächenaktive Substanzen eine wesentliche Grundkomponente vieler Waschmittelformulierungen darstellen. Zusätzlich eröffnet die vielfältige Physikalische Chemie der NIO-Tenside ein weites Feld von Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise als Emulgator für die im Kosmetik- und Nahrungsmittelbereich wichtigen Öl-Wasser-Emulsionen.

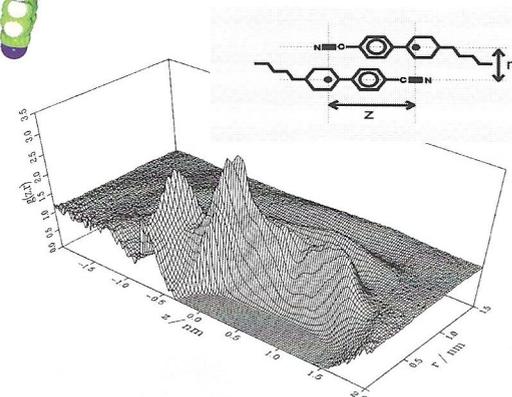


Abb. 4: Paarverteilungsfunktion der Schwerpunkte aus einer Simulation der nematischen Phase von PCH5 bei 330 K. Oben rechts sind die verwendeten Variablen erläutert (die Molekülschwerpunkte sind durch die schwarzen Punkte gekennzeichnet).

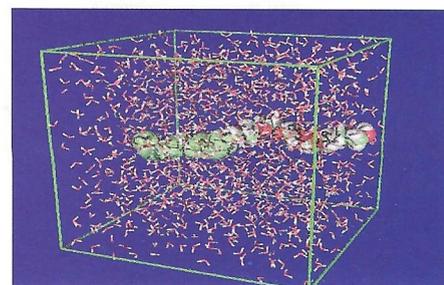
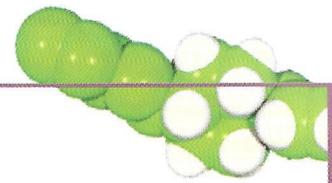


Abb. 7: Momentaufnahme einer Simulation von C12E6 in wäßriger Umgebung bei 300K. Zu sehen sind ein Tensidmolekül und 1213 Wassermoleküle.





Fettalkoholethoxylate CmEn:

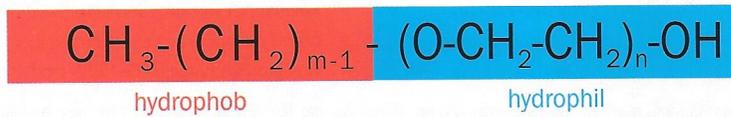


Abb. 6: Struktur und Bezeichnung der Fettalkoholethoxylate.

Tensidmoleküle organisieren sich in wäßriger Lösung zu komplexen molekularen Aggregaten. Tensid/Wasser-Mischungen weisen daher ein vielfältiges Phasendiagramm auf [6]. Die Vorhersage von Mischungseigenschaften gestaltet sich auf rein empirischem Wege entsprechend schwierig. Auf der Basis von MD-Simulationen haben wir das Hydratationsverhalten und die Wechselwirkungen in solchen Systemen am Beispiel der Stoffklasse der Fettalkoholethoxylate CmEn (Abbildung 6) studiert [7]. Es zeigte sich, daß der hydrophoben Wechselwirkung von Tensidmolekülen eine hohe Bedeutung für die Organisation der Lösungen zukommt.

Auf Basis des von uns entwickelten quantified hydrophobic interaction model (QHI) ist es gelungen, Parameter zu

ermitteln, welche eine zum Teil quantitative Vorhersage von Stoffeigenschaften ermöglichen.

Als Grundlage der Untersuchungen dient zunächst das detaillierte Studium der Hydratation der Solute-Moleküle als Funktion ihrer chemischen Konstitution. Hierzu simulieren wir einzelne Moleküle in einer wäßrigen Umgebung (Abbildung 7) in einem weiten Temperaturbereich. Um mögliche Artefakte aufgrund der Wahl des Potentialmodells ausschließen zu können, untersuchen wir hierbei auch unterschiedliche Modellansätze (z.B. All-Atom- vs. United-Atom-Modelle).

Auf Basis der Testteilchen Methode von B. Widom [8] läßt sich das exzeß-chemische Potential μ_{ex} eines hydrophoben Teilchens im untersuchten System in der Umgebung des Tensidmoleküls ermitteln.

Der Verlauf von μ_{ex} als Funktion des Abstands zu einem bestimmten Referenz-Zentrum wird als Profil der freien Energie, oder auch Potential der mittleren Kraft (PMF) bezeichnet. Wir haben zeigen können, daß mit Simulationen von etwa 1 ns Länge die PMF verlässlich ermittelt werden kann (Abbildung 8). Ferner zeigt sich, daß das Temperaturverhalten im untersuchten Bereich in guter Näherung durch Aufteilung in temperaturunabhängige entropische und enthalpische Terme beschrieben werden kann (siehe ebenfalls Abbildung 8). Das QHI-Modell unterscheidet Beiträge der Solvathülle der unterschiedlichen Molekülgruppen. Wir identifizieren mit dem exzeß-chemischen Potential dieser charakteristischen Solvathülle ein quantitatives Maß für die „Hydrophobizität“ der Gruppen. Interessanterweise weisen die Temperaturverläufe μ_{ex} des Testteilchens in Shell- und Bulk-Bereich einen Schnittpunkt auf (Abbildung 9a). Die Lage dieser Schnittpunktstemperatur ist mit der chemischen Konstitution des Tensids verknüpft und läßt sich auf gruppentypische Entropie- und Enthalpiebeiträge für den Transfer des Testteil-

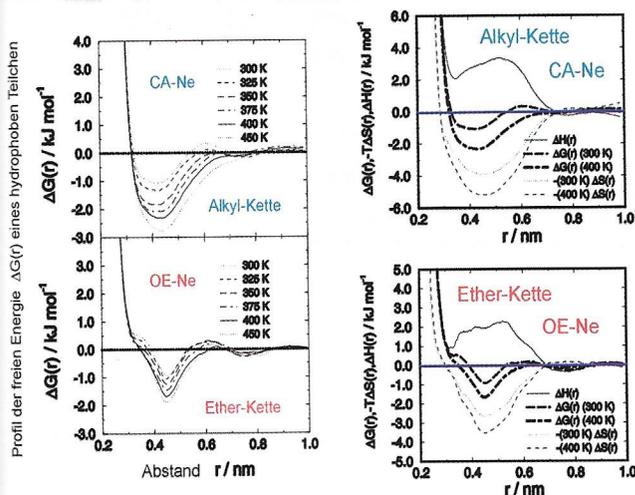


Abb. 8: Potential der mittleren Kraft des Teilchens in Bezug auf Alkyl- und Etherkette. Rechts: Aufteilung in enthalpische und entropische Anteile.

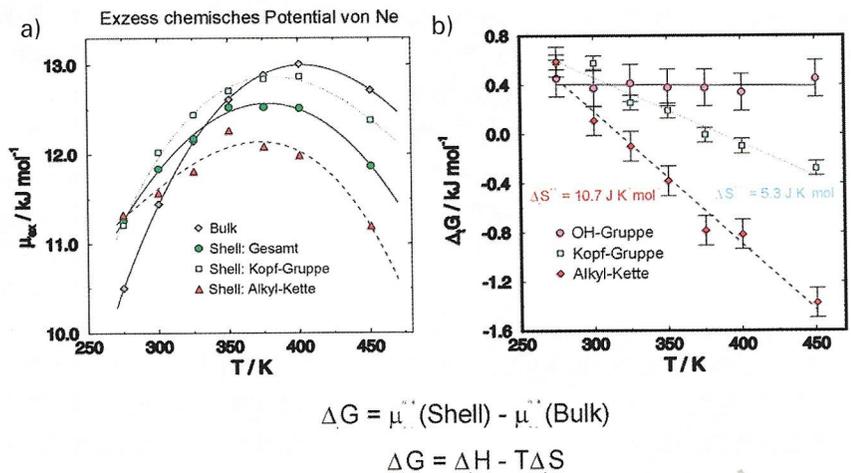


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials des Testteilchens im Bulk-Wasser sowie in der Hydrathülle des Tensidmoleküls. a) Aufteilung in Anteile aus hydrophober und hydrophiler Umgebung. b) Differenz der freien Enthalpie zum Bulk-Wert.

$$\Delta G = \mu_{ex}(\text{Shell}) - \mu_{ex}(\text{Bulk})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

chens vom Bulk in den Shell-Bereich zurückführen (Abbildung 9b). Zusätzlich zeigt ein Vergleich mit den experimentellen unteren kritischen Entmischungspunkten (Trübungspunkten) binärer wäßriger Tensid-Mischungen eine deutliche Korrelation zwischen den Schnittpunkts- und Trübungstemperaturen. Die Einführung einer empirischen „Stabilisierungsentropie“, welche kooperative Beiträge der Molekül-Molekül-Wechselwirkung enthält, erlaubt eine quantitative Vorhersage der Trübungstemperaturen für sämtliche NIO-Tenside des Fettalkoholethoxylat-Typs (Abbildung 10).

Ausblick

Die bisher erzielten Ergebnisse zeigen, daß die Methode der Molekulardynamischen Simulation inzwischen so weit entwickelt ist, daß auch für komplexe molekulare Flüssigkeiten anwendungsbezogene Fragestellungen untersucht und quantitative Vorhersagen von Stoffeigenschaften erwartet werden können. Da für solche Untersuchungen nicht nur sehr große Systeme, sondern auch größere Serien von Simulationsläufen zur Variation von Stoff- und Umgebungspara-

metern benötigt werden, stellt sich immer noch die Frage ausreichender Rechnerleistungen. Aber hier zeichnet sich eine Entwicklung ab, die zu sehr preiswerten Lösungen führen kann: der Aufbau von Parallelrechnersystemen auf der Basis von PCs aus der Großserienfertigung (siehe beispielsweise das Avalon-Projekt [9]). Die hierzu benötigte Parallelisierung der Simulationssoftware wird in Nordrhein-Westfalen in verstärktem Maße gefördert.

Literatur

- [1] A. Rahman, „Correlations in the motion of atoms in liquid argon“, Phys. Rev., 136, A405-A411, (1964).
- [2] D. Paschek. Performing Molecular Dynamics Simulations with MOSCITO - A User's Guide: Version 1.0. Universität Dortmund, (1998).
- [3] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell und P. A. Kollman, „A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model“, J. Phys. Chem., 97, 10269-10280, (1993).
- [4] Molecular Simulations, Inc., Waltham, Massachusetts. Quanta 3.3.1.
- [5] S. Y. Yakovenko, A. A. Muravski, F. Eikelschulte und A. Geiger, „Temperature dependence of the properties of simulated PCH5“, Liq. Cryst., 24, 657-671, (1998).
- [6] R. L. Laughlin. The Aqueous Phase Behavior of Surfactants. Academic Press, San Diego, (1994).
- [7] D. Paschek, T. Engels, W. von Rybinski und A. Geiger, „MD-simulation study of the hydrophobic hydration of nonionic surfactants“, Manuskript.
- [8] B. Widom, „Some topics in the theory of fluids“, J. Chem. Phys., 39, 2808-2812, (1963).
- [9] <http://cnls.lanl.gov/avalon>.

Schnittpunkttemperatur eines bestimmten Tensids.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$\Delta S = \Delta S + \lambda S$$

Empirische „Stabilisierungsentropie“

$$\lambda S = m \lambda S + n \lambda S$$

$$\lambda S = -0.024 \text{ J K mol}^{-1}$$

$$\lambda S = 0.025 \text{ J K mol}^{-1}$$

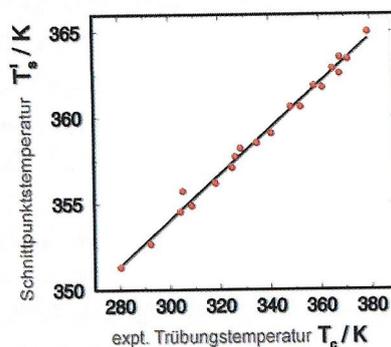


Abb. 10: Korrelation der experimentell bestimmten Trübungstemperaturen T_c mit den empirisch korrigierten „Schnittpunkttemperaturen“ T_s .

 **Scheibler**® - FILTER
Fehre & Co.

**DAMPFKESSEL-,
APPARATE-u.BEHÄLTERBAU**

**42389 Wuppertal-Langensfeld
Schwelmer Straße 90
Telefon 02 02 / 60 20 68-69
Telefax 02 02 / 60 45 74**