

Entwicklung eines übertragbaren Kraftfeldes (TAMie) für Phasengleichgewichte mit Monte Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens-, und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Andrea Hemmen, geb. Löffel

aus Lutherstadt Wittenberg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Joachim Groß
Mitberichter: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Gabriele Raabe
Mitberichter: Apl. Prof. Dr. Jürgen Pleiss

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.2019

Institut für Technische Thermodynamik und
Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2019

Erklärung

Eidesstattliche Erklärung zu meiner Dissertation mit dem Titel:

Entwicklung eines übertragbaren Kraftfeldes (TAMie) für Phasengleichgewichte mit Monte Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet. Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Ort, Datum

Andrea Hemmen

Vorwort

Es ist geschafft. Auch diese Arbeit hat ihr Ende gefunden. Ein Anfang war schnell gemacht, doch das Ende ließ lange auf sich warten. Umso glücklicher bin ich, diese Arbeit doch noch fertiggestellt zu haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Joachim Groß, der mir die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses Themas gab. Im Verlauf meiner Arbeit am Institut, und auch danach, hat er mich mit viel Input und konstruktiven Gesprächen die ganze Zeit über sehr unterstützt.

Als einer der ersten zwei wissenschaftlichen Mitarbeiter am Institut half mir von Beginn an mein späterer Kollege Florian Drunsel mich an der Uni und im Institut einzuleben und in die Molekulare Thermodynamik einzutauchen. Dafür meinen besonderen Dank. Insbesondere für den technischen Support sei es in LaTeX oder beim „Reparieren“ meiner Accounts danke ich meinen Kollegen Christoph Klink und Dominik Weidler. Für ein nie langweiliges und bisweilen sehr unterhaltsames Institutsleben danke ich zudem meinen Kollegen Marina Stavrou, Gernot Bauer, Laki, Madlen Hopp, Oliver Lötgering-Lin und allen anderen, die mir eine unvergessliche Zeit an der Uni Stuttgart und am ITT beschert haben.

Zudem möchte ich meinen zehn Studierenden danken, die allesamt mit ihren Studien-, Diplom-, Bachelor-, und Masterarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mir hat die Zusammenarbeit viel Freude bereitet und ich bin dankbar, dass ich euch auf eurem Weg zum Studienende ein Stück begleiten durfte.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Einführung in die Molekularsimulation	3
2.1.1 Statistische Mechanik	3
2.1.2 Grundlegende Algorithmen	6
2.1.3 Monte Carlo Molekularsimulation	8
2.1.4 Molekulardynamische Simulation	11
2.2 Übertragbare Kraftfelder	12
2.3 Optimierungsmethoden für Kraftfeldparameter	18
2.4 PC-SAFT Zustandsgleichung	20
2.5 Simulation verzweigter Alkane mit Monte Carlo	22
2.6 Bestimmung des kritischen Punktes im Dampf-Flüssig-Gleichgewicht	24
2.6.1 Anpassung an die Ising-Operator-Verteilung	25
2.6.2 Der Binderparameter	26
3 Simulationsmethoden	28
3.1 Dampf-Flüssig Gleichgewicht von Reinstoffen	29
3.1.1 Abschätzung mit PC-SAFT	29
3.1.2 Simulation im großkanonischen Ensemble	31
3.1.3 Postprocessing	34
3.1.4 Phasengleichgewicht mit Histogrammreskalierung	36
3.1.5 Kritischer Punkt	37
3.1.6 Verzweigte Alkane	38
3.1.7 Simulationsdetails	40

3.2	Modellierung binärer Mischungen	41
3.2.1	Abschätzung mit PC-SAFT für VLE und LLE	41
3.2.2	Simulation im großkanonischen Ensemble	44
3.2.3	Postprocessing	46
3.2.4	Phasengleichgewicht mit Histogrammreskalierung	48
3.2.5	Kritischer Punkt	50
3.2.6	Simulationsdetails	52
3.3	Simulation von Transporteigenschaften	53
3.3.1	Molekulares Modell und Kraftfeld	53
3.3.2	Bestimmung der Transporteigenschaften	56
3.3.2.1	Dynamische Viskosität	56
3.3.2.2	Selbstdiffusionskoeffizient	59
3.3.3	Simulationsdetails	60
3.4	Algorithmus zur Optimierung der Kraftfeldparameter	62
4	Ergebnisse	66
4.1	Mehrdimensionale Kraftfeldparameteroptimierung	66
4.2	Die Parameter des neu entwickelten TAMie Kraftfeldes	72
4.3	Dampf-Flüssig Gleichgewicht der Reinstoffe	78
4.3.1	n-Alkane	78
4.3.2	Verzweigte Alkane	82
4.3.3	n-Olefine	87
4.3.4	Ether	90
4.3.5	Kritischer Punkt bei Reinstoffsimulationen	97
4.4	Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Gleichgewicht binärer Mischungen	99
4.4.1	Lennard-Jones Mischung	99
4.4.2	Methan-Butan Mischung	100
4.4.3	Kritischer Punkt der binären Mischung	101
4.5	Transporteigenschaften	106
5	Zusammenfassung	110
	Anhang	112
A	Anhang	112
A.1	Simulationsergebnisse der Phasengleichgewichtseigenschaften	112
A.2	Simulationsergebnisse der Transporteigenschaften	142

Literaturverzeichnis

160

Abbildungsverzeichnis

2.1	Häufigkeitsverteilungen im Ising Modell	25
3.1	Startbedingungen für eine Reinstoff Monte Carlo Simulation	30
3.2	Startbedingungen für die Monte Carlo Simulation einer binären Mischung	42
3.3	Phasengleichgewicht einer Flüssig-Flüssig Lennard-Jones Mischung	43
3.4	Beispielhafte Verknüpfung einzelner $P(N_1, N_2)$ -Fenster-Verteilungen	46
3.5	3-D Wahrscheinlichkeitsfläche für VLE und LLE	48
3.6	Erhöhung der Energiebarrieren im Torsionspotential	55
4.1	Iterationsverlauf einer 4-dimensionalen Optimierung	67
4.2	Abweichung der n-Alkanoptimierung als Funktion von n und Δl	68
4.3	Relative Abweichung im Dampfdruck für $n \in [12, 14, 15, 16]$ und $\Delta l = 0\text{\AA}$	70
4.4	Relative Abweichung im Dampfdruck für $\Delta l \in [0, 0.1, 0.2]\text{\AA}$ und $n = 14$	71
4.5	Dampf-Flüssig Gleichgewicht kurzkettiger n-Alkane	79
4.6	Dampf-Flüssig Gleichgewicht mittellanger n-Alkane	79
4.7	Dampf-Flüssig Gleichgewicht langkettiger n-Alkane	80
4.8	Vergleich von Bindungs- und Torsionswinkelverteilung für 2,2-Dimethylbutan	83
4.9	Vergleich von Torsionswinkelverteilungen für 3,4-Dimethylhexan	84
4.10	Dampf-Flüssig Gleichgewicht verzweigter Alkane mit quartärem C-Atom	85
4.11	Dampf-Flüssig Gleichgewicht verzweigter Alkane mit tertiärem C-Atom	86
4.12	Dampf-Flüssig Gleichgewicht der Olefine	89
4.13	Abweichung im Sättigungsdampfdruck für Dimethylether	91
4.14	Relative Abweichung im Sättigungsdampfdruck für Dimethylether	92
4.15	Abweichung im Sättigungsdampfdruck für Diethylether	93
4.16	Abweichung im Sättigungsdampfdruck für Dipropylether	94
4.17	Abweichung im Sättigungsdampfdruck für Diethyl- und Dipropylether	95
4.18	Dampf-Flüssig Gleichgewicht für kurzkettige Ether	96
4.19	Extrapolation zur kritischen Temperatur und Druck für Butan und Diethylether	97
4.20	Extrapolation zur kritischen Dichte für Butan und Diethylether	98

4.21	Lennard-Jones Mischung für verschiedene reduzierte Temperaturen	99
4.22	Methan-Butan Mischung mit kritischem Punkt	101
4.23	$P(N)$ -Verteilung am kritischen Punkt für eine binäre Mischung im Ising Modell	102
4.24	Binderparameter für Druck und Zusammensetzung einer binären Mischung . .	104
4.25	Extrapolation der kritischen Eigenschaften für eine Methan-Butan Mischung .	104
4.26	Druckverlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten für n-Oktan	106
4.27	Druckverlauf der dynamischen Viskosität für n-Oktan	107
4.28	Temperaturverlauf der dynamischen Viskosität für n-Pentan	108
4.29	Modifikation der Energiebarrieren im Torsionspotential von n-Hexan	109

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung
A	Helmholtzenergie
\tilde{a}	dimensionslose Helmholtzenergie, $\tilde{a} = A/(Nk_B T)$
a_x	Beschleunigung in x-Richtung
C	Sammelmatrix
C_r, C_c	gemittelte logarithmische Differenz der Häufigkeiten für N_{ov}
c_p	isobare Wärmekapazität
c_σ, c_ϵ	Skalierungsfaktoren im Rahmen des SAFT- γ CG Mie Kraftfeldes
c_n	Vorfaktor (im Mie-Potential)
$c_0, c_1, c_2, c_3,$	Fourierkonstanten des Torsionspotentials
$\mathbf{c}_i(t)$	Geschwindigkeit
D	Selbstdiffusionskoeffizient
d	Kraftkonstante der Torsion um eine Doppelbindung
E_{tot}	Gesamtenergie eines Systems
E_j	Systemenergie im Mikrozustand j
$\mathbf{F}_i(t)$	Kraft zum Zeitpunkt t
f, i, j, k, l	Laufvariablen
G	Freie Enthalpie
$g(r)$	Radiale Paarverteilungsfunktion
H	Hamilton Operator
$H(N, E)$	Teilchen- und Energiedichteverteilung
H_i^{bias}	Energiedichteverteilung unter Berücksichtigung des Anreizpotentials
h	Planck'sches Wirkungsquantum, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
I^{vap}, I^{liq}	Summe der Teilchendichte einer Phase (engl. vapour, liquid)

Symbol	Bedeutung
K	kinetische Energie
$K(o \rightarrow n)$	Übergangswahrscheinlichkeit
k_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter im SAFT-Modell
k_b	Boltzmannkonstante, $k_b = 1,308 \cdot 10^{23} \text{ J/K}$
Δl	Verlängerung der Bindungslänge einer $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -Bindung
m	attraktiver Exponent im Mie-Potential
m_i	Segmentanteil im SAFT-Modell
$\hat{m}, \hat{\sigma}, \hat{\epsilon}$	Reinstoffparameter des PC-SAFT Modells: Segmentanzahl, Durchmesserparameter und Energieparameter
N	Atomzahl, Molekülzahl
N^{div}	Molekülzahl für lokales Minimum von $P(N)$
N^{ov}	überlappende Molekülzahl, die in zwei aufeinander folgenden Bedingungen i simuliert wird
$\mathbf{N}(N_1, N_2)$	Gesamt-molekülzahl der binären Mischung
n	repulsiver Exponent im Mie-Potential
o, n	Systemzustand alt und neu (engl. old, new)
$P(N)$	Teilchendichteverteilung
$\tilde{P}^*(x, y)$	Ordnungsparameter- (x) und Energieparameter- (y) verteilung
$p^{acc}(o \rightarrow n)$	Akzeptanzwahrscheinlichkeit
\mathbf{p}^N	Impulskoordinaten der N Atome
\mathbf{p}	Vektor der Kraftfeldparameter
P	Wahrscheinlichkeit
p	Druck
p^*	Reduzierter Druck, $p^* = \sigma^3 p / \epsilon$
q	Partiellladung eines Atoms, bzw. einer Atomgruppe
Rn	Zufallszahl
\mathbf{r}^N	Ortskoordinaten der N Atome
r	Radius
r_m	Abstand des Potentialminimums im Buckingham Potential
r_{ij}	Abstand zweier Atomgruppen
r_{max}	Abschneideradius
s_{max}	maximale Schergeschwindigkeit
t	Zeit
Δt	Zeitschrittweite

Symbol	Bedeutung
T	Temperatur
T_r	Reduzierte Temperatur, $T_r = T/T^{crit}$
T^*	Reduzierte Temperatur, $T^* = k_B T/\epsilon$
U	potentielle Energie
U_L	Binderparameter
u	Potentialfunktion
u^{ext}	intermolekulare Wechselwirkungen
u^{int}	intramolekulare Wechselwirkungen
u_x	Geschwindigkeit in x-Richtung
V	Simulationsvolumen
$w(N)$	Anreizpotential
w, W	Rosenbluthfaktoren
$\mathbb{X}_i(t)$	Position
Z	Kompressibilitätsfaktor
\mathcal{X}	Moment einer Verteilung
\mathcal{M}	Ordnungsoperator
\mathcal{E}	Energieoperator
\mathcal{A}	maximale Amplitude

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung
α	dimensionsloser Parameter im Buckingham Potential
$\tilde{\alpha}$	dimensionslose Helmholtzenergie
α	kritischer Exponent, $\alpha = 0,11$
$\alpha_1 \dots \alpha_4$	Isingparameter
$\alpha(o \rightarrow n)$	Erzeugungswahrscheinlichkeit
β	inverse Temperatur $\beta = \frac{1}{k_b T}$
β	kritischer Exponent, $\beta = 0,325$
γ	kritischer Exponent, $\gamma = 0,63$
$\delta \in \{+1, 0, -1\}$	Änderung der Molekülzahl im System
ϵ	Energieparameter
η	dynamische Scherviskosität
θ	Bindungswinkel
Θ	kritischer Exponent, $\Theta = 0,54$
λ	de-Broglie Wellenlänge, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$
μ	chemisches Potential (Exzessanteil) und Dipolmoment
ν	mittlere Geschwindigkeit
ν	kritischer Exponenten, $\nu = 0,6289$
ξ	Korrelationslänge
$\rho(r)$	Lokale Dichte
ρ	Dichte
σ	Durchmesserparameter
τ	Zeit
τ_r	Korrelationszeit
ϕ	Torsionswinkel
$\phi_\sigma, \phi_\epsilon$	Korrekturfaktoren im Optimierungsalgorithmus
Φ	Ordnungsparameter (Binder)
Ω	Zustandssumme, Observable
ω	Gewichtungsfunktion

Indizes (hochgestellt)

Symbol	Bedeutung
<i>id</i>	Ideales Gas
<i>hs</i>	Harte Kugel, (engl. hard sphere)
<i>hc</i>	Harte Kette, (engl. hard chain)
<i>disp</i>	dispersiv
<i>assoc</i>	assoziiierend
<i>res</i>	residuell
<i>crit</i>	kritisch
<i>est</i>	geschätzt, (engl. estimated)
<i>bias</i>	Anreiz
<i>vap, liq</i>	Dampfphase, Flüssigphase
<i>coex</i>	Eigenschaft im Dampf-Flüssiggleichgewicht
<i>sat</i>	Sättigungszustand
<i>Ising</i>	Ising Modell
ϕ	Phasenindex
<i>exp</i>	experimentelle und quasiexperimentelle Daten

Indizes (tiefgestellt)

Symbol	Bedeutung
<i>bend</i>	Bindungswinkelpotential
<i>bond</i>	Bindungslängenpotential
<i>tor</i>	Torsionspotential
Θ	Bindungswinkel
Φ	Torsionswinkel

Abstract

This study introduces a new transferable force field for phase equilibria (Transferable Anisotropic Mie potential) together with a new efficient simulation method for vapor liquid and liquid liquid equilibria of pure substances and binary mixtures.

The presented optimization method for intermolecular force field parameters utilizes the PC-SAFT equation of state with which convergence in only a few iteration steps is possible. The intermolecular parameters (diameter and energy parameter) are optimized to reproduce and predict vapor pressure and liquid density of pure substances. Additional parameters of force field optimization are bond length, partial charge of ethers and repulsive exponent of the Mie potential.

The optimized TAMie force field reproduces liquid and vapor properties of linear and branched alkanes, n-olefins and ether in good accordance with experimental data. The absolute averaged deviation in vapor pressure is 2,61 % for linear and 3,17 % for branched alkanes, 2,21 % for n-olefins and 4,47 % for ether. The absolute averaged deviation in liquid density is 1,48 %, 1,02 %, 1,7 % and 1,55 % for n-alkanes, branched alkanes, n-olefins and ether.

The transferability of the optimized parameters was tested and validated for several substances. Nevertheless, the transferability is limited for substances in which the partial charge is strongly contributing to the intermolecular potential. A simultaneous parameter optimization, for example for ethers, leads to optimized charges, which are lower than all individually optimized partial charges. Thus, in this study, the individually optimized partial charges represent the limits of simultaneous partial charge optimization.

The simulation of vapor liquid phase equilibria in grand canonical ensemble requires several simulations to determine both branches of the equilibrium for various temperatures. The presented, new simulation method enables one to start all necessary simulations (10 in sum) at once and to run them simultaneously. All input parameter, next to the force field parameter, are results from PC-SAFT equation of state. The resulting histograms are linked together and used in histogram reweighting to calculate all phase equilibrium properties. At the end, the critical point can be estimated with Binder or Ising method. Where, both methods require

simulations at least three different volumina to extrapolate the results to infinite volume.

1 Einleitung

Auf lange Sicht ist es auf dem Gebiet der molekularen Simulation ein Ziel Computersimulationen zu wahren Computerexperimenten zu machen, in der Hinsicht, dass sie reale Bedingungen nachstellen können und ihre Ergebnisse in der realen Welt Anwendung finden. Ein Beispiel dafür ist die chemische Industrie. Hier können Computerexperimente dazu dienen, auf effiziente Weise eine große Anzahl möglicher Stoffsysteme zu untersuchen um daraus geeignete neue Stoffsysteme zu identifizieren. Dafür ist es notwendig die Eigenschaften der betrachteten Stoffe und damit deren Wechselwirkungen untereinander und in Vielstoffsystemen sehr gut beschreiben zu können. Ein Ansatz dafür sind übertragbare Kraftfelder, mit denen sich die Eigenschaften von Komponenten homologer Reihen beschreiben lassen (bis zu einer gewissen Kettenlänge). Eine weitere wichtige Komponente eines erfolgreichen Computerexperimentes sind effiziente und geeignete Simulationsmethoden mit denen sich die geforderten Randbedingungen nachstellen lassen.

Es existieren in der Literatur bereits eine Vielzahl übertragbarer Kraftfelder, deren Parameter an die Wiedergabe verschiedener Eigenschaften angepasst sind. Beispiele hierfür sind das TraPPE Kraftfeld¹⁻¹¹ zur Beschreibung der Flüssigdichte im Phasengleichgewicht sowie der kritischen Parameter, das OPLS-UA Kraftfeld¹²⁻¹⁶ zur Beschreibung der Flüssigdichte sowie der Verdampfungsenthalpie im Phasengleichgewicht, das AUA4 Kraftfeld¹⁷⁻²⁰ zur Beschreibung der Flüssigdichte, des Sättigungsdampfdruckes und der Verdampfungsenthalpie im Phasengleichgewicht und das Mie Potential^{21,22} zur verbesserten Beschreibung des Verlaufes des Sättigungsdampfdruckes sowie das new Kraftfeld^{23,24}, das mit dem Buckingham-exp-6 Potential mehr Flexibilität in der Beschreibung der Dampf- und Flüssigeigenschaften bietet. Das in dieser Arbeit vorgestellte TAMie Kraftfeld^{25,26} nutzt ebenfalls das Mie-Potential und ermöglicht damit eine sehr gute Beschreibung von Flüssig- und Dampfeigenschaften im Phasengleichgewicht.

In der Literatur sind folgende systematische Optimierungsmethoden zur Ermittlung von Kraftfeldparametern bekannt. Das GROW-Toolkit²⁷ ermöglicht eine weitgehend automatisierte Entwicklung und Optimierung von Kraftfeldparametern und nutzt dazu gradientenbasierte numerische Algorithmen. Mit der SAFT-VR Zustandsgleichung²⁸ und der Verwen-

dung des Mie-Potentials zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen lassen sich Kraftfeldparameter des intermolekularen Potentials für die Simulation mit Monte Carlo oder Molekulardynamik ermitteln. Eine weitere Methode (zur Optimierung der AUA Kraftfeldparameter) nutzt die statistischen Fluktuationen der thermodynamischen Größen aus der Simulation um die partiellen Ableitungen der Fehlerfunktion bezüglich der Kraftfeldparameter zu evaluieren. Der in dieser Arbeit vorgestellte Optimierungsalgorithmus nutzt die PC-SAFT Zustandsgleichung²⁹ in deren Rahmen die Optimierung stattfindet. Dafür werden die Kraftfeldparameter in Parameter der Zustandsgleichung übersetzt und nach der Optimierung wieder zurück übersetzt.

Neuartige Ansätze zur Simulation nutzen zum Beispiel Fluidtheorien zur Vorhersage von Kraftfeldparametern oder diskontinuierliche Potentiale und eine Verknüpfung aus Molekulardynamik und Störungstheorie um enorm zeiteffiziente Simulationen zu realisieren. Die in dieser Arbeit vorgestellte Simulationsmethode vereint verschiedene, bereits erfolgreich angewandte Ansätze, wie die Transition Matrix Methode, Histogrammreskalierung, die multiple histogram Methode und Phasengleichgewichtssimulationen im großkanonischen Ensemble zu einer neuen Simulationsmethode. Mit dieser lassen sich Phasengleichgewichte für einen weiten Temperaturbereich in sehr kurzen Simulationszeiten realisieren.

In dieser Arbeit wird eine Monte Carlo Simulationsmethode im großkanonischen Ensemble vorgestellt, mit der sich in vergleichsweise kurzer Zeit die statischen thermodynamischen Eigenschaften von Dampf-Flüssig Gleichgewichten für einen weiten Temperaturbereich berechnen lassen. Im zweiten Teil wird die Optimierungsmethode vorgestellt, mit der die Parameter des neuen TAMie Kraftfeldes (Transferable Anisotropic Mie Potential) ermittelt werden. Mit diesem Kraftfeld lassen sich sowohl die Flüssigdichte als auch der Sättigungsdampfdruck von Dampf-Flüssig Gleichgewichten einfacher organischer Reinstoffe sehr gut beschreiben ohne die kritischen Eigenschaften zu weit zu verfehlen. Im dritten Teil werden die Ergebnisse vorgestellt, die sich mit dem neuen Kraftfeld und der effizienten Simulationsmethode erzielen lassen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einführung in die Molekularsimulation

In diesem Kapitel werden die Grundbegriffe der statistischen Thermodynamik sowie die grundlegenden Algorithmen der Molekularsimulation erläutert.

2.1.1 Statistische Mechanik

Alle chemischen Systeme besitzen eine mikroskopische Struktur mit diskreten Teilchen und sind somit prinzipiell als Vielteilchensysteme beschreibbar. Die Wechselwirkungen zwischen den Atomen lassen sich bei genügend hohen Temperaturen - das ist bei verfahrenstechnischen Anwendungen in der Regel gerechtfertigt - als klassische Kraftfelder ausdrücken. Eine quantenmechanische Betrachtung ist dann für thermodynamische Eigenschaften nicht erforderlich.

Zu einem Zeitpunkt t lässt sich der Mikrozustand, also die Anordnung der Moleküle eines Systems mit N Atomen, mit der Angabe der Orts- (\mathbf{r}^N) und Impulskoordinaten (\mathbf{p}^N) aller Atome vollständig charakterisieren (mit $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)$ und $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$). Die insgesamt $6N$ Orts- und Impulskoordinaten definieren den sogenannten Phasenraum des Systems. Ein System mit N Molekülen ist durch den Phasenraum mit $2 \cdot 3N$ Koordinaten (Dimensionen) charakterisiert. Jeder Mikrozustand des Systems entspricht einem Punkt im Phasenraum. Die zeitliche Entwicklung des Systems entspricht der Bewegung der Systempunkte und den daraus resultierenden Trajektorien. Die Gesamtenergie E_{tot} eines abgeschlossenen Systems, ohne Wechselwirkung mit der Umgebung, lässt sich mit der Hamilton-Funktion beschreiben als

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = E_{tot} = \sum_{i=1}^N K(\mathbf{p}_i) + U(\mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

mit K als kinetischer Energie und U als potentieller Energie³⁰ des Systems. Wesentliche Aufgabe der statistischen Thermodynamik ist es, geeignete Modellannahmen für die betrachteten Moleküle zu definieren und diese statistisch zu beschreiben. Ein zentrales Ergebnis ist

die Angabe der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten verschiedener Zustände (Mikrozustände) innerhalb eines makroskopisch definierten Systemzustandes.

Betrachtet wird zunächst ein mikrokanonisches System bei dem die Molekülzahl N , das Volumen V und die Energie E des Systems als Randbedingungen (Makrozustand) vorgegeben sind. Gemeint ist hier, dass die Energie in einem infinitesimal kleinen Intervall zwischen E und $E + dE$ liegt. Das System ist abgeschlossen und tauscht keine Energie mit der Umgebung aus. Beobachtet man dieses System im Gleichgewicht hinreichend lange, so durchläuft es einen großen und damit repräsentativen Teil aller erlaubten Mikrozustände. Dies bedeutet, dass gemessene Zeitmittelwerte von Systemgröße A auch aus Mittelwerten einer statistischen Aufstellung der Systemmikrozustände (Ensemble) ermittelt werden können. Damit entspricht der zeitliche Mittelwert dem Ensemblemittelwert.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) dt = \int \int A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N . \quad (2.2)$$

Diese Eigenschaft dynamischer Systeme wird auch als Ergodizität bezeichnet.

Weiterhin wird angenommen, dass jeder Systemmikrozustand j während der Beobachtungszeit mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftritt. Mit $\Omega(N, V, E)$ als der Summe aller möglichen Mikrozustände tritt jeder einzelne mit der Wahrscheinlichkeit P_j auf.¹ Diese beiden Postulate der Ergodizität und der Gleichwahrscheinlichkeit hat Gibbs auf ein kanonisches System mit konstanter Molekülzahl N , konstantem Volumen V und fluktuierender Systemenergie E übertragen, indem er das kanonische Ensemble (Gesamtheit) als eine große Anzahl an Systemkopien mit gleichen (N, V) , die miteinander wechselwirken, definiert. Die kanonische Gesamtheit als solche ist aber gegen die Umgebung abgeschlossen und hat eine konstante Gesamtenergie. Das System befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, wobei die Energie der Umgebung sehr groß gegenüber der fluktuierenden Systemenergie angenommen wird. Die mittlere Energie $\langle E \rangle$ eines Systems (auch innere Energie) ergibt sich dann als

$$\langle E \rangle = \sum_j P_j \cdot E_j \quad (2.3)$$

mit E_j als Energie des Systems im Mikrozustand j und P_j dessen zugehöriger Wahrscheinlichkeit, die mit $P_j \sim \exp[-\beta E_j]$ exponentiell von E_j abhängt. Dabei ist $\beta = 1/(k_B T)$ die inverse Temperatur multipliziert mit der Boltzmann-Konstanten k_B . Die Wahrscheinlichkeit

¹Zählbarkeit hier angedeutet durch einen diskreten Zustand mit dem Index j entspricht der QM Sichtweise. Klassisch müsste man für die Wahrscheinlichkeit schreiben $P = 1/\Omega \cdot 1/(N!h^{3N})\delta(H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) - E)$

für das Auftreten eines Systems im Zustand j ergibt sich dann als

$$P_j = \frac{\exp[-\beta E_j]}{\sum_j \exp[-\beta E_j]} . \quad (2.4)$$

Die Summe im Nenner ist die Summe aller möglichen Mikrozustände j , die das System einnehmen und kann und wird als kanonische Zustandssumme $Q(N, V, T)$ bezeichnet. Aus dieser lässt sich die Helmholtz Energie A in ihren natürlichen Variablen (N, V, T) ermitteln als

$$A = -k_B T \ln Q(N, V, T) . \quad (2.5)$$

Die Energie E_j lässt sich nun zerlegen in einen internen und einen externen Teil. Der interne Teil berechnet sich aus der Summe der Energien der Einzelmoleküle, ist unabhängig vom umgebenden Fluid und stellt damit den idealen Gasanteil der Systemenergie dar. Der externe Teil berücksichtigt die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und setzt sich zusammen aus kinetischer Energie K_j und potentieller Energie U_j . Die kinetische Energie ist eine quadratische Funktion des Impulses, die analytisch integriert werden kann. Aus der Betrachtung der Zustandssumme für das ideale Gas ergibt sich, dass der Anteil der kinetischen Energie nur einen Beitrag zum idealen Gasanteil liefert. Die statistische Betrachtung der potentiellen Energie U_j einer ausreichend großen Anzahl von Mikrozuständen j ermöglicht demnach die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems³⁰. Die kanonische Zustandssumme ergibt sich dann zu

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \exp[-\beta U_j(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (2.6)$$

mit $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ als de-Broglie Wellenlänge mit h als Plank'schem Wirkungsquantum.

Die Monte Carlo Simulationen zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften und Optimierung der Kraftfeldparameter in dieser Arbeit finden im großkanonischen Ensemble statt. Die Zustandssumme hat folgende Form

$$Q(\mu, V, T) = \sum_N \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \cdot \exp[\beta \mu N] \cdot \frac{1}{V^N} \int \exp[-\beta U_j(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}^N \quad (2.7)$$

mit μ als chemischem Potential und der dazugehörigen thermodynamischen Funktion

$$pV = k_B T \ln Q_{\mu VT} . \quad (2.8)$$

2.1.2 Grundlegende Algorithmen

In diesem Kapitel werden die einfachen grundlegenden Algorithmen der Molekularsimulation, die sowohl in molekulardynamischen als auch in Monte Carlo Simulationen zur Anwendung kommen, erläutert.

Gegenstand der Betrachtung sind in dieser Arbeit ausschließlich die Eigenschaften der bulk-Phase eines Fluides, sodass Grenzschichten und Oberflächeneffekte vernachlässigt werden sollen. Umgesetzt wird dies mit der Methode der *periodischen Randbedingung*. Dabei ist das Simulationsvolumen, welches die bulk-Phase darstellt von einer Vielzahl identischer Simulationsvolumina umgeben, die alle ein Abbild dieser bulk-Phase darstellen. Das Simulationsvolumen in dieser Arbeit ist kubisch und mit der Methode der periodischen Randbedingung von unendlich vielen Abbildern in jede Raumrichtung umgeben. Die Moleküle in diesen Abbildern werden als Bildmoleküle bezeichnet. Ihre Koordinaten ergeben sich aus der Summe der Kantenlänge eines Würfels sowie den Koordinaten im zentralen Simulationsvolumen. Verlässt ein Molekül an einer Seite das Simulationsvolumen, so wird es auf der gegenüberliegenden Seite durch ein eintretendes Bildmolekül ersetzt. Damit bleibt die Anzahl der Moleküle im Volumen konstant. Je nach Gegenstand der Simulation werden neben der kubischen auch andere geometrische Formen als Simulationsvolumen gewählt, für die die periodische Randbedingung in alle oder nur spezielle Richtungen angewandt wird. Ein Nachteil der Methode der periodischen Randbedingungen ist, dass Fluktuationen mit einer Wellenlänge größer als das Simulationsvolumen, wie sie nahe des kritischen Punktes auftreten, nicht untersucht werden können³¹.

Die Auswertung der intermolekularen Wechselwirkungen muss ebenso kritisch betrachtet werden. Die Anzahl der auszuwertenden Paarwechselwirkungen steigt quadratisch mit der Anzahl der Moleküle an. Um den Rechenaufwand zu begrenzen, wird ein Abschneideradius definiert innerhalb dessen sich oft Bildmoleküle befinden, die mit der *nearest image convention* angesprochen werden können. Zur Auswertung der intermolekularen Wechselwirkungen eines Moleküls i durchläuft ein Index j alle Moleküle des zentralen Simulationsvolumens. Ist der Abstand zwischen i und j größer als die halbe Seitenlänge des Simulationsvolumens, existiert ein näher gelegenes Bildmolekül, das angesprochen werden muss. Außerhalb dieses Radius wird angenommen, dass die Paarverteilungsfunktion $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} = 1$ ist und das abgeschnittene Potential in Form einer analytischen Abschneidekorrektur berücksichtigt werden kann. Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich dann aus der Summe der Paarwechselwirkungen sowie der analytischen Abschneidekorrektur für das verwendete Potential. Alternativ kann das abgeschnittene Potential um den Betrag der Abschneidekorrektur geshiftet werden, so-

dass sich ein kontinuierlicher Verlauf in Potential und Druck ergibt³². Für langreichweitige Wechselwirkungen, die mit r^{-3} und langsamer abklingen, divergiert die obige Abschneidekorrektur, sodass für die elektrostatischen Wechselwirkungen aufwendigere Methoden zu deren Bestimmung genutzt werden. Mit der Ewald-Summation werden die Wechselwirkungen in zwei Anteile aufgeteilt: den kurzreichweitigen Anteil, der im reellen Raum aufsummiert wird und den langreichweitigen Anteil, dessen Summe im Fourierraum schnell konvergiert. Voraussetzung für die Anwendung der Ewald-Summation ist die Ladungsneutralität des gesamten periodischen Systems³³.

In Monte Carlo und molekulardynamischen Simulationen können gleiche *molekulare Modelle* verwendet werden. Diese Modelle dienen der vereinfachten Beschreibung von Molekülen, wobei Größen- und Formeffekte sowie interne Freiheitsgrade und der Einfluss funktionaler Gruppen berücksichtigt wird. Ein Molekül wird dabei entweder aus Einzelatomen (all atom) zusammengesetzt oder aus Atomgruppen (united atom) aufgebaut. Einzelatome und Atomgruppen stellen jeweils Wechselwirkungszentren dar, denen eine Masse, ein Volumen und ein Potential zugeordnet wird. Beide werden als sphärisch symmetrische Segmente mit dem Segmentdurchmesser σ , dem Energieparameter ϵ und einer Punktmasse dargestellt. Das Gesamtmolekül kann starr oder flexibel modelliert werden. Dazu werden Bindungslänge, Bindungswinkel und Torsionswinkel konstant gehalten oder deren Änderung durch Potentialfunktionen beschrieben. In den in dieser Arbeit verwendeten Modellen wird die Bindungslänge als konstant angenommen, da deren schnelle Änderung keinen signifikanten Einfluss auf die betrachteten thermodynamischen Größen, wie Fluidichte und Sättigungsdampfdruck hat³⁴. Die Bindungs- und Torsionswinkel werden flexibel modelliert.

Die *Wechselwirkungen* zwischen den Atomgruppen unterschiedlicher Moleküle haben abstoßenden und anziehenden Charakter und bei polaren Molekülen ebenso elektrostatischen Charakter. Die ersten beiden werden in der Regel zusammengefasst und mit einem kontinuierlichen, kurzreichweitigen Potential beschrieben, das für kleine Abstände stark repulsiv und für mittlere Abstände attraktiv ist. Das attraktive Verhalten resultiert aus kurzzeitigen Ladungverschiebungen in unpolaren Molekülen, die einen temporären Dipol, sowohl im betrachteten als auch in benachbarten Molekülen erzeugen. Das resultierende, attraktive Potential ist proportional r^{-6} . Werden Moleküle hingegen auf einen kurzen Abstand zusammengebracht, erfolgt eine Verschiebung ihrer Elektronenwolken, die zu einer starken Abstoßungswirkung führt. Dieser repulsive Anteil wird häufig als Exponentialansatz formuliert und verläuft deutlich steiler. Elektrostatische Wechselwirkungen treten zwischen Molekülen mit permanenten Polaritäten auf. Sie werden modelliert als Punktladung mit der Ladung q , als Punktdipol mit dem Dipolmoment $\mu = q \cdot l$ und dessen Orientierung sowie als Multipole höherer Ordnung.

Die in dieser Arbeit genannten molekularen Modelle verwenden jeweils *effektive Paarpotentiale*, die bereits den Einfluss von Mehrkörperwechselwirkungen berücksichtigen. Polarisierungseffekte können, zum Beispiel, durch erhöhte Partialladungen, die sich mehr den experimentellen Werten als dem isoliert betrachteten Molekül annähern, berücksichtigt werden. Darüber hinaus können Mehrkörperwechselwirkungen mit verschiedenen Ansätzen modelliert werden, die den Einfluss der Präsenz eines dritten und weiterer Moleküle auf die Paarwechselwirkungen beschreiben³¹.

2.1.3 Monte Carlo Molekularsimulation

Ziel der Monte Carlo Methode ist es eine Abfolge von Mikrozuständen eines Systems mit Hilfe einer Zufallsauswahl zu generieren, um die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems zu berechnen.

Eine rein statistische Auswahl der Mikrozustände wäre jedoch sehr ineffektiv, deshalb werden mit der Methode des *importance sampling* nur solche Zustände im Phasenraum akzeptiert, die einen maßgeblichen Beitrag leisten und deren Boltzmann-Faktor signifikante Werte hat. Mit dieser Vorgehensweise wird die notwendige Anzahl an Mikrozuständen zur Berechnung thermodynamischer Mittelwerte drastisch reduziert³⁰.

Eine Methode, um solche Mikrozustände mit signifikantem Beitrag zu erzeugen, ist der *Metropolis Algorithmus*³⁵. Mit diesem werden Zustände proportional ihrer Auftretswahrscheinlichkeit \mathcal{P} erzeugt. Dabei ist \mathcal{P} proportional dem Boltzmannfaktor der potentiellen Energie $\exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]$ (für Teilchenverschiebungen). Grundlegende Annahme der Methode ist, dass im Gleichgewicht ein System genauso häufig von einem Zustand o in einen Zustand n übergeht, wie umgekehrt von n nach o . Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt dann

$$K(o \rightarrow n) = K(n \rightarrow o) \quad (2.9)$$

mit

$$K(o \rightarrow n) = \mathcal{P}(o) \cdot \alpha(o \rightarrow n) \cdot p^{acc}(o \rightarrow n) . \quad (2.10)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit K ergibt sich aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeit \mathcal{P} für das Auftreten eines Zustandes, der Wahrscheinlichkeit α , dass der Übergang von einem zum anderen Zustand generiert wird und der Akzeptanzwahrscheinlichkeit p^{acc} für diesen Übergang. In Monte Carlo Simulationen ohne Anreizfunktion (Bias), wird der Übergang $\alpha(o \rightarrow n)$ genauso wahrscheinlich gewählt wie der umgekehrte Übergang, sodass gilt

$\alpha(o \rightarrow n)/\alpha(n \rightarrow o) = 1$. Mit der Auftrittswahrscheinlichkeit $\mathcal{P} \sim \exp[-\beta U]$ ergibt sich

$$\frac{p^{acc}(o \rightarrow n)}{p^{acc}(n \rightarrow o)} = \exp[-\beta(U(n) - U(o))] \quad (2.11)$$

Das Akzeptanzkriterium nach Metropolis³⁵, das dieser Bedingung genügt, lautet dann

$$p^{acc}(o \rightarrow n) = \min \{1, \exp[-\beta(U(n) - U(o))]\} . \quad (2.12)$$

Für die Entscheidung, ob ein neuer Zustand akzeptiert wird, wird eine gleichverteilte Zufallszahl Rn im Intervall $[0, 1]$ erzeugt und mit $p^{acc}(o \rightarrow n)$ verglichen. Ist $Rn \leq p^{acc}(o \rightarrow n)$ wird der neue Zustand angenommen. Wird der neue Zustand jedoch abgelehnt, bleibt das System unverändert und der alte Zustand o wird als neuer Zustand gespeichert und geht erneut in die Mittelwertbildung ein³².

Ein System kann durch Ausführen eines sogenannten *Monte Carlo Schrittes* in einen neuen Zustand übergehen. Ein neuer Zustand bedeutet dabei eine Neuordnung der Moleküle und damit einen neuen Mikrozustand. Zu den hier betrachteten Monte Carlo Schritten zählt das Verschieben und Rotieren eines Moleküls, das Einsetzen und Herausnehmen eines Moleküls aus dem Simulationsvolumen sowie der Neuaufbau eines Moleküls mit veränderter Konfiguration³². Insbesondere bei langkettigen und zyklischen Molekülen sowie Polymeren finden die Schritte *concerted rotation*³⁶ und *crankshaft*³⁷ Anwendung, um die internen Freiheitsgrade dieser Moleküle zu sampeln. Bei diesen Monte Carlo Schritten werden nur die Positionen innen liegender Atomgruppen durch Vorgabe neuer Rotationswinkel variiert, beziehungsweise durch mindestens zwei Bindungslängen voneinander entfernte Atomgruppen eine Drehachse gelegt, um welche die dazwischen liegenden Atomgruppen geklappt werden.

In dichten Fluiden sind Einsetz- und Herausnahmenvorgänge kompletter Moleküle selten erfolgreich, da es dabei in der Regel zu Überlappungen mit bereits vorhandenen Molekülen kommt. Diese Überlappungen führen zu hohen Wechselwirkungsenergien und damit zur Ablehnung des Schrittes. Die *configurational bias* Monte Carlo Methode^{38,39} löst dieses Problem, indem die Moleküle segmentweise eingesetzt werden. In dieser Arbeit stellt ein Segment eine Atomgruppe dar. Für jede Atomgruppe wird dabei aus einer definierten Anzahl an Versuchspositionen die energetisch günstigste gewählt bis das gesamte Molekül zusammengesetzt ist. Würde streng nach der energetisch günstigsten Position ausgewählt, so widerspräche das dem Zufallsprinzip des Monte Carlo Algorithmus. Diese Beeinflussung kann jedoch durch die Verwendung der Rosenbluthfaktoren⁴⁰ im Akzeptanzkriterium korrigiert werden. Nehmen wir an, dass ein Molekül bestehend aus $f = 1, \dots, M$ Atomgruppen aufgebaut ist. Der configurational bias

Algorithmus sieht vor, dass für die erste Atomgruppe des Moleküls $e = 1, \dots, k$ zufällige Positionen mit der Wahrscheinlichkeit $p_e \sim \exp[-\beta u_e^{ext}]$ erzeugt werden und von diesen eine mit

$$p_1 = \frac{\exp[-\beta u_e^{ext}]}{w_1(n)} \quad \text{mit} \quad w_1(n) = \sum_{e=1}^k \exp[-\beta u_e^{ext}] \quad (2.13)$$

ausgewählt wird. Dabei werden in u_e^{ext} die intermolekularen Wechselwirkungen dieser Atomgruppe berücksichtigt. Die zweite Atomgruppe wird in einem festen Abstand (konstante Bindungslänge) zur ersten Atomgruppe an k Versuchspositionen positioniert. Die Auswahl erfolgt analog zur ersten Atomgruppe. Ab der dritten Atomgruppe werden die zufälligen Positionen k proportional $p_e \sim \exp[-\beta u_e^{intra}]$ erzeugt, wobei u_e^{intra} die Bindungs- und Torsionswinkel-potentiale der aktuellen Atomgruppe berücksichtigt. Aus diesen k Versuchspositionen wird wiederum eine mit

$$p_f = \frac{\exp[-\beta u_e^{ext}]}{w_f(n)} \quad (2.14)$$

gewählt. Der Rosenbluthfaktor $W(n)$ des gesamten neu aufgebauten Moleküls berechnet sich dann zu

$$W(n) = \prod_{f=1}^M w_f(n) . \quad (2.15)$$

Die Verwendung der Rosenbluthfaktoren im Akzeptanzkriterium sorgt dafür, dass die nach dem Rosenbluth-Schema⁴⁰ aufgebauten Moleküle einer Boltzmann-Verteilung entsprechen. Die Akzeptanz wird dann mit

$$p^{acc}(o \rightarrow n) = \min\{1, W(n)/W(o)\} \quad (2.16)$$

bewertet. Um Moleküle aus dem System zu löschen muss nach der Reversibilitätsbedingung Gl.2.10 (detailed balance), ein Molekül analog zum Einsetzvorgang durch Rosenbluthfaktoren bewertet werden.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Monte Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble durchgeführt um damit Dampf-Flüssig Gleichgewichte von Reinstoffen zu berechnen. Mit der neu entwickelten, effizienten Simulationsmethode ist es möglich, die Kraftfeldparameter des neuen TAMie Kraftfeldes in wenigen Iterationen zügig zu optimieren.

2.1.4 Molekulardynamische Simulation

In einer einfachen molekulardynamischen Simulation kann ein NVE-Ensemble mit konstanter Molekülzahl, Volumen und Gesamtenergie realisiert werden. Um jedoch ein kanonisches Ensemble zu erzeugen, werden numerische *Thermostate*, wie der Nose-Hoover Thermostat^{41,42}, verwendet. Dieser besteht aus einer einzigen zusätzlichen Variable, die die Gesamtenergie moduliert, indem sie Atome beschleunigt oder abbremst und auf diese Weise zu große Abweichungen der kinetischen Energie vom thermischen Mittelwert vermeidet. Da diese Variable jedoch auch schwingt, wenn die Energie mit ihrem Mittelwert übereinstimmt, können ebenso thermische Fluktuationen des Systems simuliert werden. Im Vergleich dazu simuliert der Berendsen Thermostat⁴³ die Kopplung an ein externes Wärmebad und der velocity-rescaling Thermostat⁴⁴ addiert dazu noch einen stochastischen Term. Beide letztgenannten Methoden sind geeignet, um ein System auf die Zieltemperatur einzustellen. Weitere Gründe zur Kontrolle der Systemtemperatur sind die Vermeidung von Drifts während der Equilibrierung⁴⁵ oder als Folge des Abschneidens des Potentials.

Die Simulation im NpT-Ensemble wird durch die Kopplung des Systems an ein Druckbad ermöglicht. Zwei bekannte *Barostate* sind der Berendsen-Algorithmus⁴³, der die Koordinaten und Boxvektoren in jedem Schritt skaliert sowie der Parrinello-Rahman-Algorithmus^{46,47}, der auf die Beschleunigung der Atome einwirkt und auf der isothermen Kompressibilität basiert.

Für die Lösung der *Bewegungsgleichungen* in der molekulardynamischen Simulation werden verschiedene Differenzenverfahren angewandt. Das einfachste, zeitreversible Verfahren ist das von Verlet⁴⁸ entwickelte Schema

$$\mathbf{X}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{X}_i(t) - \mathbf{X}_i(t - \Delta t) + \mathbf{F}_i(t) \frac{\Delta t^2}{m_i} . \quad (2.17)$$

Bei diesem lässt sich aus der Kenntnis der Position der Atome zum gegenwärtigen Zeitpunkt t mit $\mathbf{X}_i(t)$ und zum vorangegangenen Zeitschritt $\mathbf{X}_i(t - \Delta t)$ sowie der Kräfte $\mathbf{F}_i(t)$ die Position für den nächsten Zeitschritt vorhersagen. Der Fehler in der Position der Atome ist von der Ordnung Δt^4 . Dabei ist Δt die Zeitschrittweite. Die Geschwindigkeit zum aktuellen Zeitpunkt wird gesondert bestimmt mit

$$\mathbf{c}_i(t) = \frac{\mathbf{X}_i(t + \Delta t) - \mathbf{X}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.18)$$

und hat einen Fehler der Ordnung Δt^2 . Vorteile des Verlet Algorithmus sind die einfache, speicherarme Implementierung sowie ein geringer Langzeitenergiedrift. Ein Nachteil ist die separate Geschwindigkeitsberechnung über zwei Zeitschritte, die zur Bestimmung der kineti-

schen und damit zur Gesamtenergie notwendig ist.

Eine alternative Methode ist der Velocity-Verlet Algorithmus⁴⁹ bei dem Position und Geschwindigkeit zum gleichen Zeitpunkt ($t + \Delta t$) bestimmt werden und somit auch die Gesamtenergie ermittelt werden kann. Die Fehler für Position und Geschwindigkeit liegen in der Ordnung Δt^4 und Δt^3 .

Beim Leapfrog-Algorithmus⁵⁰ wird die Position bei ($t + \Delta t$) mit Hilfe der Geschwindigkeit bei ($t + \Delta t/2$) bestimmt. Für die Berechnung der Gesamtenergie zum Zeitpunkt t werden die Geschwindigkeiten aus dem halben Zeitschritt davor und danach gemittelt.

Zwangsbedingungen werden in der molekulardynamischen Simulation meist verwendet, um Bindungslängen oder die Form ganzer Molekülfragmente festzuhalten. Damit können schnelle Schwingungen unterdrückt werden, und es entsteht die Möglichkeit den Zeitschritt zu vergrößern⁵¹.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden mit molekulardynamischen Simulationen die Größen dynamische Viskosität sowie der Selbstdiffusionskoeffizient ermittelt um das Potential des neuen TAMie Kraftfeldes für die Vorhersage dynamischer Größen zu untersuchen.

2.2 Übertragbare Kraftfelder

Molekulare Kraftfelder dienen, neben der Festlegung von Randbedingungen für die Simulation, als einzige notwendige Vorgabe für Molekularsimulationen. Sie stellen das molekulare Modell dar und definieren alle Potentialfunktionen zur Beschreibung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Übertragbare Kraftfelder sind dadurch gekennzeichnet, dass sie, parametrisiert für eine oder wenige Komponenten, zur Simulation einer Vielzahl an Komponenten (und deren Mischungen) sowie der Voraussage verschiedener Eigenschaften genutzt werden können. Ein kritischer Test für die Parametrisierung der van der Waals Wechselwirkungen sind Phasengleichgewichtseigenschaften. Jorgensen¹², Siepmann¹ und Vrabeč⁵² haben gezeigt, dass Kraftfelder, die diese Eigenschaften gut wiedergeben auch die strukturellen Eigenschaften der Fluide gut beschreiben können.

Siepmann et al.⁵³⁻⁵⁶ entwickelten zunächst das übertragbare SKS Kraftfeld zur Vorhersage von Dampf-Flüssig Gleichgewichten und kritischen Eigenschaften von langen kettenförmigen und verzweigten (Heptan-Isomere) Alkanen. Die Moleküle werden dabei flexibel mit Bindungswinkel- und Torsionswinkelpotentialen zwischen überlappenden Atomgruppen modelliert. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden mit dem Lennard-Jones Potential

beschrieben, wobei $\sigma_{\text{CH}_3}/\sigma_{\text{CH}_2} = 1$ und $\epsilon_{\text{CH}_3}/\epsilon_{\text{CH}_2} \neq 1$ gewählt wurde. Die Simulationen erfolgen im Gibbs Ensemble^{57,58} mit der configurational bias Methode^{38,39}, die damals eine neue, effiziente Methode zur Simulation komplexer Moleküle darstellte. Es stellt sich jedoch heraus, dass zwar die Eigenschaften langkettiger Alkane gut beschrieben werden können, die kurzkettiger Alkane jedoch nicht. Somit lässt sich dieses 3-Parameter Modell nicht beliebig auf andere Stoffgruppen erweitern

Aus den vorangegangenen Überlegungen resultiert das bekannte übertragbare TraPPE Kraftfeld (Transferable Potential for Phase Equilibria) von Siepmann et al.¹⁻¹¹, dessen Beschreibung der intramolekularen (Torsion) und elektrostatischen Wechselwirkungen auf dem OPLS-UA Modell (Optimized Potential for Liquid Simulations) von Jorgensen¹² und einem Bindungswinkelpotential nach van der Ploeg⁵⁹ beruhen. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden mit dem Lennard-Jones Potential beschrieben. Das TraPPE Kraftfeld ist optimiert für die Beschreibung der Flüssigdichte im Dampf-Flüssig Gleichgewicht, sowie für die Vorhersage der kritischen Parameter. Dabei werden jedoch die Dampfdichte sowie der Sättigungsdampfdruck im Phasengleichgewicht überschätzt. Die umfassende Parametrisierung für eine Vielzahl funktioneller Gruppen basiert auf einem 4-Parameter Modell für n-Alkane. Dabei sind die CH₃-Parameter an die Flüssigdichte und die kritische Temperatur von Ethan, die CH₂-Parameter an die Eigenschaften von Oktan angepasst.

Um die Mängel der Beschreibung der n-Alkane bezüglich Sättigungsdampfdruck und Dampfdichte im Phasengleichgewicht sowie zu niedrigem Siedepunkt und zu hoher Viskosität am Tripelpunkt zu beheben, wurde das TraPPE-EH (Explicite Hydrogen) Modell^{4,8,60} entwickelt. Dieses besitzt ein zusätzliches Wechselwirkungszentrum auf der Bindungslänge zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatom. Im Vergleich zum TraPPE-UA Modell lassen sich mit diesem Modell die n-Alkaneigenschaften deutlich besser darstellen. Nachteil ist jedoch ein erhöhter Rechenaufwand als Folge der gestiegenen Anzahl an Wechselwirkungszentren.

Die Parameter der olefinspezifischen Gruppen im TraPPE-UA Modell sind an die Flüssigdichte und kritischen Parameter von Ethen und cis-2-Buten angepasst, welche sehr gut wiedergegeben werden. Die Übertragbarkeit wurde an längerkettigen Alkenen verifiziert. Die spezifischen Gruppen der verzweigten Alkane sind an die Eigenschaften von 2-Methylpropan und 2,2-dimethylpropan angepasst. Die Verzweigungen von Alkanen werden mit der coupled-decoupled Methode² simuliert, bei der der Bindungswinkel separat und Torsionswinkel und intermolekulare Wechselwirkungen gemeinsam ausgewählt werden. Die Parameter der Ethergruppe sind simultan an die Eigenschaften von di-Methylether, Methyl-Ethyl-Ether sowie di-Ethyl-Ether angepasst. Weitere Entwicklungen des TraPPE Kraftfeldes umfassen die Parametrisierung von Ethylenoxid⁹, Akrylaten¹⁰ und Phospholipiden¹¹.

Jorgensen et al.^{12–16} entwickelten das OPLS-UA (Optimized Potential for Liquid Simulations) Kraftfeld für einfache organische Komponenten bis hin zu Proteinen⁶¹. Die Lennard-Jones Parameter sind an die Vorhersage von Flüssigdichte und Verdampfungsenthalpie angepasst und geben diese u. a. für kurzkettige Alkane sehr gut wieder. Die Moleküle sind mit dem united atom Ansatz semiflexibel modelliert, d.h. Bindungslänge und Bindungswinkel sind konstant, die Torsion wird jedoch mit einem 4-Parameter Potential beschrieben, dessen Parameter an MM2 Berechnungen⁶² angepasst sind. Die Lennard-Jones Parameter sind jeweils an die Eigenschaften (Flüssigdichte und Verdampfungsenthalpie) einer Komponente angepasst: bei der CH₃-Gruppe an Ethan, der CH₂-Gruppe an Cyclopentan, der CH₂(sp²)-Gruppe an 1-Buten, der CH(sp²)-Gruppe an cis-2-Buten, der C(sp²)-Gruppe an Isobuten und die funktionellen Gruppen der Verzweigungen an Isobutan und Neopentan. Weiterhin werden mit diesem molekularen Modell strukturelle Eigenschaften wie Bindungs- und Torsionswinkelverteilungen sowie radiale Paarverteilungsfunktionen sehr gut wiedergegeben.

Nath et al.^{63–66} entwickelten das NERD Kraftfeld für verschiedene organische Komponenten. Die Lennard-Jones Parameter für kettenförmige und verzweigte Alkane sowie die α -Olefine sind dabei an die Dichten im Phasengleichgewicht und den zweiten Virialkoeffizienten angepasst. Die angepassten CH₃-Parameter sind jedoch nur eingeschränkt transferierbar, und nur für Moleküle ab einer Kettenlänge von C₄ identisch. Für Komponenten mit C₂ und C₃ werden spezifische Parametrisierungen für alle Stoffgruppen gewählt. Die Moleküle sind komplett flexibel modelliert mit Potentialfunktionen für Bindungslänge, Bindungswinkel und Torsionswinkel. Die Simulationen zur Bestimmung der koexistierenden Dichten erfolgen im Gibbs Ensemble mit configurational bias. Der zugehörige Dampfdruck wird in einer NVT-MD Simulation ermittelt. Die zweiten Virialkoeffizienten werden aus den Wechselwirkungen zweier Moleküle im Vakuum ermittelt. Die mehrfach verzweigten Alkane werden mit der branch-point sampling Methode von Macedonia und Maginn⁶⁷ gesampelt. Für Alkane lassen sich die Eigenschaften kurz-, mittel- und langkettiger Alkane⁶³ (bis C₄₈) sowie deren Mischungen sehr gut vorhersagen. Für einfach und mehrfach verzweigte Alkane^{65,68} sowie Olefine⁶⁴ können die koexistierenden Dichten bis C₈ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten vorhergesagt werden.

Nath et al.⁶³ warfen die Frage auf, ob united-atom Kraftfelder, die an Dampf-Flüssiggleichgewichte angepasst, sind auch Transporteigenschaften mit hinreichender Genauigkeit beschreiben können. Dabei verwiesen sie auf anisotrope molekulare Modelle, die vielversprechende Ergebnisse zeigen⁶⁹. Toxvaerd wies darauf hin, dass Wechselwirkungszentren, die CH₃-Gruppen repräsentieren, nicht unbedingt auf dem Kohlenstoffatom platziert werden müssen und führte einen speziellen Abstand ein, der die Anwesenheit der Wasserstoffatome

berücksichtigen sollte. Ungerer et al. modifizierten und erweiterten dieses Prinzip zum Anisotropic United Atom (AUA) Modell für eine Vielzahl an Komponenten^{17–20,70–79}.

Ungerer und Bourasseau et al. entwickelten unter anderem Kraftfelder für kettenförmige und verzweigte Alkane^{17,18}, Olefine¹⁹ und Ether²⁰ basierend auf dem AUA4 Modell, in dem die Lage von Massenzentrum und Wechselwirkungszentrum einer Atomgruppe auseinandergedrückt sind. Das Wechselwirkungszentrum rückt dabei in die Nähe des geometrischen Zentrums der Atomgruppe und berücksichtigt so den sterischen Effekt der gebundenen Wasserstoffatome. Zusätzlich zeigt sich eine deutlichere Überlappung bezüglich des Ausschlussvolumens der Atomgruppe mit den Ausschlussvolumina der einzelnen Atome. Die Moleküle sind semiflexibel modelliert mit konstanten Bindungslängen und flexiblen Bindungs- und Torsionswinkeln mit der Ausnahme der Rotation um die cis- und trans-Bindung der Olefine. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden mit dem Lennard-Jones Potential beschrieben. Die Optimierung der atomgruppenspezifischen Parameter (Energieparameter ϵ , Durchmesserparameter σ und Offsetlänge δ) erfolgt simultan mit der Anpassung an die Phasengleichgewichtseigenschaften Flüssigdichte, Sättigungsdampfdruck und Verdampfungsenthalpie. Die Parameter der CH₃- und CH₂-Gruppe sind an die Eigenschaften der Stoffe Ethan, n-Pentan und n-Dodekan, die Parameter der CH-Gruppe der verzweigten Alkane an die Eigenschaften von iso-Butan angepasst. Die Transferierbarkeit der Parameter wurde für langkettige Alkane bis C₃₀ und binäre Alkan-CO₂-Mischungen sowie an Heptanisomeren validiert. Die Parameter der Olefingruppen CH₂, CH und C (alle samt *sp*²-hybridisiert) sind an die Eigenschaften von Ethylen, Propen, 1-Buten und trans-2-Penten angepasst. Da eine simultane Parameteroptimierung nicht konvergierte¹⁹, wurden zunächst die ϵ -Parameter ermittelt. Die Transferierbarkeit wurde hier an den Stoffen cis-2-Butene und 1-Penten bestätigt. Für den Ethersauerstoff sind die Lennard-Jones Parameter an die Eigenschaften von Ethyl-Methyl-Ether angepasst. Die Partiaalladung unterscheidet sich je nach Molekülkonfiguration für lineare und verzweigte Ether, für zyklische Ether sowie für Dimethylether, multifunktionale und aromatische Ether. Die Transferierbarkeit der Parameter wurde an diversen Stoffen validiert. Mit dem AUA4 Kraftfeld lassen sich weitere Eigenschaften, wie die Oberflächenspannung zwischen Flüssig- und Gasphase im Phasengleichgewicht, vorhersagen. Die Simulationen zur Bestimmung der Phasengleichgewichtseigenschaften wurden mit der Gibbs Ensemble Monte Carlo Methode sowie der Thermodynamischen Integration für reduzierte Temperaturen $T/T^{crit} < 0,6$ durchgeführt.

Draghi et al.⁷⁴ haben das AUA(4m) Potential entwickelt mit dem Vorhersagen bezüglich der dynamischen Größen Scherviskosität und Selbstdiffusionskoeffizient möglich sind. Die Optimierungsgröße ist das Torsionspotential dessen Energiebarrieren der trans-gauche, gauche⁺ und gauche⁻ Zustandsänderungen erhöht werden. Damit wird die innere Rotation der Mole-

küle erschwert, die Verteilung der trans-gauche Zustände bleibt jedoch nahezu unbeeinflusst. Ebenso bleibt die Vorhersagekraft des Kraftfeldes für die statischen thermodynamischen Größen unverändert. Bernard-Brunel und Potoff⁸⁰ haben den Einfluss einer Reduzierung der Energiebarrieren im Torsionspotential bei n-Alkanen untersucht und kamen zu dem Ergebnis, dass dies ebenfalls keinen Einfluss auf die Vorhersage des Phasenverhaltens hat. Was sehr wohl einen Einfluss hat, ist ein verändertes Sampling des Torsionspotentials, z.B. statt boltzmannverteilt als Gaussverteilung. Hier wird das Ausschlussvolumen des Moleküls größer was zu einer verminderten Flüssigdicke im Phasengleichgewicht führt.

Potoff et al.^{21,22} entwickelten ein Kraftfeld für Alkane, Perfluoralkane und Olefine dessen dispersive Wechselwirkungen mit dem Mie-Potential beschrieben werden

$$u(r) = c_n \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right]$$

mit dem Vorfaktor c_n

$$c_n = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} .$$

Die drei Parameter des Mie-Potentials repulsiver Exponent n , Durchmesserparameter σ und Energieparameter ϵ werden an die Größen Flüssigdicke und Sättigungsdampfdruck im Phasengleichgewicht angepasst. Die Variation von n hat dabei einen erheblichen Effekt auf die Vorhersage des Sättigungsdampfdruckes. Mit $n = 16$ werden die Mie-Potential Parameter von CH_3 an die Eigenschaften von Ethan und die CH_2 -Parameter an die Flüssigdicke und den Sättigungsdampfdruck von n-Dekan angepasst. Die Parameter sind für kurzketige und mittellange n-Alkane sowie deren Mischungen übertragbar. Die olefinspezifischen Parameter sind an die Flüssigdicke und den Sättigungsdampfdruck von Ethen und Propen angepasst wobei $n = 16$ bleibt. Das verwendete molekulare Modell ist semiflexibel mit einer festen Bindungslänge zwischen den Atomgruppen sowie flexiblen Bindungs- und Torsionswinkeln, die mit entsprechenden Potentialfunktionen beschrieben werden. Die Simulationen werden mit Monte Carlo Technik im großkanonischen Ensemble durchgeführt und die Phasengleichgewichtseigenschaften mit Histogrammreskalierung ermittelt. Die kritischen Punkte werden unter Verwendung der kritischen Skalierungsgesetze berechnet.

Errington und Panagiotopoulos^{23,24} entwickelten ein Kraftfeld für n-Alkane, Benzen und Cyclohexan dessen dispersive Wechselwirkungen mit dem Buckingham exp-6 Potential beschrieben werden. Das Buckingham Potential bietet eine höhere Flexibilität als das zwei-parametrische Lennard-Jones Potential und ermöglicht eine bessere gemeinsame Beschreibung von Dampf-

und Flüssigeigenschaften.

$$u(r) = \begin{cases} \frac{\epsilon}{1-6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \right] & \text{for } r > r_{max} \\ \infty & \text{for } r < r_{max} \end{cases}$$

Die drei anpassbaren Parameter sind der Energieparameter ϵ , der Abstand am Potentialminimum r_m sowie der dimensionslose Parameter α , der den Anstieg des repulsiven Teils variiert. Mit dem cutoff r_{max} wird das Potential zu kleinen Radien hin als hart repulsiv definiert, da das Potential für kleine Abstände einen unphysikalischen Verlauf annimmt. Das Modell nutzt die united-atom Beschreibung mit festen Bindungslängen sowie flexiblen Bindungs- und Torsionswinkeln. Ziel ist es, die Dampf- und Flüssigeigenschaften im Phasengleichgewicht sowie die kritischen Parameter bestmöglich zu beschreiben. Die CH_3 Parameter sind an die Eigenschaften von Ethan, die CH_2 Parameter an die von Propan und Hexan angepasst. Die Übertragbarkeit der Parameter wird an langkettigen Alkanen bis C_{78} sowie binären Mischungen validiert. Die Simulationen werden im großkanonischen Ensemble und die Auswertung der Ergebnisse mit Histogrammreskalierung durchgeführt.

Welches Potential analytische Fluidtheorien in Bezug auf die Vorhersage von Kraftfeldparametern und deren Verwendung in Molekularsimulationen haben, hat die Gruppe um G. Jackson am Imperial College gezeigt. Sie verwenden das SAFT- γ -Modell⁸¹⁻⁸³ um die Parameter für ein vergrößertes molekulares Modell zu bestimmen und somit das SAFT- γ coarse grained Mie Kraftfeld zu entwickeln. Dieser Ansatz wurde bereits erfolgreich für Kohlenstoffdioxid⁸⁴, einige Treibhausgase, ein Kühlmittel und Alkane⁸⁵ sowie aromatische Kohlenwasserstoffe⁸⁶ getestet. Die betrachteten Moleküle werden aus Atomgruppen aufgebaut. Dabei besteht zum Beispiel CO_2 aus einem Segment, n-Dekan aus drei identischen Segmenten (homonuklear), Benzol aus einem oder drei identischen Segmenten und Decyl-benzene (zusammengesetzt aus n-Dekan und Benzol) aus vier oder sechs Segmenten. Die Segmente innerhalb eines Moleküls sind tangential aneinandergelagert und in ihrer Bewegung bezüglich Bindungs- und Torsionswinkel nicht eingeschränkt. Die anpassbaren Parameter des SAFT- γ CG Mie Kraftfeldes sind der Durchmesserparameter σ , der Energieparameter ϵ , der attraktive und repulsive Exponent des Mie-Potentials sowie die Anzahl der Segmente pro Molekül. Die Parameter sind angepasst an die Vorhersage der Flüssigdichte und des Sättigungsdampfdruckes im Dampf-Flüssig Gleichgewicht. Die molekulardynamischen Simulationen werden im NVT und NpT Ensemble mit DL-POLY⁸⁷ ausgeführt. Mit den ermittelten Parametern lassen sich nicht nur die optimierten Größen darstellen, sondern auch zweite Ableitungen thermodynamischer Eigenschaften ermitteln, wie die isotherme Kompressibilität, Wärmekapazität und Schallgeschwindigkeit sowie die Verdampfungsenthalpie und überkritische Dichten.

2.3 Optimierungsmethoden für Kraftfeldparameter

Im diesem Kapitel werden verschiedene Methoden zur Optimierung von Kraftfeldparametern beschrieben. Mit zunehmender Rechenkapazität und gleichzeitig schnelleren Prozessoren wurden und werden auch die Optimierungsverfahren komplexer, die es zudem ermöglichen einen größeren Parameterraum zu untersuchen.

Für die Optimierung der Parameter des SAFT- γ CG Mie Kraftfeldes⁸⁴⁻⁸⁶ dient die SAFT-Mie^{28,88} Zustandsgleichung als Grundlage. Dieser liegt ein molekulares Modell sowie ein definiertes Potential zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen zu Grunde. Die SAFT-Mie Zustandsgleichung wird in Form von einzelnen Helmholtzenergiebeiträgen ausgedrückt. Lafitte et al.^{89,90} entwickelten diese Theorie für Molekülketten weiter, die mit einem Mie-Potential interagieren. Für die Optimierung der Kraftfeldparameter enthält die Zielfunktion die quadratische Abweichung der berechneten von den experimentellen Daten bezüglich der Flüssigdicke und des Sättigungsdampfdruckes im Phasengleichgewicht. Im Rahmen der Zustandsgleichung werden nun mit dem Levenberg-Marquardt⁹¹ Algorithmus die Parameter des Mie-Potentials so variiert, dass sie das Phasengleichgewicht möglichst genau abbilden. Die optimierten Parameter sind dabei der Durchmesser- und der Energieparameter sowie der repulsive und attraktive Exponent des Potentials und für größere Moleküle, die aus mehreren Segmenten bestehen, auch die Anzahl dieser Segmente. Die mit dieser Methode ermittelten Parameter können sowohl in der Zustandsgleichung als auch in den Molekularsimulationen verwendet werden. Für einige Stoffe werden Skalierungsfaktoren c_σ und c_ϵ notwendig, um die Ergebnisse der Molekularsimulation in der Zustandsgleichung nachstellen zu können^{85,86}.

Hülsmann et al.²⁷ entwickelten einen Optimierungsalgorithmus GROW (**g**radient-based **o**ptimization **w**orkflow) zur automatischen Entwicklung und Optimierung von Kraftfeldparametern. Die Methode basiert auf effizienten, gradientenbasierten, numerischen Algorithmen. Die Methode kann sowohl unterbestimmte als auch überbestimmte Optimierungsprobleme behandeln. Ziel der Methode ist es, die Kraftfeldparameter dahingehend zu optimieren, dass sie zuvor definierte physikalische Größen in Molekularsimulationen bestmöglich wiedergeben. In der Zielfunktion sind die relativen quadratischen Abweichungen der simulierten zu den experimentellen Daten enthalten. Zur Minimierung dieser Zielfunktion stehen im Programm verschiedene Methoden zur Auswahl, welche die partiellen Ableitungen der Zielfunktion bezüglich der Kraftfeldparameter bewerten. Da die Zielfunktion in der Regel nicht Null wird (überbestimmtes Optimierungsproblem, statistisches Rauschen der berechneten physikalischen Größen), muss vom Anwender selbst ein Stoppkriterium definiert werden. Das gesamte GROW-Toolkit umfasst die Parameteroptimierung, das Programm zur Molekularsimulation,

Input/Output Verarbeitung sowie Analyseskripte. Das Toolkit selbst ist vom Anwender leicht zu erweitern, sodass sich weitere numerische Methoden implementieren oder andere Simulationmethoden integrieren lassen.

Die Parameter des AUA-Kraftfeldes werden nach dem Prinzip des Maximum-Likelihood Kriterium⁹² optimiert¹⁹. Die Fehlerfunktion enthält die quadratischen Abweichungen der simulierten zu den experimentellen Werten gewichtet mit der Summe der quadrierten statistischen Unsicherheiten der simulierten und experimentellen Daten. Sie entspricht dem Maximum-Likelihood Kriterium⁹². Die Suche nach einem Satz optimierter Parameter erfolgt mit der Gauss-Legendre Methode⁹². Dabei werden zur Evaluation der partiellen Ableitungen (der Fehlerfunktion bezüglich der Kraftfeldparameter) die statistischen Fluktuationen thermodynamischer Größen (innere Energie, Druck, Dichte) aus der Simulation genutzt. Mit dieser Methode lassen sich in effizienter Weise zuverlässige Parameter ermitteln. Zudem lassen sich mit verschiedenen Sensitivitätstests die Relevanz und Unsicherheiten der ermittelten Parameter bestimmen¹⁹.

Bennett analysierte die Differenz der freien Energie zwischen zwei Zuständen und drückte diese mithilfe von Ensemblemittelwerten so aus, dass minimale statistische Varianz auf den Wert der freien Energie resultiert⁹³. Diese Beziehung ist als Bennett Acceptance Ratio (BAR) Methode bekannt. Das Multistate Bennett Acceptance Ratio (MBAR) Verfahren stellt eine Methode dar, mit der Simulationsdaten aus verschiedenen Zuständen miteinander kombiniert werden können^{94–96}. Der Begriff Zustand bezieht sich dabei auf die Variablen, die das statistische Ensemble kennzeichnen, für eine Molekularsimulation im Großkanonische Ensemble sind dies die Variablen: chemische Potentiale, Volumen und Temperatur. MBAR erlaubt dann die Umgewichtung der Simulationsergebnisse auf wiederum andere Zustände. Natürlich ist eine Umgewichtung nur möglich, wenn für den umgewichteten Zustand genügend repräsentative Mikrozustände aus allen Simulationsergebnissen (samples) vorliegen. Neben der Umgewichtung von Zustandsvariablen erlaubt MBAR jedoch auch die Umgewichtung von Kraftfeldparametern, sofern die Energie des Systems in lineare Anteile zerlegt werden kann. Für Mie-Potentiale und elektrostatische Wechselwirkungen aus Punktladungen ist das möglich. Messerly et al. zeigen die Anwendbarkeit von MBAR für die Optimierung von Kraftfeldparametern⁹⁷. Die Umgewichtung gelingt jedoch nur mit recht kleinen Variationen um die Parameterwerte, mit denen die Simulation ausgeführt wurde.

Van Westen et al.⁹⁸ nutzten (wie Jackson et al.) wiederum eine analytische Zustandsgleichung (PC-SAFT) zur Optimierung der Kraftfeldparameter. Dazu werden im ersten Schritt die Kraftfeldparameter in die Parameter der Zustandsgleichung (ZSG) überführt und mit Korrekturfaktoren so angeglichen, dass die ZSG die Ergebnisse der Molekularsimulation wiedergibt.

Im zweiten Schritt werden die Parameter so angepasst, dass mit der ZSG die experimentellen Ergebnisse wiedergegeben werden können. Unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren aus dem ersten Schritt werden die Parameter nun wieder zurück in die Kraftfeldparameter überführt. Mit diesem neuen Satz Parameter werden wieder Molekularsimulationen ausgeführt, deren Resultate die Experimente besser wiedergeben. Die Vorhersage der ZSG ist allerdings nicht exakt, sodass diese Methode eine iterative ist. Die Konvergenz ist aber recht schnell, sodass für eine vierdimensionale Optimierung (Lennard-Jones Parameter) drei bis fünf Iterationen genügen^{25,98}.

Diese Methode wird in dieser Arbeit, in leicht angepasster Form, verwendet und im weiteren nochmal genauer erläutert wird.

2.4 PC-SAFT Zustandsgleichung

Die **P**erturbed-**C**hain **S**tatistical **A**ssociating **F**luid **T**heory²⁹ (PC-SAFT) Zustandsgleichung basiert auf einer molekularen Modellvorstellung sowie der Anwendung der Prinzipien der statistischen Mechanik.

In Vorarbeiten zur Entwicklung des PC-SAFT Modells wurden nicht sphärische Moleküle als Kette aneinander gereihter, sphärischer Segmente modelliert, mit denen Form- und Größeneffekte berücksichtigt werden konnten. Mit dieser einfachen Modellvorstellung konnten sowohl einfache Komponenten als auch Polymere und deren Mischungen dargestellt werden. Chapman et al.^{99,100} entwickelten die SAFT Zustandsgleichung für Mischungen von Kettenmolekülen auf der Basis von Wertheims thermodynamischer Störungstheorie erster Ordnung^{101–104}. Im Laufe der Jahre entstanden viele Modifikationen der SAFT Zustandsgleichung, wie LJ-SAFT^{105–111} und VR-SAFT²⁸ sowie das SAFT-Modell von Huang und Radosz^{112,113}, die den von Chen und Kreglewski¹¹⁴ entwickelten Dispersionsterm in das SAFT-Modell einbanden.

Groß und Sadowski wendeten die Störungstheorie zweiter Ordnung von Barker und Henderson^{115,116} auf ein Harte-Ketten-Fluid als Referenzfluid an und leiteten daraus den Dispersionsterm für Kettenmoleküle ab. Diese Variante wird als PC-SAFT²⁹ Zustandsgleichung bezeichnet. Weitere Entwicklungen der PC-SAFT Zustandsgleichung gelten den Beiträgen zu den attraktiven Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen¹¹⁷ sowie den elektrostatischen Wechselwirkungen^{118–120}.

Zentrale Größe der PC-SAFT Zustandsgleichung ist die Helmholtz Energie A , dimensionslos

$\tilde{a} = A/(Nk_B T)$, die sich als Summe der einzelnen Beiträge darstellen lässt

$$A = A^{\text{id}} + A^{\text{hs}} + A^{\text{hc}} + A^{\text{disp}} + A^{\text{assoc}} + A^{\text{multipole}} . \quad (2.19)$$

Der ideale Gasanteil A^{id} berücksichtigt nur die kinetische Energie der Moleküle und beinhaltet keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Die Summe der übrigen Terme ergibt den residuellen Anteil der Helmholtzenergie, der sich zusammensetzt aus dem Harte-Kugel Anteil A^{hs} , dem Harte-Ketten Anteil A^{hc} , den attraktiven van-der-Waals Wechselwirkungen A^{disp} , den Wechselwirkungen auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen A^{assoc} sowie den Multipolwechselwirkungen $A^{\text{multipole}}$. Aus der residuellen Helmholtzenergie lassen sich Größen wie der Kompressibilitätsfaktor Z und der Druck p^{res} sowie das residuelle chemische Potential μ^{res}

$$\mu_k^{\text{res}}(T, v) = k_B T \left(\frac{\partial(\rho \tilde{a}^{\text{res}})}{\rho_k} \right)_{T, v, \rho_{j \neq k}} \quad (2.20)$$

bestimmen. Diese Abschätzung des chemischen Potentials dient in dieser Arbeit als Inputparameter für die Simulation im großkanonischen Ensemble.

Im molekularen Modell der PC-SAFT Zustandsgleichung wird ein (unpolares) Molekül der Komponente i aus sphärisch symmetrischen Segmenten aufgebaut, die charakterisiert sind durch den temperaturunabhängigen Segmentdurchmesser σ_i , den Energieparameter ϵ_i und den Anteil der Segmente m_i in einem Molekül, wobei m_i nicht ganzzahlig sein kann. Die Kreuzwechselwirkungen zwischen Segmenten der Komponenten i und j werden mit den Lorentz-Berthelot Kombinationsregeln^{121,122} bestimmt. Der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} kann angepasst werden um ein optimiertes Korrelationsergebnis zu erzielen. Die Segmente in diesem Modell werden durch Reinstoffparameter charakterisiert. Im Vergleich dazu werden in der Variante der Zustandsgleichung mit einer Gruppenbeitragsmethode Moleküle aus Segmenttypen zusammengesetzt, die einen individuellen Parametersatz haben. Bei der homogenen Gruppenbeitragsmethode werden diese zu Reinstoffparametern gemittelt, bei der heterogenen Gruppenbeitragsmethode gehen die Gruppenparameter und Informationen über die Molekülzusammensetzung direkt in die Zustandsgleichung ein¹²³.

Im Rahmen dieser Arbeit kommt die PC-SAFT Zustandsgleichung an zwei Stellen zum Einsatz. Sie dient zur Ermittlung der Startbedingungen für die Reinstoff- und Mischungssimulationen. Dabei werden für den Reinstoff das chemische Potential μ_i sowie die Temperatur T_i für verschiedene Gleichgewichtsbedingungen abgeschätzt. Diese Größen müssen bei der Simulation im großkanonischen Ensemble vorgegeben werden. Für die binäre Mischung werden die beiden chemischen Potentiale μ_1, μ_2 der zu simulierenden Komponenten bei einem mittleren

Druck p bei einer gewünschten Temperatur T abgeschätzt. Neben der Ermittlung der Startbedingungen wird PC-SAFT auch bei der Optimierung der Kraftfeldparameter eingesetzt. Hier werden die zu optimierenden Kraftfeldparameter $(\sigma_{ii}, \epsilon_{ii})$ in die Gruppenparameter der Zustandsgleichung (σ_i, ϵ_i) umgerechnet. Unter Verwendung von m_i werden diese Parameter dann variiert, sodass sie die experimentellen Ergebnisse möglichst gut abbilden. Am Ende werden die optimierten Parameter wieder in die Kraftfeldparameter umgerechnet, sodass sich mit diesen Kraftfeldparametern Ergebnisse simulieren lassen, die die Experimente besser wiedergeben.

2.5 Simulation verzweigter Alkane mit Monte Carlo

Der einfache, schrittweise Aufbau verzweigter Alkane mit dem sequentiellen configurational bias Schema aus Kap. 2.1.3 führt laut Vlucht et al.¹²⁴ und Siepmann² zu fehlerhaften Bindungswinkel- und Torsionswinkelverteilungen. Vlucht et al.¹²⁴ haben dies für sehr hohe Temperaturen am Beispiel von Isobutan mit $T = 1000$ K (vgl. $T^{\text{crit}} = 407,5$ K) gezeigt. Daraufhin wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt, um diesem Fehler entgegen zu wirken, mit dem Ziel, korrekte Bindungs- und Torsionswinkelverteilungen zu generieren sowie den modifizierten configurational bias Algorithmus möglichst effizient zu gestalten.

In dieser Arbeit werden einfach- und mehrfach verzweigte Alkane in einer abgewandelten Form der von Macedonia und Maginn⁶⁷ vorgeschlagenen Methode des branch-point-sampling simuliert. Diese Methode unterteilt Moleküle in einzelne Fragmente, die ausschließlich Bindungswinkel als interne Freiheitsgrade aufweisen und deren Konfigurationen in einer sogenannten Fragmentbibliothek abgelegt sind. Die Bindungswinkelverteilung dieser Fragmente entspricht dabei einer Boltzmannverteilung. Das wird dadurch erreicht, dass für jeden Fragmenttyp eine separate Monte Carlo Simulation mit Metropolis Algorithmus durchgeführt wird. Mit der Annahme konstanter Bindungslänge werden dabei die Atomgruppen eines Fragmentes auf einer Kugeloberfläche zufällig positioniert und die Summe der Bindungswinkelenergie bestimmt. Die zentrale Atomgruppe des Fragmentes bleibt dabei im Zentrum der gedachten Kugel. Die Akzeptanz einer neuen Konfiguration wird nach dem Metropolis Kriterium³⁵, auf Basis der Energiedifferenz zwischen alter und neuer Konfiguration, mit Gl. (2.12) bewertet. Die Mikroreversibilität ist dadurch gegeben, dass die Atomgruppen zufällig auf der Kugeloberfläche versetzt werden und damit die Wahrscheinlichkeit für das Erzeugen eines neuen Zustandes hin und zurück gleich ist.

Pro Fragmenttyp wird mehr als eine Fragmentbibliothek benötigt. Das resultiert aus der

Tatsache, dass die Phasengleichgewichtssimulationen im großkanonischen Ensemble bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Da die Temperatur das Boltzmanngewicht skaliert ergeben sich somit temperaturabhängige Boltzmannverteilungen der Fragmente.

In der eigentlichen Simulation, mit der Zielsetzung das Phasengleichgewicht zu ermitteln, wird speziell für den Verzweigungspunkt oder zum Aufbau des gesamten Moleküls¹²⁵ jeweils ein Fragment zufällig aus der Bibliothek gezogen. Die k Versuchskonfigurationen beim Molekülaufbau werden dabei proportional $p_k \sim \exp[-\beta u_k^{\text{intra}}]$ erstellt, wobei in u_k^{intra} nur Torsionswinkel berücksichtigt werden.

Die oben vorgestellte Methode von Macedonia und Maginn^{67,125} teilt die Freiheitsgrade des Moleküls in harte (Bindungswinkel) und weiche (Torsion und Lennard-Jones) Freiheitsgrade auf. Erstere werden in der Fragmentbibliothek genutzt, um Fragmente mit einer Boltzmannwinkelverteilung zu erzeugen, und letztere werden in der Simulation verwendet, um eine korrekte Torsionswinkelverteilung zu erzeugen sowie eine energetisch günstige Konfiguration auszuwählen.

In der Literatur existiert eine Reihe weiterer Methoden zur Darstellung verzweigter Alkane. Dijkstra¹²⁶ sampelt speziell den Verzweigungspunkt in einem Molekül mit einer zusätzlichen kleinen Monte Carlo Simulation. Dazu werden alle gebundenen Atomgruppen auf einer Kugeloberfläche positioniert und Versuchskonfigurationen proportional dem Boltzmannfaktor der internen Energien (Bindungs- und Torsionswinkel) erstellt. Aus diesen wird eine Konfiguration mit der Wahrscheinlichkeit proportional zur Energie der intermolekularen Wechselwirkungen aller gebundenen Atomgruppen gewählt. Martin und Siepmann² haben das „coupled-decoupled“ Schema entwickelt, dem die Entkopplung weicher und harter Freiheitsgrade beim Molekülaufbau zu Grunde liegt. Die Bindungswinkelenergie (harter Freiheitsgrad) ist dabei stark sensitiv gegenüber kleinen Änderungen der Atomposition und wird separat ausgewählt. Demgegenüber sind Torsionswinkelenergien sowie intermolekulare Energien innerhalb des Moleküls weniger sensitiv und werden im Akzeptanzkriterium gemeinsam ausgewählt. Speziell für zyklische Moleküle haben Shah und Maginn¹²⁵ eine Reihe weiterer Methoden untersucht, die eine effiziente Simulation der inneren Freiheitsgrade ermöglichen

2.6 Bestimmung des kritischen Punktes im Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

Der kritische Punkt eines Dampf-Flüssig Gleichgewichtes ist durch seine kritischen Zustandsgrößen, z.B. p^{crit} , ρ^{crit} und T^{crit} gekennzeichnet, wobei die Dichte eine stark fluktuierende Größe ist. Bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes finden Phasenübergänge statt. Phasenübergänge sind dadurch gekennzeichnet, dass die Ableitungen der thermodynamischen Potentiale (freie Enthalpie G , freie Energie A) Unstetigkeiten aufweisen. In der Natur lässt sich für unterschiedliche Materialien ein ähnliches kritisches Verhalten nachweisen, was zum Beispiel für (uniaxiale) Ferromagneten und Dampf-Flüssig Gleichgewichte von Reinstoffen und Mischungen gilt. Kennzeichnend ist hier, dass der Verlauf der Ordnungsparameter dieser Systeme (Magnetisierung, Dichte und Zusammensetzung) eine universelle exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur mit $\sim |T - T^{\text{crit}}|^\beta$ mit $\beta = 0,325$ aufweisen. Gleiches gilt für die Wärmekapazität aller Systeme $c_p \sim |T - T^{\text{crit}}|^{-\alpha}$ mit $\alpha = 0,11$ und für die Korrelationslänge $\xi \sim |T - T^{\text{crit}}|^\nu$ mit $\nu = 0,63$. Dabei werden β , α und ν als kritische Exponenten bezeichnet. Weisen Systeme nun ein ähnliches kritisches Verhalten auf und haben sie die gleichen kritischen Exponenten, so können diese Systeme einer Universalitätsklasse zugeordnet werden. In der Nähe des kritischen Punktes kann die Korrelationslänge ξ sehr groß werden und über die Boxlänge L (hier im kubischen Simulationsvolumen) hinausgehen. Eine Folge ist, dass Singularitäten und Diskontinuitäten, die das kritische Verhalten charakterisieren, verschoben werden oder ausschmieren. Solche „finite-size“ Effekte führen zu falschen Berechnungen der kritischen Parameter¹²⁷.

Die oben genannten Ordnungsparameter Magnetisierung, Dichte und Zusammensetzung weisen nicht nur einen ähnlichen Verlauf unterhalb der kritischen Temperatur auf, sondern besitzen am kritischen Punkt eine ähnliche Form der Häufigkeitsverteilung. Diese Universalität ist die Grundlage für die Anwendung der Ising-Analogie¹²⁸ zur Bestimmung des kritischen Punktes eines Dampf-Flüssig Gleichgewichtes.

Eine weitere Methode nutzt den Binderparameter¹²⁹, der eine Kennzahl für die Form der Ordnungsparameterverteilung ist und für Vertreter der Ising-Klasse einen universellen Wert am kritischen Punkt annimmt. Wird der Binderparameter über dem Druck, der Dichte oder der Zusammensetzung für verschiedene Simulationsvolumina aufgetragen, ergibt der gemeinsame Schnittpunkt der Kurven den kritischen Wert der gesuchten Größe.

Beide Methoden berechnen die kritischen Werte nur für finite Simulationsvolumina. Durch Anwendung der kritischen Skalierungsgesetze und der Auftragung der finiten kritischen Grö-

Ben über dem jeweiligen Simulationsvolumen lassen sich die kritischen Größen jedoch weiter zum unendlichen Volumen extrapolieren.

2.6.1 Anpassung an die Ising-Operator-Verteilung

Das Ising-Modell dient zur Beschreibung von Phasenübergängen in Ferromagneten. Für das dreidimensionale Modell gibt es keine analytische Lösung aber sehr gute Näherungsmethoden, wie die Molekularfeldnäherung (oder Landau-Theorie), Monte Carlo Simulationen, Reihenentwicklungen oder andere numerische Lösungsverfahren.

Die Molekularfeldtheorie ist eine Näherung, die Systeme von miteinander wechselwirkenden Teilchen als Systeme freier Teilchen in einem externen Feld betrachtet. Die charakteristischen Verteilungen von Ordnungsoperator und Energieoperator sind für das Ising-Modell beide symmetrisch, wobei die erste bimodal und die letzte gaußähnlich ist. Dabei ist die Magnetisierung der Ordnungs- und die Energiedichte der Energieoperator.

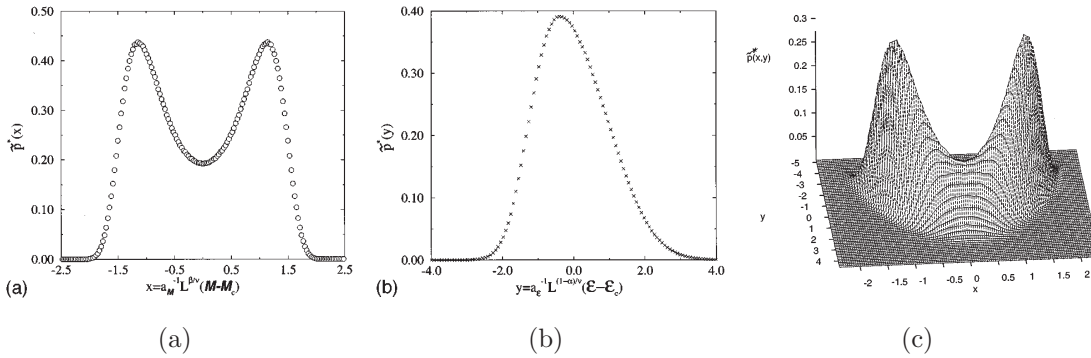


Abbildung 2.1: Ising Modell: (a) Ordnungparameterverteilung $\tilde{p}^*(x)$, (b) Energieparameterverteilung $\tilde{p}^*(y)$, (c) verknüpfte Verteilung aus Ordnungs- und Energieparameter $\tilde{p}^*(x, y)$ (Abbildung entnommen aus¹²⁸)

In Abb. 2.1 sind die drei charakteristischen Verteilungen für das 3D-Ising Modell dargestellt, die mit Monte Carlo Simulationen auf einem periodischen Gitter ermittelt wurden¹²⁸. Simuliert wurde die verknüpfte Verteilung von Magnetisierung und Energiedichte $\tilde{p}^*(x, y)$ in Abb.2.1 (c). Daraus wird die Ordnungsoperator-Verteilung $\tilde{p}^*(x) = \int \tilde{p}^*(x, y) dy$ und die Energieoperator-Verteilung $\tilde{p}^*(y) = \int \tilde{p}^*(x, y) dx$ ermittelt. Da für das 3D-Ising Modell noch keine analytische Lösung existiert, sind die Verteilungen mit Monte Carlo Simulationen ermittelt. Die Operatoren \mathcal{M} und \mathcal{E} sind für die Auftragung skaliert und an das limitierte Volumen der Simulation angepasst. Die Skalierungsvariablen sind $x = \alpha_M^{-1} L^{\beta/\nu} (\mathcal{M} - \mathcal{M}_c)$

und $y = \alpha_{\mathcal{E}}^{-1} L^{(1-\alpha)/\nu} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_c)$ mit der Magnetisierung als Ordnungsoperator $\mathcal{M} \rightarrow M$ und der Energiedichte als Energieoperator $\mathcal{E} \rightarrow u$. Die Faktoren $\alpha_{\mathcal{M}}$ und $\alpha_{\mathcal{E}}$ sind nicht universell und so gewählt, dass die Varianz der Verteilungen eins ist. Die $\tilde{p}^*(x)$ Verteilung ist bimodal und symmetrisch und zeigt große Fluktuationen, die $\tilde{p}^*(y)$ Verteilung hingegen ist nicht mehr symmetrisch, verläuft gaußähnlich und weist deutlich geringere Fluktuationen auf.

Diese Verteilungen bilden die Grundlage der Ising-Methode zur Bestimmung des kritischen Punktes im Phasengleichgewicht. Weil das Verhalten von Dampf-Flüssig Gleichgewichten am kritischen Punkt dem von Ferromagneten bei der Curietemperatur gleicht, lässt sich deren kritischer Punkt bestimmen, indem die charakteristischen Verteilungen mit denen des Ferromagneten in Übereinstimmung gebracht werden.

2.6.2 Der Binderparameter

Eine alternative Methode zur Lokalisierung des kritischen Punktes nutzt den Binder-Parameter¹²⁹, der Momentenverhältnisse von Verteilungen von geeigneten Ordnungsparametern ermittelt. Der Binder Parameter U_L wird, zum Beispiel für das Ising Modell¹³⁰, für alle Gleichgewichtszustände eines Systems ermittelt als

$$U_L = 1 - \frac{\langle \mathcal{M}^4 \rangle}{3 \langle \mathcal{M}^2 \rangle^2} = \tilde{U}(L/\xi) \quad (2.21)$$

mit \mathcal{M} als Magnetisierung, deren Verteilung bimodal und symmetrisch ist. Da am kritischen Punkt die Korrelationslänge divergiert $\xi(T \rightarrow T_c) \rightarrow \infty$ wird U_L zu $\tilde{U}(0)$ und damit unabhängig vom Simulationsvolumen und nimmt einen konstanten Werte an. Werden U_L -Kurven über der Temperatur für verschiedene, ausreichend große Simulationsvolumina aufgetragen, so schneiden sich diese Kurven im Werte $U(0)$. Dabei muss die Boxlänge L so groß sein, dass die Skalierung an die finite Systemgröße vernachlässigt werden kann¹³⁰.

Allgemein lässt sich U_L ermitteln als

$$U_L = \frac{\langle \mathcal{X}^4 \rangle}{\langle \mathcal{X}^2 \rangle^2} \quad (2.22)$$

mit $\mathcal{X} = \phi - \langle \phi \rangle$ und ϕ als Ordnungsparameter (hier vereinfacht als Dichte oder Zusammensetzung). \mathcal{X} ist definiert als zentrales Moment wobei \mathcal{X}^2 die Varianz und \mathcal{X}^4 die Wölbung der Verteilung des Ordnungsparameters angibt. Der Binder-Parameter ist damit eine dimensionslose Kennzahl für die Form einer Verteilung und strebt für die bimodale Verteilung im Phasengleichgewicht mit zwei koexistierenden Phasen gegen eins und für ein überkritisches

Fluid mit einer gaußähnlichen Verteilung mit nur einer Phase gegen drei. Für die Ising-Klasse wird ein universeller Werte am kritischen Punkt mit $U_L^{\text{Ising}} = 1,6035$ angegeben¹³¹.

Die beiden vorgestellten Methoden (Ising-Anpassung und Binder-Methode), die jeweils die finiten kritischen Parameter ermitteln und diese mit den Skalierungsgesetzen zu ihren infiniten Werten extrapolieren, haben sich beide als valide und gleichwertig herausgestellt. Der Simulationsaufwand ist bei beiden vergleichbar, da jeweils Simulationen bei unterschiedlichen Volumina erforderlich sind. Im Aufwand für die Auswertung lassen sich kleinere Unterschiede erkennen. Bei beiden Methoden werden zunächst mit Histogrammreskalierung die Eigenschaften im Dampf-Flüssig Gleichgewicht ermittelt. Die Binder-Methode berechnet dabei gleichzeitig den Binder-Parameter U_L , der dann über der gesuchten Größe aufgetragen wird, um den Schnittpunkt mit $U_L^{\text{Ising}} = 1,6035$ zu ermitteln. Die Ising-Anpassung erfordert nach der Histogrammreskalierung eine weitere Regression um die $P(N)$ -Verteilung an die Ising-Verteilung anzupassen. Dafür ist während der Simulation das Speichern der Energiedichte-Verteilung notwendig.

3 Simulationsmethoden

In dieser Arbeit wird eine Zustandsgleichung dafür verwendet die Molekularsimulationen im großkanonischen Ensemble zu leiten. Damit, und durch das gezielte Zusammenspiel effizienter Simulationsmethoden, lässt sich als Resultat nur einer Simulation das gesamte Phasengleichgewicht (in einem definierten Temperaturbereich) eines Reinstoffes oder einer binären Mischung darstellen. Simulationen im großkanonischen Ensemble liefern Phasengleichgewichtseigenschaften mit kleinen, statistischen Fehlern. Mit Hilfe der neuen Methode können mit der Zustandsgleichung die Rahmenbedingungen (chemisches Potential, Temperatur und Teilchenzahlintervall) der Simulation so definiert werden, dass sie in ihrem Verlauf dem Phasengleichgewicht folgen. Die Histogramme, die sich aus den einzelnen Simulationen ergeben, werden dann so verknüpft, dass sich damit das Phasengleichgewicht bis hin zum kritischen Punkt darstellen lässt (Hemmen, Panagiotopoulos, Groß 2015²⁶).

In diesem Kapitel wird die Methode zur Simulation von Dampf-Flüssig Gleichgewichten mit der Monte Carlo Technik sowohl von Reinstoffen als auch von binären Mischungen beschrieben. Weiterhin wird die Simulation von Transporteigenschaften und die Vorhersagbarkeit von dynamischen Größen untersucht, sowie der Optimierungsalgorithmus für die Optimierung der Kraftfeldparameter vorgestellt.

Die Monte Carlo Simulation erfolgt im großkanonischen Ensemble kombiniert mit der Transition-Matrix Methode, die Übergangswahrscheinlichkeiten protokolliert. Mit dieser Methode besteht die Möglichkeit Einsetz- und Löschvorgänge von Molekülen bevorzugt zu simulieren um sich damit gezielt durch einen Teilchenraum zu bewegen. Damit wird es möglich mit einem chemischen Potential, das nicht exakt dem Gleichgewichtswert entsprechen muss, ein Dampf-Flüssig Gleichgewicht sowohl von Reinstoffen als auch von binären Mischungen effizient zu simulieren.

Unterstützt wird dies durch die PC-SAFT Zustandsgleichung. Diese liefert erstmals die Temperaturen und die dazugehörigen, abgeschätzten chemischen Potentiale der Zustandspunkte im Gleichgewicht als Inputparameter für die Simulation. Um nun das Phasengleichgewicht erfolgreich zu simulieren werden mehrere Simulationsvolumina betrachtet. In diesen werden

verschiedene Molekülzahlen simuliert, sodass am Ende die Dampf-Flüssig-Gleichgewichtskurve nachvollzogen werden kann. Durch geschicktes Verknüpfen der resultierenden Histogramme und anschließende Histogrammreskalierung lassen sich in der Auswertung die Phasengleichgewichtseigenschaften für einen weiten Temperaturbereich (Reinstoffe) und Druckbereich (Mischung) bestimmen.

Die Ermittlung des kritischen Punktes wird anhand zweier Verfahren untersucht, zum einen durch Anpassung an das 3D-Ising Modell und zum anderen mit dem Binderparameter.

Transporteigenschaften, wie die dynamische Viskosität und der Selbstdiffusionskoeffizient, werden in molekulardynamischen Simulationen ermittelt. Hier müssen zunächst das molekulare Modell sowie das Kraftfeld implementiert werden um auch die Vorhersagbarkeit dynamischer Größen bewerten zu können.

Am Ende des Kapitels wird der Optimierungsalgorithmus der Kraftfeldparameter erläutert, der sowohl die Parameteranpassung im Rahmen der PC-SAFT Zustandsgleichung als auch die Ermittlung der Simulationsergebnisse für die iterierten Parameter umfasst. Der Optimierungsalgorithmus⁹⁸ wird dabei so abgewandelt, dass die Abweichung der Zustandsgleichung vom Experiment keinen Einfluss auf die optimierten Parameter hat²⁵.

3.1 Dampf-Flüssig Gleichgewicht von Reinstoffen

In diesem Kapitel wird die neue Methode zur Simulation und Auswertung von Dampf-Flüssig Gleichgewichten von Reinstoffen beschrieben. Zu Beginn werden dazu die Simulationsbedingungen (Temperatur T , chemisches Potential μ und Molekülzahlbereich N) mit der PC-SAFT Zustandsgleichung abgeschätzt, um dann das Phasengleichgewicht mit der Transition-Matrix Methode im großkanonischen Ensemble effizient zu simulieren. Die resultierenden Histogramme werden im Postprocessing Schritt zusammengefügt, um mit der Histogrammreskalierung die Phasengleichgewichtseigenschaften zu ermitteln. Der kritische Punkt wird durch die Anpassung der Teilchenverteilung an das 3D-Ising-Modell bestimmt.

3.1.1 Abschätzung mit PC-SAFT

Aufgabe der PC-SAFT Zustandsgleichung ist die Abschätzung der Simulationsbedingungen für die Monte Carlo Simulation im großkanonischen Ensemble. Diese Methode wird in der Veröffentlichung von Hemmen, Panagiotopoulos und Groß 2015 vorgestellt²⁶. Die analytische Zustandsgleichung liefert die Größen chemisches Potential μ (Exzessanteil) und Temperatur T

im Phasengleichgewicht sowie die entsprechende Dichte N/V (für Dampf- und Flüssigphase) in diesem Zustandspunkt. Diese Definition der Gleichgewichtsbedingungen ist in der Regel mühsam, da das chemische Potential, das für eine Temperatur zum Phasengleichgewicht führt, a priori nicht bekannt ist. Mit PC-SAFT lassen sich jedoch $\{\mu, T\}$ -Paare bestimmen²⁹, mit denen sich ein Phasengleichgewicht nachbilden lässt.

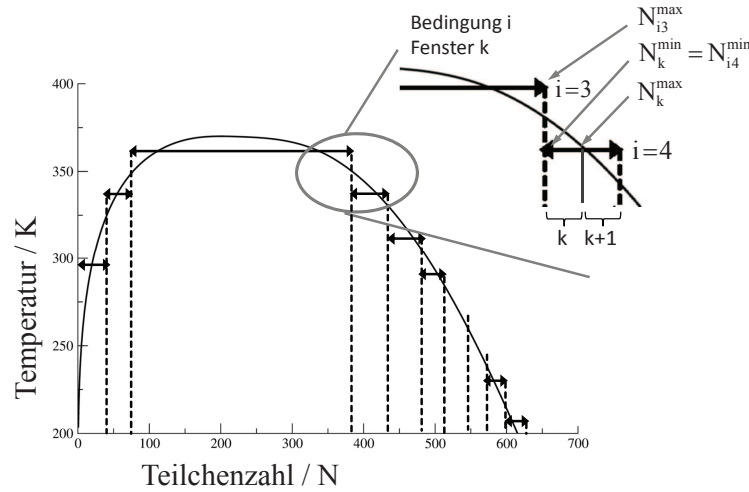


Abbildung 3.1: Startbedingungen für eine Monte Carlo Simulation eines Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes im großkanonischen Ensemble. Die Doppelpfeile repräsentieren Zustandsbereiche, denen einzelne Simulationsbedingungen (T, μ) zugeordnet sind.

Mit dem PC-SAFT Modell geht man bei der Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen für die Simulation wie folgt vor²⁶. Zuerst wird die kritische Temperatur $T_{\text{est}}^{\text{crit}}$ der interessierenden Komponente abgeschätzt, um anhand dieser zehn unterkritische Temperaturen zu bestimmen, die den Verlauf einer Gleichgewichtskurve in der $T - \rho$ -Auftragung abbilden. Die minimale Temperatur beträgt dabei $0,55 \cdot T_{\text{est}}^{\text{crit}}$. Die zehn unterkritischen Zustandspunkte i sind in Abb.3.1 durch Doppelpfeile gekennzeichnet und charakterisieren ein Paar der Variablen $\{\mu_i, T_i\}$ sowie einen Bereich der Molekülzahlen zu gegebenem Simulationsvolumen V_i . In jeder Bedingung wird das Molekülzahlintervall $[N_i^{\text{min}}, \dots, N_i^{\text{max}}]$, das in der Simulation betrachtet wird, nach links und rechts begrenzt, sodass in den Bedingungen $i = [1, 2]$ die Dampfphase und in den Bedingungen $i = [4, \dots, 10]$ die Flüssigphase simuliert wird. Die Bedingung $i = 3$ überbrückt die kritische Region. In zwei aufeinander folgenden Bedingungen i und $i + 1$ wird die angrenzende Molekülzahl jeweils in beiden Bedingungen simuliert und es gilt $N_i^{\text{max}} = N_{i+1}^{\text{min}}$. Diese Überlappung der Molekülzahlen macht in der Auswertung eine Verknüpfung der Histogramme möglich. Die Molekülzahlintervalle $[N_i^{\text{min}}, \dots, N_i^{\text{max}}]$ der einzelnen Bedingungen (und Simulationsvolumina) werden weiterhin in Fenster ΔN_k der Breite 5 und

10 unterteilt mit k als Fensterindex.

Vorteil dieser Unterteilung ist, dass die Simulationsbedingungen, wie die maximale translatorische Verschiebung oder die Anzahl an configurational bias Schritten, für kleine Molekülzahlintervalle (Fenster) definiert werden können. In der Simulation selber können alle Fenster k einer Bedingung i und alle zehn Bedingungen gleichzeitig gestartet werden, da die Simulationen alle unabhängig voneinander laufen. Mit einer sinnvollen Definition der Fensterintervalle ΔN_k führt dies zu einer überschaubaren kurzen Simulationszeit.

3.1.2 Simulation im großkanonischen Ensemble

Die Monte Carlo Simulationen werden im großkanonischen Ensemble (GCMC) durchgeführt, für das der Exzessanteil des chemischen Potentials μ , das Simulationsvolumen V und die Temperatur T vorgegeben sind. Die Molekülzahl N sowie die Energie E des Systems sind dabei fluktuierende Größen²⁶.

Bei der Simulation eines Dampf-Flüssig Gleichgewichtes muss sich das System zwischen niedrigen und hohen Molekülzahlen, die der Dampf- und Flüssigphase entsprechen, bewegen. Da der Zustand mit mittleren Molekülzahlen keiner der beiden Phasen entspricht und damit sehr unwahrscheinlich ist, muss das System gezwungen werden diesen Zustand zu durchlaufen. Dies geschieht durch einen energetischen Anreiz (Bias), der es ermöglicht die Energiebarriere zwischen Dampf- und Flüssig Phase zu überwinden. Der energetische Anreiz wird in dieser Arbeit²⁶ auf der Basis von Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelt, die mit der Transition-Matrix Methode aufgezeichnet werden.

Die *Übergangswahrscheinlichkeit* kennzeichnet dabei den unbeeinflussten Übergang zwischen zwei aufeinander folgenden Systemzuständen (also vor und nach einem Monte Carlo Schritt). Aus ihr lässt sich ebenfalls die unbeeinflusste Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N)$ errechnen. Diese wird verwendet, um aus den aufgezeichneten Histogrammen $H_i^{\text{bias}}(N, E)$ den Anreiz zu entfernen, um so, nach Beendigung der Simulation, mit der Methode der Histogrammreskalierung die Zustandspunkte im Phasengleichgewicht zu ermitteln.

Für jede *Bedingung* $i = [1, \dots, 10]$ und jedes *Fenster* k (siehe Abb. 3.1) laufen die Simulationen unabhängig voneinander und können somit zeitgleich gestartet werden. Um ähnliche Simulationszeiten zu erzielen, wird die Fensterbreite ΔN_k für hohe Dichten auf 5 und niedrige Dichten auf 10 festgelegt. Monte Carlo Schritte, die Moleküle herauslöschen oder hinzufügen, und damit das definierte Molekülzahlintervall überschreiten würden, werden abgelehnt und zählen nicht in die Statistik. Virnau et al.¹³² haben gezeigt, dass der statistische Fehler der

kombinierten Wahrscheinlichkeitsverteilung unabhängig von der Fensterbreite ist.

Die *Transition-Matrix Methode*¹³³ ermöglicht die Berechnung einer Anreiz-Funktion, die ein einheitliches Sampling entlang der N -Koordinate und damit der Dampf- und der Flüssigphase sicherstellt (siehe Abb. 3.1). Damit wird eine gleichmäßigere und exaktere Simulation des gewählten Molekülzahlbereiches erreicht. Dabei sind die Einträge in der Transition-Matrix entkoppelt von der Akzeptanzwahrscheinlichkeit der Markov-Kette und können, unabhängig davon ob in der Simulation ein Anreiz-Potential genutzt wird oder nicht, verwendet werden. Die Verwendung des Transition-Matrix Schemas in einer GCMC Simulation wird von Errington ausführlich beschrieben und analysiert¹³⁴. Im Laufe der Simulation werden in einer Sammelmatrix die Wahrscheinlichkeiten für den versuchten Übergang zwischen zwei Zuständen aufsummiert. Ein Zustand ist beschrieben durch die Molekülzahl N , die im Übergang zu- oder abnehmen kann oder konstant bleibt. Dabei kann sich die Molekülzahl maximal um eins ändern. Die Sammelmatrix hat die Einträge $C_{N \rightarrow N+1}$, $C_{N \rightarrow N}$, und $C_{N \rightarrow N-1}$, die nach jedem Monte Carlo Schritt aktualisiert werden. Für das versuchte Hinzufügen eines Moleküles werden zum Beispiel zwei Einträge der Matrix inkrementiert

$$C_{N \rightarrow N+1} \doteq C_{N \rightarrow N+1} + \pi_{N \rightarrow N+1}^{\text{accept}} \quad (3.1)$$

$$C_{N \rightarrow N} \doteq C_{N \rightarrow N} + (1 - \pi_{N \rightarrow N+1}^{\text{accept}}) \quad (3.2)$$

wobei $\pi_{N \rightarrow N+1}^{\text{accept}}$ die Wahrscheinlichkeit des Systems (ohne Anreiz) für den Übergang von N nach $N + 1$ ist. Der Punkt über dem Gleichheitszeichen deutet an, dass es sich hier um eine algorithmische Gleichung zur Aktualisierung einer Größe handelt und nicht um eine strikte mathematische Formulierung. Die Einträge in der Matrix werden nach jedem Monte Carlo Schritt aktualisiert, unabhängig davon ob der Schritt akzeptiert wird oder nicht. Für das Herausnehmen eines Moleküles gelten die Gl.(3.1) und (3.2) wobei das Plus- durch ein Minuszeichen in den Indices ersetzt wird. Für die Monte Carlo Schritte, die die thermische Fluktuation simulieren, wird nur ein Element der Matrix inkrementiert

$$C_{N \rightarrow N} \doteq C_{N \rightarrow N} + 1 . \quad (3.3)$$

Die unbeeinflusste Akzeptanzwahrscheinlichkeit für das Einfügen und Herausnehmen eines

Moleküles ergibt sich zu

$$\pi_{N \rightarrow N+1}^{\text{accept}} = \min \left[1, \frac{V}{N+1} \exp(-\beta \Delta E + \beta \mu) \right] \quad (3.4)$$

$$\pi_{N \rightarrow N-1}^{\text{accept}} = \min \left[1, \frac{N}{V} \exp(-\beta \Delta E - \beta \mu) \right] \quad (3.5)$$

mit $\beta = (k_B T)^{-1}$ als inverse Temperatur skaliert mit der Boltzmann-Konstante k_B und μ als Exzessanteil des chemischen Potentials ohne die deBroglie Wellenlänge $\mu = \mu^{\text{tot}} - \beta^{-1} \ln(\Lambda^3)$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen N und $N + \delta$ lässt sich aus den Elementen der Sammelmatrix berechnen zu

$$P_{N \rightarrow N+\delta} = \frac{C_{N \rightarrow N+\delta}}{C_{N \rightarrow N+1} + C_{N \rightarrow N} + C_{N \rightarrow N-1}} \quad (3.6)$$

wobei $\delta \in \{+1, 0, -1\}$ die Änderung der Molekülzahl N im System angibt. Mit dem detailed balance Ansatz lassen sich die Übergangs- und Auftrittswahrscheinlichkeiten zweier benachbarter Zustände (N und $N + 1$) wie folgt in Beziehung setzen

$$P(N+1) = P(N) \frac{P_{N \rightarrow N+1}}{P_{N+1 \rightarrow N}}. \quad (3.7)$$

Mit Gl.(3.7) wird sukzessive die Wahrscheinlichkeit $P(N)$ für den gesamten Molekülbereich eines Fensters k ermittelt. Dabei wird $P(N = N_k^{\text{min}}) = 1$ gesetzt, was zu einer nicht normierten Wahrscheinlichkeit führt.

Aus der Wahrscheinlichkeit $P(N)$ lässt sich das *Anreiz-Potential* $w(N)$ mit

$$w(N) = -\ln P(N) \quad (3.8)$$

ermitteln. Das sich ergebende Anreiz-Potential $w(N)$ wird in der Akzeptanzwahrscheinlichkeit berücksichtigt und ermöglicht somit ein einheitliches Sampling entlang der gesamten N -Koordinate^{134–136}. Die manipulierte Akzeptanzwahrscheinlichkeit ergibt sich für die Monte Carlo Schritte Hinzufügen und Herausnehmen eines Moleküles zu

$$\pi_{N \rightarrow N+1}^{\text{accept, bias}} = \min \left[1, \frac{V}{N+1} \exp(-\beta \Delta E + \beta \mu + \Delta w) \right] \quad (3.9)$$

$$\pi_{N \rightarrow N-1}^{\text{accept, bias}} = \min \left[1, \frac{N}{V} \exp(-\beta \Delta E - \beta \mu + \Delta w) \right]. \quad (3.10)$$

Der Δ -Operator kennzeichnet die Differenz zwischen Versuchszustand und aktuellem Zustand

des Systems.

Für alle Bedingungen $i = [1, \dots, 10]$ werden *Histogramme* der Form $H_i^{\text{bias}}(N, E(N))$, kurz $H_i^{\text{bias}}(N, E)$, gesammelt. Diese Histogramme geben die Häufigkeit an, wie oft ein System im Zustand mit N Molekülen und der Systemenergie $E(N)$ (Gesamtenergie des Systems) auftritt. Die Histogramme $H_k^{\text{bias}}(N, E)$ aller Fenster k werden gesammelt, indem die Gesamtenergie in Energietöpfe der Breite ΔE aufgeteilt wird. Die minimal und maximal auftretende Systemenergie wird während der Equilibrierung für das gesamte Fenster ermittelt. In der Produktionsphase der GCMC-Simulation werden die Histogramme nach jedem Monte Carlo Schritt aktualisiert. Hierbei wird für den Zustand $\{N, E\}$ die Häufigkeit für den Energietopf, in den E gerade fällt, um eins erhöht. Für eine Summation der Häufigkeit über alle Energietöpfe einer Molekülzahl N nutzen wir die Kurznotation $\sum_E H_i^{\text{bias}}(N, E)$.

Die Histogramme $H_i^{\text{bias}}(N, E)$ werden am Ende der Simulation mit der *Wahrscheinlichkeitsverteilung* $P(N)$ verrechnet, um den Anreiz zu entfernen. $P(N)$ in Gl. (3.7) errechnet sich während der Simulation aus den aufsummierten Übergangswahrscheinlichkeiten und ergibt damit eine korrekte und unbeeinflusste Verteilung entlang der N -Koordinate. Im Postprocessing werden benachbarte Histogramme $H_i(N, E)$ und $H_{i+1}(N, E)$ am Überlappungspunkt $N_{i+1}^{\min} = N_i^{\max}$ verknüpft, der dank des Anreiz-Potentials in beiden Bedingungen i und $i + 1$ hinreichend oft simuliert wird.

3.1.3 Postprocessing

Die Aufgabe des Postprocessing ist die sinnvolle Verknüpfung aller Histogramme, die in den einzelnen Simulationen der Fenster gespeichert werden²⁶. Zu Beginn werden die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P_i(N)$ und die Histogramme $H_i^{\text{bias}}(N, E)$ für alle Fenster k innerhalb einer $\{\mu_i, T_i\}$ -Bedingung verknüpft. Anschließend wird die Energiedichte-Verteilung mit der Teilchen-Verteilung zu $H_i(N, E)$ skaliert, um den Anreiz zu entfernen. Im letzten Schritt werden alle Histogramme $H_i(N, E)$ zu einer Gesamtverteilung zusammengefasst, aus der die Phasengleichgewichtseigenschaften ermittelt werden können.

Zu Beginn des ersten Schrittes werden die Teilchendichte-Verteilungen $P_k(N)$ aller Fenster k innerhalb einer Bedingung i verknüpft. Dabei bleibt die erste Verteilung $k = 1$ jeder Bedingung i unverändert und alle folgenden Verteilungen werden mit dem Verhältnis, das sich am Überlappungspunkt $N^{ov} = N_{k+1}^{\min} = N_k^{\max}$ zweier aufeinander folgender Histogramme k und

$k + 1$ ergibt, skaliert

$$P_{k+1}(N) \doteq \frac{P_k(N^{ov})}{P_{k+1}(N^{ov})} P_{k+1}(N) \quad \text{mit } [k, k+1] \in i. \quad (3.11)$$

Zur Erinnerung, in zwei aufeinander folgenden Fenstern k und $k + 1$ und Bedingungen i und $i + 1$ werden die angrenzenden Molekülzahlen N^{ov} jeweils in beiden Fenstern und Bedingungen simuliert. Die resultierende Verteilung $P_i(N)$ einer Bedingung wird am Ende (für jede Bedingung i einzeln) normiert. Anschließend werden die Energiedichte-Verteilungen $H_k^{\text{bias}}(N, E)$ einer $\{\mu_i, T_i\}$ -Bedingung einfach aneinandergehängt und die aufgetretenen Häufigkeiten an der Stelle N^{ov} aufsummiert. Die resultierenden Histogramme $H_i^{\text{bias}}(N, E)$ werden normiert und mit $P_i(N)$ skaliert um den Anreiz zu entfernen

$$H_i(E, N) = \frac{H_i^{\text{bias}}(E, N)}{\sum_E H_i^{\text{bias}}(E, N)} P_i(N). \quad (3.12)$$

Im letzten Schritt werden die Histogramme $H_i(N, E)$ aller Bedingungen zu einer kontinuierlichen Verteilung zusammengefasst. Grundlage für das Zusammenfügen von Verteilungen ist die Histogrammreskalierung. Die multiple-histogram Methode von Ferrenberg und Swendsen¹³⁷ und Panagiotopoulos et al.¹³⁸ basiert auf dem iterativen Zusammenfügen von Histogrammen verschiedener Bedingungen, sodass die vorausgesagte Verteilung möglichst nah an den beobachteten Werten liegt. Mit der hier beschriebenen Simulationmethode ergibt sich eine Überlappung der Verteilung nicht für mehrere Molekülzahlen, sondern nur für eine Molekülzahl N^{ov} . Die Anwendung des Anreiz-Potentials stellt sicher, dass die überlappende Molekülzahl N^{ov} ausreichend gesampelt wird. Somit ist eine von Ferrenberg und Swendsen¹³⁷ vorgeschlagene Gewichtung an dieser Stelle nicht notwendig.

Für die Diskussion der Histogrammreskalierung wird die Notation von $H_i(N, E)$ auf $H_i(N, E; \beta_i, \mu_i)$ erweitert. Die grundlegende Formulierung für die Reskalierung ist

$$H_i(N, E; \beta, \mu) = H_i(N, E; \beta_i, \mu_i) C \exp(-(\beta - \beta_i)E + N(\beta\mu - \beta_i\mu_i)) \quad (3.13)$$

mit $C = \Xi(\mu_i, V, \beta_i)/\Xi(\mu, V, \beta)$ als Verhältnis der Zustandssummen. Die Histogramme benachbarter Bedingungen i und $i + 1$ werden nun verknüpft unter der Annahme, dass die Häufigkeiten für eine mittlere inverse Temperatur $\bar{\beta} = (\beta_i + \beta_{i+1})/2$ und ein mittleres chemisches Potential $\bar{\beta}\mu = (\beta_i\mu_i + \beta_{i+1}\mu_{i+1})/2$ gleich sind. Es gilt

$$H_{i+1} \doteq H_{i+1} \frac{\sum_E H_i \exp(-(\bar{\beta} - \beta_i)E + N^{ov}(\bar{\beta}\mu - \beta_i\mu_i))}{\sum_E H_{i+1} \exp(-(\bar{\beta} - \beta_{i+1})E + N^{ov}(\bar{\beta}\mu - \beta_{i+1}\mu_{i+1}))} \quad (3.14)$$

mit $H_i = H_i(N^{ov}, E; \beta_i, \mu_i)$ und $H_{i+1} = H_{i+1}(N^{ov}, E; \beta_{i+1}, \mu_{i+1})$ den beiden Verteilungen für die überlappende Molekülzahl N^{ov} .

Gl.(3.14) angewandt auf alle Bedingungen i ergibt die (nicht normierte) Energiedichte-Verteilung $H(N, E; \beta, \mu)$.

3.1.4 Phasengleichgewicht mit Histogrammreskalierung

Die Methode der Histogrammreskalierung wird nun angewandt um die Zustandsgrößen im Dampf-Flüssig Gleichgewicht zu ermitteln²⁶.

$$P(N; T, \mu) = \frac{\sum_E H(N, E; \beta_j, \mu_j) \exp(-(\beta - \beta_j)E + N(\beta\mu - \beta_j\mu_j))}{\sum_N \sum_E H(N, E; \beta_j, \mu_j) \exp(-(\beta - \beta_j)E + N(\beta\mu - \beta_j\mu_j))} \quad (3.15)$$

Die Summation über alle Energietöpfe einer Molekülzahl als $\sum_E H(N, E; \beta, \mu)$ mit anschließender Normierung ergibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N; T, \mu)$ für ein System mit N Molekülen mit deren Kenntnis sich die statischen thermodynamischen Zustandsgrößen ermitteln lassen. Dabei ist j ein generischer Index, der angibt in welcher Bedingung i die betrachtete Molekülzahl N gerade liegt. Für die Berechnung des Phasengleichgewichtes wird die Temperatur T vorgegeben und das koexistierende chemische Potential $\mu^{\text{coex}}(T)$ unter der Bedingung ermittelt, dass in den koexistierenden Dampf- und Flüssigphasen Druckgleichheit herrscht. Im Phasengleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N; T, \mu^{\text{coex}}(T))$ bimodal mit einem Peak bei niedriger Molekülzahl für die Dampfphase und einem Peak bei höherer Molekülzahl für die Flüssigphase. Die Bedingung der Druckgleichheit ist erreicht, wenn die Summen I^{vap} und I^{liq} unter beiden Peaks gleich groß sind mit

$$I^{\text{vap}} = \sum_{N=0}^{N^{\text{div}}} P(N; T, \mu^{\text{coex}}(T))$$

$$I^{\text{liq}} = \sum_{N^{\text{div}}}^{N^{\text{max}}} P(N; T, \mu^{\text{coex}}(T)).$$

Das lokale Minimum der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N^{\text{div}}; T, \mu^{\text{coex}})$ fungiert als obere und untere Summationsgrenze. Die Nullstellenberechnung $f(\mu^{\text{coex}}) = 0$ der Zielfunktion $f(\mu^{\text{coex}}) = \ln(I^{\text{vap}}/I^{\text{liq}})$ erfolgt mit dem Newton-Verfahren. Die numerischen Ableitungen werden mit dem Differenzenquotienten gebildet. Die logarithmische Definition der Zielfunktion führt zu einer robusten Konvergenz in wenigen Schritten. Für die konvergierte Verteilung $P^{\text{coex}}(N; T) = P(N; T, \mu^{\text{coex}}(T))$ lassen sich die thermodynamischen Mittelwerte der statischen Eigenschaften

für die beiden Phasen berechnen als

$$\langle A \rangle^{\text{vap}} = \sum_{N=0}^{N^{\text{div}}} 2 P^{\text{coex}}(N; T) A(N) \quad (3.16)$$

$$\langle A \rangle^{\text{liq}} = \sum_{N^{\text{div}}}^{N^{\text{max}}} 2 P^{\text{coex}}(N; T) A(N). \quad (3.17)$$

Der Faktor zwei erscheint in den Gleichungen, da die Wahrscheinlichkeitsverteilung über alle Moleküle und damit für beide koexistierenden Phasen normiert ist. Der Sättigungsdampfdruck errechnet sich aus der Wahrscheinlichkeitsdichte im großkanonischen Ensemble für das ideale Gaslimit $N = 0$ als

$$p^{\text{sat}}(T) = -\frac{k_B T}{V} \ln(2 P^{\text{coex}}(N = 0; T)) \quad (3.18)$$

3.1.5 Kritischer Punkt

Die Größen am kritischen Punkt werden mit einem Molekularfeld-Ansatz berechnet²⁶ und damit die Ordnungsoperator-Verteilung des Fluides an die des 3D-Ising-Modells angepasst. Die Zugehörigkeit zur gleichen Universalitätsklasse ermöglicht es das kritische Verhalten der beiden Modelle zueinander in Beziehung zu setzen. Der Ansatz ist in Kapitel 2.6.1 beschrieben und in Review-Artikeln von Wilding¹³⁹ und Panagiotopoulos¹⁴⁰ gut dokumentiert. Der Ordnungsparameter \mathcal{M} wird für das Fluid als Funktion der Teilchendichte definiert und bei konstantem Volumen ersetzt durch die Molekülzahl N . Mit der mittleren Energiedichte $\langle E \rangle_N$ für N Moleküle ergibt sich \mathcal{M} zu

$$\mathcal{M} = \alpha_1((N - \alpha_2 \langle E \rangle_N) - \alpha_3). \quad (3.19)$$

Für die Anpassung an die Wahrscheinlichkeit des 3D-Ising-Modells wird für \mathcal{M} der zugehörige Wert aus der Ising-Verteilung $P^{\text{Ising}}(\mathcal{M})$ ermittelt. Damit ist es möglich die Anpassung im simulierten Molekülbereich zu vollziehen (und nicht im Raum des Ordnungsparameters)²⁶. Die Zielfunktion für die Anpassung der beiden Verteilungen wurde hier definiert als

$$\tau(N) = \ln \left(\frac{P^{\text{Ising}}(\mathcal{M})}{\alpha_4 \cdot P(N)} \right) \omega(\mathcal{M}). \quad (3.20)$$

Die Regression der unbekannt Parameter α_1 bis α_4 wird mit dem Levenberg-Marquardt Algorithmus durchgeführt mit der Minimierung der Summe der Fehlerquadrate $\sum_N \tau(N)^2$

als Zielfunktion. Die empirische Gewichtungsfunktion $\omega(\mathcal{M})$ betont den mittleren Molekülzahlbereich, der für die kritische Skalierung von Bedeutung ist

$$\omega(\mathcal{M}) = \begin{cases} 10/(-\ln(P^{\text{Ising}}(\mathcal{M})))^2 & \text{for } P^{\text{Ising}}(\mathcal{M}) > 10^{-5} \\ 0 & \text{for } P^{\text{Ising}}(\mathcal{M}) \leq 10^{-5} \end{cases}$$

Mit der Minimierung der Zielfunktion werden die sechs Freiheitsgrade (α_1 bis α_4 , die kritische Temperatur T^{crit} und das korrespondierende chemische Potential μ^{crit}) bestimmt. Mit einer guten Wahl der Startwerte kann eine robuste Konvergenz der Regression erzielt werden, vorausgesetzt eine gute Anfangswertschätzung für T^{crit} und μ^{crit} liegt vor.

Dazu wird die Temperatur in 1 K-Schritten, ausgehend von der höchsten ausgewerteten Temperatur des Phasengleichgewichtes, erhöht und mittels Newton-Iteration das koexistierende chemische Potential $\mu^{\text{coex}}(T)$ ermittelt. Der Temperaturscan wird beendet, sobald die beiden Peakmaxima für Dampf- und Flüssigphase ähnlich hoch sind und die Verteilung an der Stelle $P(N^{\text{div}})$ 0,4397 mal so hoch ist wie der Mittelwert der beiden Peakmaxima. Damit ähnelt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N; T, \mu)$ in ihrem Verlauf schon dem 3D-Ising-Modell. Die Startwerte für die weiteren vier Parameter werden wie folgt gewählt

$$\alpha_1 = 2, 2 \cdot (N_{\text{max}}^{\text{liq}} - N_{\text{max}}^{\text{vap}})^{-1} \quad (3.21)$$

$$\alpha_2 = 0 \quad (3.22)$$

$$\alpha_3 = N^{\text{div}} \quad (3.23)$$

$$\alpha_4 = 0, 3 \cdot N_{\text{max}}^{\text{liq}}. \quad (3.24)$$

Die Iteration für den kritischen Punkt, für die hier betrachteten Reinstoffe, konvergiert verlässlich zu Fehlerquadraten (Gl.(3.20)) der Größenordnung $< 10^{-4}$.

3.1.6 Verzweigte Alkane

Um die Mie-Potential Parameter verzweigter Alkane zu optimieren, erfolgt zunächst ein spezieller intramolekularer Aufbau der Moleküle, da ein sequentieller Aufbau an den Verzweigungspunkten zu fehlerhaften Bindungswinkeln führen kann¹²⁴. Ziel ist es, mit einem zeiteffizienten Algorithmus die internen Freiheitsgrade korrekt wiederzugeben. Dazu werden in einer Vorsimulation Konfigurationen von Molekülfragmenten mit einer boltzmanngewichteten Bindungswinkelverteilung erstellt und in einer Bibliothek abgespeichert. In der eigentlichen Molekularsimulation werden die Moleküle aus diesen Fragmenten zusammengesetzt, und die Versuchskonfigurationen nur anhand der boltzmanngewichteten Torsionswinkel bewertet. Die-

se Methode erzeugt sowohl Bindungs- als auch Torsionswinkelverteilungen, die der jeweiligen Boltzmannverteilung entsprechen.

Die Vorsimulation erfolgt mit einem Metropolis Monte Carlo Algorithmus. Dabei wird jeweils ein Fragment bestehend aus drei bis fünf Atomgruppen simuliert, die sowohl den Kettenteil als auch Verzweigungspunkte der Alkane repräsentieren. In der Simulation wird die zentrale Atomgruppe eines solchen Fragments fixiert und alle übrigen Atomgruppen befinden sich auf einer Kugeloberfläche (fixe Bindungslänge) um diese zentrale Atomgruppe. In einem Monte Carlo Schritt wird eine zufällig gewählte Atomgruppe auf der Kugeloberfläche positioniert und der Boltzmannfaktor der Bindungswinkel ermittelt. Die neue Konfiguration wird mit $p^{acc} = \min[1, \exp(-\beta\Delta E)]$ akzeptiert, mit ΔE als Differenz der Summe der Bindungswinkelenergien der Konfiguration des Versuchszuges und der bisherigen Konfiguration. Für $\Delta E \geq 0$ wird die Konfiguration mit $Rn < \exp(-\beta\Delta E)$ mit $Rn \in [0...1]$ akzeptiert. Die Vorsimulation gliedert sich in die Equilibrierungsphase mit 7 Mio Monte Carlo Schritten und die Produktionsphase, in der nach jeweils 1 Mio Monte Carlo Schritten ein Fragment in der Bibliothek gespeichert wird. In Summe werden auf diese Weise 50.000 Konfigurationen eines Fragmentes bei entsprechender Temperatur in der Fragmentbibliothek hinterlegt.

In der eigentlichen Phasengleichgewichtssimulation werden verzweigte Moleküle aus den zuvor gespeicherten Fragmenten aufgebaut. Die erste Atomgruppe wird dabei zufällig im Simulationsvolumen und die zweite in einem festen Abstand dazu auf einer Kugeloberfläche positioniert. Die Versuchskonfigurationen werden dabei mit einer Wahrscheinlichkeit gemäß dem Boltzmanngewicht ihrer intermolekularen Potentiale erstellt. Ab der dritten Atomgruppe werden die gespeicherten Fragmente aus der Fragmentbibliothek zum Molekülaufbau genutzt. Wie Vlughth et al.¹²⁴ gezeigt haben, müssen alle von einem Verzweigungspunkt ausgehenden Atomgruppen gleichzeitig positioniert werden, um ein korrektes Sampling zu ermöglichen. Dazu wird ein zufälliges Fragment aus der Bibliothek ausgewählt und so positioniert, dass die zentrale Atomgruppe den Verzweigungspunkt bildet und eine weitere Atomgruppe mit der bereits aufgebauten Struktur überlappt. Die restlichen Atomgruppen bilden die Verzweigung, wobei deren Orientierung aus der Bibliothek übernommen wird. Die Versuchskonfiguration wird mit einer Wahrscheinlichkeit gemäß dem Boltzmanngewicht der Summe der sich ergebenden Torsionspotentiale $\exp(-\beta \sum u_{tor})$ erstellt (und dabei mit einer Zufallszahl $Rn \in [0, 1]$ verglichen). Wird das Fragment nicht akzeptiert, wird erneut ein zufälliges aus der Fragmentbibliothek gewählt und wie oben an die bestehende Struktur gebaut.

Bei dieser Methode werden in der Simulation Versuchskonfigurationen nur anhand der Torsionspotentiale bewertet. Die Akzeptanz der Gesamtstruktur ergibt sich, wie beim sequentiellen Molekülaufbau, aus der Summe der Boltzmanngewichte der intermolekularen Potentiale der

Versuchskonfigurationen.

3.1.7 Simulationsdetails

Die Monte Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble beinhalten die Monte Carlo Schritte Herausnehmen und Einsetzen, Versetzen und Rotieren sowie den partiellen Neuaufbau jeweils einzelner Moleküle. Für den Molekülaufbau wird die configurational bias Methode verwendet, bei der mit steigender Dichte auch die Anzahl der Versuchskonfigurationen erhöht wird, um damit ein effizientes sampling zu ermöglichen. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden mit dem Mie-Potential bis zu einem radialen Abschneideradius von 14 \AA ausgewertet. Die langreichweitigen Wechselwirkungen werden mit einer analytischen Korrektur ermittelt mit der Annahme, dass $g(r) = 1$ ist. Das elektrostatische Potential (der Ether) wird mit der Ewaldsummation ausgewertet mit $\kappa = 7,59L$ entsprechend der Definition in der Literatur³³ mit einem kubischen Simulationsvolumen und der Boxlänge L . $k_{max} = 9$ als maximaler Index der Fourier Reihen Expansion. Für ein gutes Skalierungsverhalten wird der Oberflächenterm der Ewaldsumme weggelassen.

Zur Simulation des Dampf-Flüssig Gleichgewichtes laufen alle Simulationen gleichzeitig und voneinander unabhängig ab. Die Fensterbreite für niedrige bis mittlere Dichten beträgt $\Delta N = 10$ Moleküle und für hohe Dichten $\Delta N = 5$ Moleküle (z.B. für die letzten 25% der hohen Teilchendichte). Die Simulationsvolumina variieren je nach Kettenlänge der betrachteten Komponente von 35000 \AA^3 bis 120000 \AA^3 . Dabei ist das Volumen so gewählt, dass die maximale Molekülzahl mindestens 300 beträgt. Die Summe der Monte Carlo Schritte beträgt mindestens 40 Mio pro ΔN -Fenster und umfasst die Equilibrierungs- und Produktionsschritte. Für die simulierten Volumina treten keine signifikanten Skalierungseffekte unterhalb des kritischen Punktes auf. Die Simulationen laufen auf octa-core Intel Xeon E5-2670 Prozessoren mit 2,6 GHz. Die längste Simulationszeit für Molekülzahlfenster im Bereich hoher Dichte beträgt ca. 25 h für Etherreinstoffsimulationen (mit Partialladung), und für eine Dimethylether/n-Butan Mischung 13 h. Circa 50 parallele Simulationen, eine für jedes Fenster, sind zur Bestimmung eines Phasengleichgewichtes notwendig. Dabei sind die Fenster mit hoher Teilchendichte maßgeblich für die Simulationszeit, da erst mit Vollendung aller Simulationen die Auswertung und damit auch die Iteration der Parameter erfolgen kann.

3.2 Modellierung binärer Mischungen

In diesem Kapitel wird eine neue, effiziente Methode zur Simulation und Auswertung von Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Gleichgewichten von binären Mischungen im großkanonischen Ensemble beschrieben²⁶. Zu Beginn werden die Simulationsbedingungen (chemische Potentiale $\boldsymbol{\mu} = (\mu_1, \mu_2)$ und Molekülbereich $\mathbf{N} = (N_1, N_2)$) der beiden Komponenten mit Hilfe der PC-SAFT Zustandsgleichung abgeschätzt. Dann wird das Phasengleichgewicht bei einem mittleren Druck mit der Transition-Matrix Methode im großkanonischen Ensemble mit Monte Carlo simuliert und anschließend im Postprocessing die resultierenden Histogramme zu einer zusammenhängenden Fläche zusammengefügt. Mit Hilfe der Histogrammreskalierung werden am Ende die Phasengleichgewichtseigenschaften bestimmt und der kritische Punkt mit der Binder- und der Ising-Methode ermittelt.

3.2.1 Abschätzung mit PC-SAFT für VLE und LLE

Aufgabe der PC-SAFT Zustandsgleichung ist die Abschätzung der Simulationsbedingungen für die Monte Carlo Simulation im großkanonischen Ensemble. Wie schon für die Reinstoffsimulation, liefert sie die Größe chemisches Potential $\boldsymbol{\mu}$ (der beiden Komponenten in der Mischung) sowie die Dichte und die Konzentration der einzelnen Komponenten für einen Zustandspunkt mit denen sich die Molekülnzahlen N_1 und N_2 der Komponenten (bei gegebenem Simulationsvolumen V) in der Simulation abschätzen lassen²⁶.

Ausgangspunkt zur Beschreibung der Mischungen im Gleichgewicht ist die Auftragung im px -Diagramm bei der Zieltemperatur T . Für diese Temperatur wird bei einem mittleren Druck mit der PC-SAFT Zustandsgleichung das chemische Potential der beiden Komponenten in der Mischung ermittelt. Da für eine erfolgreiche Simulation nicht das exakte chemische Potential benötigt wird, muss das PC-SAFT Modell nicht extra an die Mischung angepasst werden.

Ähnlich wie bei der Reinstoffsimulation (Kap. 3.1.1), wird der zu simulierende Molekülbereich (\mathbf{N} -Bereich) vorgegeben und durch eine maximale Molekülnzahl N_1^{\max} und N_2^{\max} begrenzt. Der \mathbf{N} -Bereich wird weiterhin in quadratische Fenster der Breite ΔN aufgeteilt, die unabhängig voneinander gleichzeitig simuliert werden können.

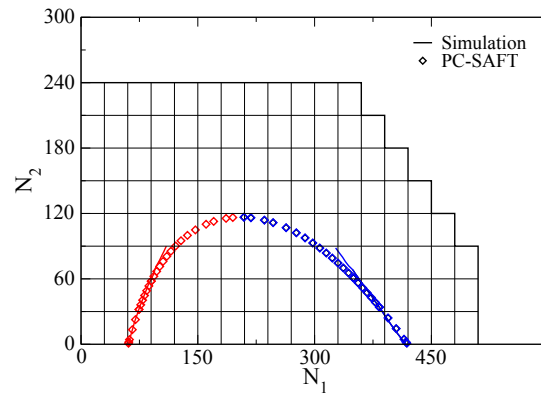


Abbildung 3.2: Vergleich vorhergesagter (Symbole) und simulierter (Linien) Zustandspunkte einer binären Mischung in einer $N_1 - N_2$ Auftragung. Die schwarzen Rechtecke stellen den in der Simulation betrachteten Molekülzahlbereich dar.

Abb. 3.2 zeigt am Beispiel des *Dampf-Flüssig Gleichgewichtes* einer Methan-Butan Mischung bei $T = 394,26$ K den simulierten \mathbf{N} -Bereich (Rechtecke). Ebenfalls dargestellt sind der mit PC-SAFT vorhergesagte Verlauf des Phasengleichgewichtes (Linie) und der mit Histogrammreskalierung aus der Simulation berechnete Verlauf des Phasengleichgewichtes (Symbole). Da Methan in der Mischung überkritisch vorliegt, ergibt sich für das Phasengleichgewicht in der oben gezeigten Auftragung eine Glockenform mit dem linken Ast als Dampfphase und dem rechten als Flüssigphase. Die geringe Abweichung der simulierten von den vorhergesagten Werten ermöglicht die Verwendung der PC-SAFT Zustandsgleichung für die Abschätzung der Simulationsbedingungen: \mathbf{N} -Bereich bei gegebenem Simulationsvolumen V sowie die chemischen Potentiale μ_1 und μ_2 .

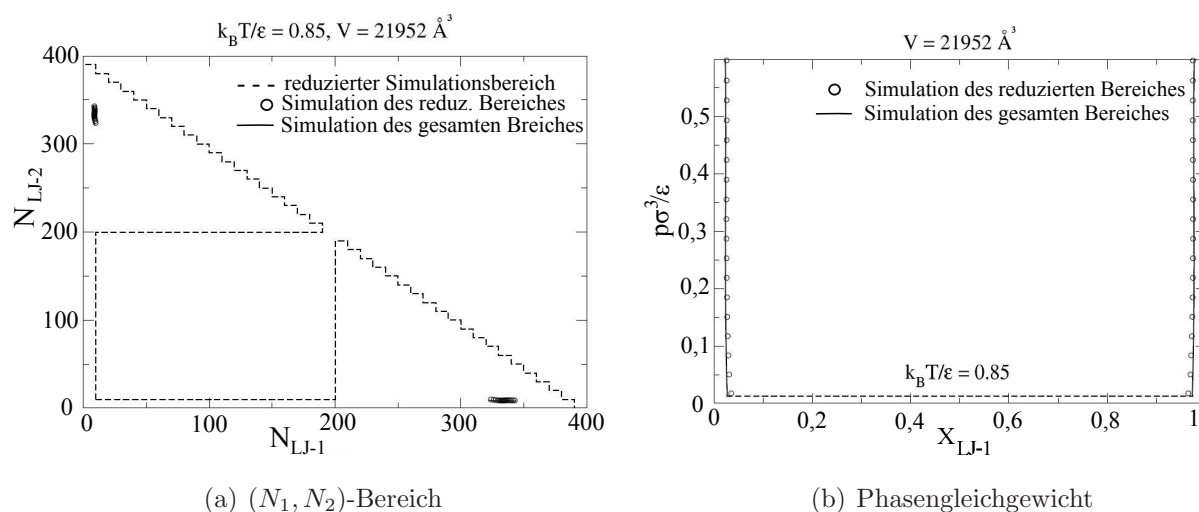


Abbildung 3.3: Phasengleichgewicht einer Flüssig-Flüssig Mischung am Beispiel einer Lennard-Jones Mischung: (a) Molekülbereich mit Zustandspunkten und Simulationsbereich, (b) Auftragung der Simulationsergebnisse im px -Diagramm

Für die Simulation eines *Flüssig-Flüssig Gleichgewichtes* lässt sich der zu simulierende N -Bereich, wie in Abb. 3.3 (a) durch die beiden dreieckigen Flächen dargestellt, einschränken. Die Zustandspunkte liegen nur in Bereichen mit hohen Molekülnzahlen entlang der Achsen. In der Simulation ist es nun erforderlich diese beiden Flächen zu verbinden. Dies erfolgt durch die Simulation der Molekülnzahlfenster entlang der beiden Achsen bis hin zum idealen-Gas-Gebiet im Koordinatenursprung. Im Postprocessing lässt sich damit eine kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsfläche erzeugen.

Abb. 3.3 (a) zeigt den simulierten Molekülnzahlbereich (gestrichelte Linie) sowie die simulierten Zustandspunkte (Symbole, die aneinandergereiht eine dicke schwarze Linie ergeben). Zum Vergleich sind die Zustandspunkte (Linie) eingetragen, die sich ergeben, wenn der N_1, N_2 -Bereich nicht auf die beiden dreieckigen Flächen eingeschränkt wird, sondern die ausgesparte rechteckige Fläche mitsimuliert wird. Symbole und Linien liegen dabei genau übereinander, sodass die Einschränkung des N_1, N_2 -Bereiches zulässig ist und das Ergebnis dadurch nicht beeinflusst wird. In Abb. 3.3 (b) ist der dimensionslose Druck über der Konzentration, der in Abb. 3.3 (a) gezeigten Mischung aufgetragen. Auch hier wird deutlich, dass die Ergebnisse mit und ohne Einschränkung des Simulationsbereiches übereinstimmen. Damit ist die Einschränkung des Simulationsbereiches eine zulässige Maßnahme, die den Simulationsaufwand drastisch reduziert.

3.2.2 Simulation im großkanonischen Ensemble

Auch für Mischungen werden Monte Carlo Simulationen im großkanonischen Ensemble (GCMC) durchgeführt, wobei der Exzessanteil der chemischen Potentiale (μ_1, μ_2) , das Simulationsvolumen V sowie die Temperatur T vorgegeben sind. Die Energie E ist eine fluktuierende Größe und die Molekülzahlen N_1 und N_2 werden nach einem definierten Schema variiert. Die Transition-Matrix Methode wird verwendet um die Übergangswahrscheinlichkeiten aufzuzeichnen mit denen die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N_1, N_2)$ ermittelt wird (vgl. Kap. 3.1.2). Aus dieser werden, nach dem Zusammenfügen im Postprocessing, die Zustandspunkte im Phasengleichgewicht ermittelt²⁶.

Wie in Kap. 3.2.1 beschrieben, wird der zu simulierende \mathbf{N} -Bereich in rechteckige Fenster der Breite $(\Delta N_1, \Delta N_2)$ zerlegt. Jeder Punkt eines Fensters wird mit der gleichen Anzahl an Monte Carlo Zyklen simuliert. Diese beinhalten die thermische Fluktuation (Translation, Rotation, Rekonfiguration) sowie Einsetz- und Herausnehmversuchszüge von einzelnen Molekülen, die jedoch nicht akzeptiert werden, da die Molekülzahl (N_1, N_2) für eine definiert Zahl an Monte Carlo Schritten konstant gehalten wird. Erst zur gewollten Änderung der Molekülzahl innerhalb des $(\Delta N_1, \Delta N_2)$ -Fensters werden Einsetz- oder Herausnehmvorgänge zugelassen, die jedoch nicht in der Statistik der Transition-Matrix berücksichtigt werden. Mit dieser Methodik bewegt sich das System meanderförmig durch das Simulationsfenster und simuliert jede (N_1, N_2) -Kombination mit einer definierten Anzahl an Monte Carlo Schritten.

Während der Simulation der binären Mischung wird die Transition-Matrix Methode angewandt, mit der das Anreiz-Potential sowie die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N_1, N_2)$ ermittelt wird. Ausgehend vom Zustand (N_1, N_2) werden Monte Carlo Schritte ausgeführt, die die Molekülzahl einer Komponente maximal um eins ändern oder konstant belassen.

$$(N_1, N_2) \rightarrow (N_1, N_2) \quad (3.25a)$$

$$(N_1, N_2) \rightarrow (N_1 + 1, N_2) \quad (3.25b)$$

$$(N_1, N_2) \rightarrow (N_1 - 1, N_2) \quad (3.25c)$$

$$(N_1, N_2) \rightarrow (N_1, N_2 + 1) \quad (3.25d)$$

$$(N_1, N_2) \rightarrow (N_1, N_2 - 1) \quad (3.25e)$$

Somit sind nur die in Gl. 3.25a-3.25e gezeigten Monte Carlo Schritte möglich. In der Sammelmatrix C werden die erzielten Akzeptanzwahrscheinlichkeiten der Monte Carlo Schritte aufsummiert und in Elementen, wie $C_{N_1, N_2 \rightarrow N_1+1, N_2}$ gespeichert^{141,142}. Sie werden mit Gl. 3.4 und 3.5 berechnet (nur für Mischungen formuliert). Hier geht das chemische Potential

in das Simulationsergebnis mit ein. Untersuchungen haben gezeigt, dass die mit PC-SAFT abgeschätzten chemischen Potentiale sehr gute Simulationsergebnisse liefern. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden analog zu Gl. (3.6) ermittelt zu

$$P_{N_1, N_2 \rightarrow N_1+1} = \frac{C_{N_1, N_2 \rightarrow N_1+1}}{\sum_{\delta} C_{\delta}} \quad (3.26)$$

$$C_{\delta} = C_{N_1, N_2 \rightarrow N_1+1} + C_{N_1, N_2 \rightarrow N_1-1} + C_{N_1, N_2 \rightarrow N_2+1} + C_{N_1, N_2 \rightarrow N_2-1} + C_{N_1, N_2}$$

hier am Beispiel des versuchten Einsetzens eines Moleküls der Komponente 1 ausgehend von Zustand (N_1, N_2) .

Die Häufigkeitsverteilung $P(N_1, N_2)$, ein System im Zustand mit N_1 und N_2 Molekülen zu finden, wird aus der geforderten „detailed balance“ berechnet. Innerhalb eines Molekülzahlfensters $(\Delta N_1, \Delta N_2)$ werden zunächst die Wahrscheinlichkeiten entlang des unteren Fensterandes bestimmt, der der x-Achse entspricht

$$P(N_1 + 1, N_2) = P(N_1, N_2) \frac{P_{N_1, N_2 \rightarrow N_1+1, N_2}}{P_{N_1+1, N_2 \rightarrow N_1, N_2}} \quad (3.27)$$

$$N_1 = 0 \dots N_{1, max}$$

$$N_2 = 0$$

und im zweiten Schritt entlang des linken Fensterrandes, der der y-Achse entspricht

$$P(N_1, N_2 + 1) = P(N_1, N_2) \frac{P_{N_1, N_2 \rightarrow N_1, N_2+1}}{P_{N_1, N_2+1 \rightarrow N_1, N_2}} \quad (3.28)$$

$$N_1 = 0$$

$$N_2 = 0 \dots N_{2, max} .$$

In Gl. 3.27 und 3.28 wird als Beispiel das Fensters in der linken unteren Ecke, das mit $N_1 = N_2 = 0$ beginnt, betrachtet. Für alle übrigen Moleküle innerhalb eines Fensters wird die Häufigkeit wie folgt berechnet

$$P(N_1, N_2) = \frac{1}{2} \left(P(N_1 - 1, N_2) \frac{P_{N_1-1, N_2 \rightarrow N_1, N_2}}{P_{N_1, N_2 \rightarrow N_1-1, N_2}} + P(N_1, N_2 - 1) \frac{P_{N_1, N_2-1 \rightarrow N_1, N_2}}{P_{N_1, N_2 \rightarrow N_1, N_2-1}} \right). \quad (3.29)$$

Mit den so bestimmten Wahrscheinlichkeiten lässt sich das Anreiz-Potential aller Zustände mit $w(N_1, N_2) = \ln P(N_1, N_2)$ berechnen und die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für Einsetz- und Löschvorgänge von Molekülen analog zu Gl. (3.9) und (3.10) für Mischungen beeinflussen.

3.2.3 Postprocessing

Im Anschluss an die Simulation werden die Häufigkeitsverteilungen aller Fenster zu einer kontinuierlichen Verteilung zusammengefügt²⁶. In der Simulation wird die Häufigkeit $P(N_1, N_2)$ ein System im Zustand mit N_1 und N_2 Molekülen anzutreffen, sowie die Häufigkeit $H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E)$ ein System mit der entsprechenden Molekülzahl und der Gesamtenergie E anzutreffen, gespeichert. Beide Verteilungen werden unabhängig voneinander zu einer kontinuierlichen Fläche verknüpft, um anschließend die Energieverteilung mit der Teilchenverteilung zu skalieren und so den Anreiz aus der Energieverteilung zu entfernen.

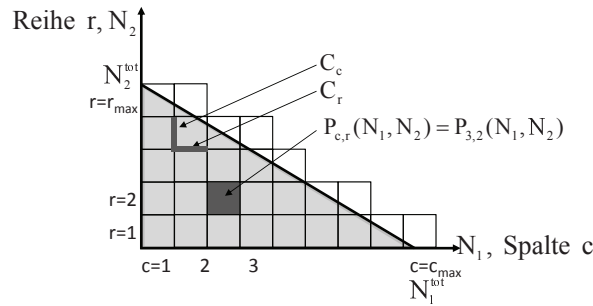


Abbildung 3.4: Verknüpfung der Verteilungen $P_{c,r}(N_1, N_2)$ zur Häufigkeitsverteilung $P(N_1, N_2)$ durch Überlappung der Molekülzahlfenster entlang des unteren und linken Fensterrandes.

Abb. 3.4 zeigt noch einmal schematisch die Unterteilung des Simulationsbereiches in rechteckige Fenster. Zur besseren Beschreibung wird der Spaltenindex c und der Reihenindex r eingeführt. Die $P_{c,r}(N_1, N_2)$ Verteilungen der einzelnen Fenster werden nun schrittweise verknüpft. Im ersten Schritt werden die Fenster entlang einer Achse, beispielhaft die N_2 -Achse mit $c = 1$ und $r = [1, \dots, r_{\text{max}}]$, verknüpft. Die Verteilung $P_{1,1}(N_1, N_2)$ wird dabei zunächst unverändert aus der Simulation übernommen. Alle folgenden Verteilungen werden mit einer Konstanten C_r skaliert. C_r ergibt sich als gemittelte logarithmische Differenz der Häufigkeiten der doppelt gesampelten Molekülzahl entlang der unteren Fensterkante des aktuell zu verknüpfenden Fensters. Zur Erinnerung, die Molekülzahlen, die sich am Rand eines Fensters befinden, werden zusätzlich auch im angrenzenden Fenster simuliert. Zu erkennen auch in Abb. 3.4 durch die dick gezeichneten Linien entlang der Fensterkanten von Fenster (2,4).

$$P(N_1, N_2) = P_{1,r}(N_1, N_2) \exp(C_r) \quad (3.30)$$

$$C_r = \frac{1}{\Delta N_1 + 1} \sum_{N_1^{\text{min}}}^{N_1^{\text{max}}} \ln P(N_1, N_2) - \ln P_{1,r}(N_1, N_2) \quad (3.31)$$

$P(N_1, N_2)$ ist dabei die nicht normierte, bereits verknüpfte Verteilung und $P_{1,r}(N_1, N_2)$ ist die zu verknüpfende Verteilung. Die Spalten werden nacheinander verknüpft. Mit der Überlappung entlang der linken Fensterkante, die ab Spalte zwei genutzt wird, ergibt sich C_c als

$$C_c = \frac{1}{\Delta N_2 + 1} \sum_{N_2^{\min}}^{N_2^{\max}} \ln P(N_1, N_2) - \ln P_{c,r}(N_1, N_2). \quad (3.32)$$

Die Summationsgrenzen N_i^{\min} und N_i^{\max} sind die Molekülzahlen (am Rand des Molekülzahlfensters), die in beiden nebeneinander liegenden Fenstern enthalten sind. Für die Fenster entlang der Achsen wird zur Skalierung jeweils nur eine Überlappung herangezogen, für alle übrigen Fenster erfolgt die Skalierung als

$$P(N_1, N_2) = P_{c,r}(N_1, N_2) \exp\left[\frac{1}{2}(C_c + C_r)\right] \quad \text{mit } c, r > 1. \quad (3.33)$$

Die Normierung der $P(N_1, N_2)$ erfolgt über den gesamten simulierten Zustandsraum als

$$P(N_1, N_2) \doteq \frac{P(N_1, N_2)}{\sum_{N_1} \sum_{N_2} P(N_1, N_2)} \quad (3.34)$$

wobei der Punkt über dem Gleichheitszeichen wieder eine algorithmische Gleichung zur Umbelegung des Zahlenwertes einer Größe bedeutet.

Die Energiedichteverteilung $H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E)$ wird, ähnlich wie die $P_{c,r}(N_1, N_2)$ -Verteilung, fensterweise eingelesen und über den doppelt gesampelten Bereich entlang der Fensterkanten zu einer kontinuierlichen Verteilung verknüpft. Der Skalierungsfaktor ergibt sich dabei als gemittelte, logarithmische Differenz der Häufigkeiten der doppelt gesampelten Molekülzahl.

$$C_{rE} = \frac{1}{\#\text{bins}} \sum_{N_1^{\min}}^{N_1^{\max}} \sum_E \ln H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E) - \ln H_{1,2}^{\text{bias}}(N_1, N_2, E) \quad (3.35)$$

Die Berechnung des Skalierungsfaktors C_{rE} entlang der unteren Fensterkante ist in Gl. (3.35) beschrieben. Die Summationsgrenzen N_1^{\min} und N_1^{\max} sind Molekülzahlen, die in übereinander liegenden Fenstern doppelt gesampelt werden. Die Summe \sum_E läuft über alle Energiezustände, die in beiden Fenstern gesampelt wurden. Der Normierungsfaktor $\#\text{bins}$ ist die Summe aller betrachteten Energiezustände. Der Skalierungsfaktor C_{cE} entlang der linken Fensterkante berechnet sich analog zu Gl. (3.32). Für die Fenster entlang der Achsen, wird zur Skalierung jeweils nur eine Überlappung herangezogen, für alle übrigen Fenster erfolgt die Skalierung analog zu Gl. (3.33). Die Skalierungsfaktoren sind in der Größenordnung < 3 . Die verknüpfte

Verteilung $H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E)$ wird über alle Zustände normiert mit

$$H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E) \doteq \frac{H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E)}{\sum_{N_2} \sum_{N_1} \sum_E H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E)}. \quad (3.36)$$

Wie bei den Reinstoffen wird der Anreiz durch Multiplikation mit der Verteilung $P(N_1, N_2)$ entfernt

$$H(N_1, N_2, E) = H^{\text{bias}}(N_1, N_2, E) P(N_1, N_2)$$

und die Energiedichteverteilung erneut über alle Zustände normiert.

3.2.4 Phasengleichgewicht mit Histogrammreskalierung

Die Methode der Histogrammreskalierung wird verwendet, um die Zustandsgrößen sowohl im Dampf-Flüssig- als auch im Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht zu ermitteln²⁶. Um den kritischen Punkt zu berechnen, kommen zwei Methoden in Frage, zum einen das Mapping der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(N_1, N_2)$ auf das 3D-Ising Modell (wie beim Reinstoff) und zum anderen die Verwendung des Binderparameters.

Zunächst wird die Notation von $P(N_1, N_2)$ auf $P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu})$ erweitert, um zu verdeutlichen, dass die Verteilung für ein definiertes chemisches Potential $\boldsymbol{\mu}$ und bei der inversen Temperatur β simuliert wurde. Die Auftragung von $P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu})$ ergibt eine dreidimensionale Verteilung mit charakteristischen Peaks für die Dampf- und Flüssigphase.

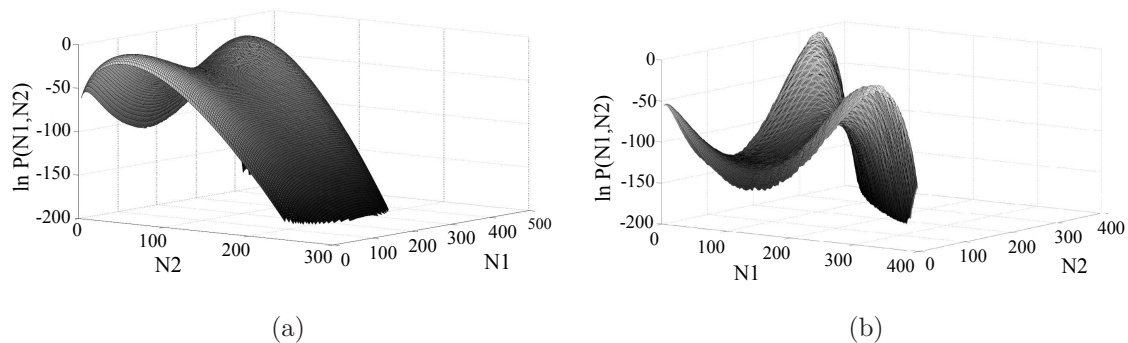


Abbildung 3.5: Simulierte Wahrscheinlichkeitsfläche $\ln P(N_1, N_2)$ eines (a) Dampf-Flüssig Gleichgewichtes und eines (b) Flüssig-Flüssig Gleichgewichtes

Abb. 3.5 zeigt die logarithmische Wahrscheinlichkeitsverteilung bei Simulationsbedingungen

für ein Dampf-Flüssig (a) und ein Flüssig-Flüssig Gleichgewicht (b). Die Erhebung bei niedriger Molekülzahl kennzeichnet dabei die Dampfphase, die bei hohen Molekülzahlen die Flüssigphasen. Abb. 3.5 (a) zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Methan-Butan Mischung bei $T = 344,26$ K, $p = 50$ bar und $V = 64000 \text{ \AA}^3$ wobei Methan überkritisch vorliegt. Abb. 3.5 (b) zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Lennard-Jones Mischung mit $\epsilon_{12} = 0,75\epsilon_{11}$ sowie $\sigma_{12} = \sigma_{11} = \sigma_{22}$ bei einer reduzierten Temperatur $k_B T / \epsilon_{11} = 0,85$ und $V = 21952 \sigma_{11}^3$.

Für die Integration der Flächen unter den Peaks $I^{\text{vap}} = \sum_{N_1, N_2}^{\text{vap}} P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu})$ und $I^{\text{liq}} = \sum_{N_1, N_2}^{\text{liq}} P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu})$ wird die Wahrscheinlichkeitsfläche durch das Minimum zwischen den beiden Peaks aufgeteilt. Zur Ermittlung der Phasengleichgewichtszustände werden dann die beiden chemischen Potentiale variiert bis sich ein Druckgleichgewicht bei $\boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}$ einstellt. Das bedeutet, dass die Summen I^{vap} und I^{liq} gleich groß sind. Die Nullstellenberechnung $f(\boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}) = 0$ der Zielfunktion $f(\boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}) = \ln(I^{\text{vap}}/I^{\text{liq}})$ erfolgt (wie bei den Reinstoffen) mit dem Newton-Verfahren, die numerischen Ableitungen werden mit dem Differenzenquotienten gebildet. Die logarithmische Definition der Zielfunktion führt wieder zu einer robusten Konvergenz in wenigen Schritten.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung wird dabei bezüglich der chemischen Potentiale reskaliert, wobei die inverse Temperatur β konstant bleibt, sodass sich Gl. (3.15) zu

$$P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}) = P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}) \exp[\mathbf{N} \cdot (\beta \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}} - \beta \boldsymbol{\mu})] \quad (3.37)$$

ergibt. In dieser Arbeit wurde die Iteration der Phasengleichgewichtsbedingung implementiert, indem μ_1 , vorgegeben wurde und μ_2 bis zum Phasengleichgewicht iteriert wird um dann wiederum einen neuen Wert μ_1 vorzugeben.

Für die konvergierten Werte $\boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}$ werden die thermodynamischen Eigenschaften ermittelt, wie zum Beispiel der Stoffmengenanteil der Komponente i in Phase ϕ mit

$$x_i^\phi = \frac{\langle N_i \rangle^\phi}{\langle N_1 \rangle^\phi + \langle N_2 \rangle^\phi} \quad (3.38)$$

$$\langle N_i \rangle^\phi = \sum_{N_1, N_2}^\phi N_i \cdot 2P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}) \quad (3.39)$$

Der Druck wird im Limit des idealen Gases mit

$$p^{\text{sat}}(T) = -\frac{k_B T}{V} \ln(2 P(0; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}})) \quad (3.40)$$

berechnet für $N_1 + N_2 = 0$. Der Faktor zwei erscheint in den Gleichungen, da die Verteilung

$P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}})$ über die gesamte Fläche und nicht für jede einzelne Phase normiert ist.

3.2.5 Kritischer Punkt

Für die Berechnung der kritischen Parameter wird hier das Vorgehen für beide in Kapitel 2.6 genannten Methoden gezeigt - die Binder-Schnittpunkt Methode sowie die Anpassung an das 3D-Ising-Modell. Die Anpassung an die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ising-Modells im kritischen Punkt erfolgt, wie schon bei den Reinstoffen, in zwei Schritten. Zunächst wird das Verhältnis der mittleren Peakhöhe der Dampf- und Flüssigphasen Peaks zum Minimum auf 0,4397 eingestellt um im zweiten Schritt die Abweichung der $P^{\text{Ising}}(N)$ -Verteilung vom 3D-Ising-Modell zu minimieren. Voraussetzung für dieses Vorgehen ist die Summation der normierten $P(\mathbf{N}; T, \boldsymbol{\mu}^{\text{crit}})$ -Verteilung entlang von Linien mit konstanter Molekülzahl ($N_1 + N_2 = N = \text{konst.}$) mit

$$P^{\text{crit}}(N) = \sum_{\substack{N_1=0 \\ N_2=N-N_1}}^{N_1=N \\ N_2=0} P(\mathbf{N}; T^{\text{crit}}, \boldsymbol{\mu}^{\text{crit}}) . \quad (3.41)$$

Analog zu Gl. 3.37 wird mit einer Newton-Iteration ein chemisches Potential $\boldsymbol{\mu}^{\text{crit}}$ gesucht, mit dem Ziel die Verteilung $P(N; T, \mu)$ in Übereinstimmung mit $P^{\text{Ising}}(N)$ umzuskalieren. Für die genauere Justierung von $P(N)$ an das 3D-Ising-Modell erfolgt die weitere Iteration mit dem mixed-field Ansatz und dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Ordnungsparameter \mathcal{M} aus Gl. 3.19, Zielfunktion $\sum_N \tau(N)^2$ aus Gl. 3.20 sowie die Gewichtung $\omega(N)$ werden analog, wie bei den Reinstoffen, gewählt. Für die Berechnung der mittleren Energie $\langle E \rangle_N$ wird zunächst die Energiedichteverteilung mit der iterierten Teilchenverteilung $P(\mathbf{N}; T^{\text{crit}}, \boldsymbol{\mu}^{\text{crit}})$ reskaliert

$$H^{\text{crit}}(N_1, N_2, E) = H(N_1, N_2, E) P(\mathbf{N}; T^{\text{crit}}, \boldsymbol{\mu}^{\text{crit}}) \quad (3.42)$$

und anschließend die mittlere Energie für die Molekülzahl $N = N_1 + N_2$ berechnet

$$\langle E \rangle_N = \sum_{E(N)} \frac{\sum_{E(N_1, N_2)} E(N_1, N_2) H^{\text{crit}}(N_1, N_2, E)}{\sum_{E(N)} H^{\text{crit}}(N_1, N_2, E)} \quad (3.43)$$

In. Gl. 3.43 wird im Zähler die mittlere Energie eines Zustandes (N_1, N_2) als Summe der mit der kritischen Häufigkeitsverteilung $H^{\text{crit}}(N_1, N_2, E)$ skalierten Energien $E(N_1, N_2)$ dieses Zustandes berechnet. Die Summe $\sum_{E(N_1, N_2)}$ läuft dabei über alle Energiezustände, die für das System (N_1, N_2) beobachtet werden. Die Summation $\sum_{E(N)}$ entlang der Linie konstanter

Molekülzahl $N = N_1 + N_2$ ergibt dann die mittlere Energie $\langle E \rangle_N$. Als Normierungsfaktor dient die Summe aller Häufigkeiten entlang dieser Linie. Die Startparameter der Regression $\alpha_1 - \alpha_4$ werden analog zu den Reinstoffen (Gl. 3.21 - 3.24) gewählt. Dazu kommen die iterierten chemischen Potential μ_1^{crit} und μ_2^{crit} aus dem ersten Schritt. Die Optimierung dieser sechs Freiheitsgrade mit dem Levenberg-Marquardt Algorithmus konvergiert robust. Der Einfluss der mittleren Energie auf den \mathcal{M} -Parameter (Gl. 3.19) ist gering, sodass sich bereits für die Justierung der Peakhöhenverhältnisse eine annehmbare Abschätzung des kritischen Punktes ergibt.

Die zweite Methode zur Abschätzung des kritischen Punktes ist die Binder-Schnittpunkt Methode¹²⁹. Der Binderparameter U_L wird, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, bestimmt als

$$U_L = \frac{\langle \mathcal{X}^4 \rangle}{\langle \mathcal{X}^2 \rangle^2} \quad (3.44)$$

$$\mathcal{X} = \rho - \langle \rho \rangle . \quad (3.45)$$

Mit \mathcal{X} als zentralem Moment der Teilchendichte. Da hier Simulationen mit konstantem Volumen betrachtet werden, kann \mathcal{X} über die Molekülzahl N ausgedrückt werden. Für binäre Mischungen ergibt sich der Binderparameter zu

$$U_L = \frac{\sum_{N_1, N_2} ((N_1 + N_2) - \langle N \rangle)^4 \cdot P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}})}{\left[\sum_{N_1, N_2} ((N_1 + N_2) - \langle N \rangle)^2 \cdot P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}) \right]^2} \quad (3.46)$$

$$\langle N \rangle = \sum_{N_1, N_2} (N_1 + N_2) \cdot P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}) \quad (3.47)$$

mit der mittleren Molekülzahl $\langle N \rangle$ im Phasengleichgewicht. Der systemgrößenabhängige Binderparameter wird für jeden Phasengleichgewichtspunkt ermittelt und über dem Druck (Gl. 3.40) und dem Stoffmengenanteil x_i einer Komponente

$$x_i^{\text{crit}} = \sum_{N_1, N_2} \left[\frac{N_i}{N_1 + N_2} P(\mathbf{N}; \beta, \boldsymbol{\mu}^{\text{coex}}) \right] \quad (3.48)$$

aufgetragen. Die Summe zeigt an, dass hier über den gesamten \mathbf{N} -Bereich summiert wird. Der Schnittpunkt der U_L -Kurve mit dem Wert 1,6035 für die universelle Ising-Klasse¹³¹ ist der kritische Punkt für das System mit finitem Simulationsvolumen V . Werden Simulationen für verschiedene Systemvolumina durchgeführt, so lässt sich der kritische Punkt für unendlich große Volumina mit Hilfe der universellen kritischen Skalierungsgesetze ermitteln (siehe Kapitel 2.6.2).

Für beide Methoden lassen sich die systemgrößenabhängigen kritischen Parameter mit den Skalierungsgesetzen $\langle p^{\text{crit}} \rangle(L) - \langle p^{\text{crit}} \rangle(\infty) \sim L^{-(d-1/\nu)}$ und $\langle x_i^{\text{crit}} \rangle(L) - \langle x_i^{\text{crit}} \rangle(\infty) \sim L^{-(d-1/\nu)}$ zum unendlichen Volumen extrapolieren. Die universelle Konstante ist hier $\nu = 0,6289^{143}$ und die Dimension $d = 3$. Für die in dieser Arbeit untersuchten Mischungen sind die Vorhersagen beider Methoden gleichwertig.

3.2.6 Simulationsdetails

Die Parameter der Mischungssimulationen sind analog zu den Reinstoffen gewählt (siehe Kapitel 3.1.7), insbesondere bezüglich der maximalen Molekülzahlen und der Anzahl der Monte Carlo Schritte in Equilibrierung und Produktion.

3.3 Simulation von Transporteigenschaften

Das TAMie Kraftfeld ist hinsichtlich der Vorhersage der statischen thermodynamischen Größen Flüssigdichte und Sättigungsdampfdruck im Dampf-Flüssig Gleichgewicht optimiert. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel versucht die Vorhersagbarkeit dynamischer Größen durch Veränderung des Torsionspotentials zu verbessern (ohne Abstriche bei den statischen Größen zu machen). Aus Dysthe et al.¹⁴⁴ ist bekannt, dass sich Variationen im Torsionspotential stark auf die Transportkoeffizienten auswirken können und Draghi et al.^{74,145} konnten durch ihre Anpassung des Torsionspotentials die Vorhersage des Selbstdiffusionskoeffizienten und der dynamischen Viskosität deutlich verbessern.

Für die Durchführung der molekulardynamischen Simulationen wird GROMACS (Groningen Machine for Chemical Simulations)^{146–152} verwendet, wobei die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen so angepasst werden, dass sie das TAMie Kraftfeld widerspiegeln. Das Torsionspotential der Alkane und Alkene soll in diesem Kapitel genauer untersucht und so angepasst werden, dass die Vorhersagbarkeit der dynamischen Viskosität sowie des Selbstdiffusionskoeffizienten deutlich verbessert werden kann.

3.3.1 Molekulares Modell und Kraftfeld

Grundlage für die Darstellung der Alkane und Alkene ist das TAMie Kraftfeld. Die Moleküle werden aus Atomgruppen aufgebaut, die gleichzeitig das Massen- und das Wechselwirkungszentrum darstellen. Eine Ausnahme bildet die randständige CH₃-Gruppe. Bei dieser befindet sich im normalen Abstand der Bindungslänge deren Massenzentrum. Das Wechselwirkungszentrum wird jedoch durch ein masseloses, virtuelles Teilchen (virtual site) dargestellt, das um den offset-Wert von 0,2 Å (siehe Tab. 4.3) in Verlängerung der Bindungslänge herausgerückt wird.

Die Bindungslängen zwischen allen Atomgruppen sowie der Winkel zu den virtual sites (180°) sind im TAMie Kraftfeld konstant. In GROMACS werden dafür die harmonischen Bindungslängen- und Winkelpotentiale mit einer hohen Federkonstante annähernd starr modelliert und die Bindungslänge zusätzlich mit dem Constraint Algorithmus¹⁴⁸ nach jedem Integrationsschritt auf den Referenzwert zurück skaliert. Für das Bindungslängenpotential mit r_0 als Bindungslänge gilt

$$u_{bond}(r) = k_b/2(r - r_0)^2 \quad (3.49)$$

und für das Winkelpotential mit θ_0 als Gleichgewichtswinkel gilt

$$u_{bend}(\theta) = k_\theta/2(\theta - \theta_0)^2 . \quad (3.50)$$

Das Winkelpotential dient der Beschreibung aller auftretenden Bindungswinkel innerhalb der Moleküle (auch zu den virtual sites) mit den jeweils entsprechenden Federkonstanten k_θ .

Tabelle 3.1: Tabellarische Form des Mie-Potentials zur Anwendung in GROMACS

x	f(x)	-f'(x)	g(x)	-g'(x)	h(x)	-h'(x)
r	1/r	1/(r ²)	-1/(r ⁶)	-6/(r ⁷)	1/(r ¹⁴)	14/(r ¹⁵)
...

Die intermolekularen Wechselwirkungen werden mit dem 14-6 Mie-Potential (siehe Gl. 4.2 und Tab. 4.2) beschrieben. Da dieses Potential in GROMACS nicht direkt ausgewählt werden kann, können die Funktionswerte in tabellarischer Form (siehe Tab.3.1) im Wertebereich $r \in [0, r_{cut} + 0, 12 \text{ nm}]$ angegeben und hinterlegt werden. Dabei wird das Potential in den langreichweitigen Coulomb-Anteil $f(x)$, den dispersiven Anteil $g(x)$ sowie den repulsiven Anteil $h(x)$ aufgeteilt.

Dem Torsionspotential, das die Rotation um die innere Bindung vier aufeinanderfolgender Atomgruppen beschreibt, kommt an dieser Stelle eine besondere Bedeutung zu. Zunächst wird es von einem lageunabhängigen in ein lageabhängiges Potential umgewandelt, bei dem unterschieden wird, ob sich der Torsionswinkel innerhalb des Moleküls oder am Rand (mit einer CH₃-Gruppe endend) befindet. Das Torsionspotential wird so modifiziert, dass das Molekül bezüglich der Torsion versteift wird. Dabei wird das randständige Torsionspotential im Maximum um 40 % und das innenliegende um 15 % erhöht. In Abb. 3.6 ist der Verlauf des originalen Potentials dargestellt sowie die beiden modifizierten Potentiale mit den erhöhten Energiebarrieren. Dabei bleiben die vorherrschenden Minima unverändert. Der Übergang zwischen den stabilen Zuständen trans, gauche⁺ und gauche⁻ wird dadurch erschwert.

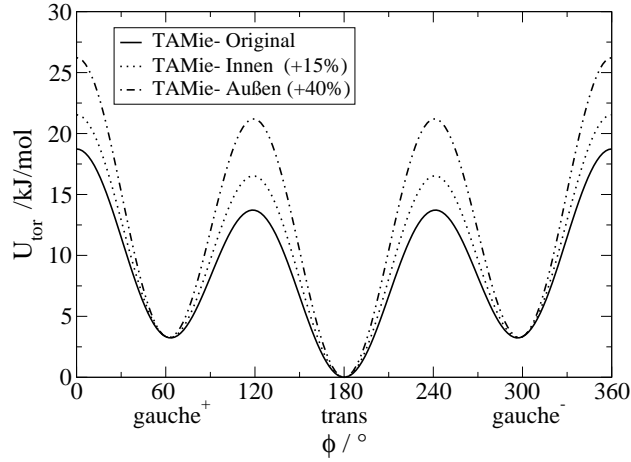


Abbildung 3.6: Torsionspotential: Vergleich der Höhe der Energiebarrieren für eine Erhöhung im Maximum um 15 % und 40 %.

Das veränderte Torsionspotential $u_{\text{tor}}^{\text{neu}}(\phi)$ mit

$$u_{\text{tor}}^{\text{neu}}(\phi) = u_{\text{tor}}(\phi) + u_s(\phi) \quad (3.51)$$

setzt sich zusammen aus dem bisherigen Torsionspotential $u_{\text{tor}}(\phi)$ aus Gl. 4.7 sowie der Funktion

$$u_s(\phi) = A_s \sin^2 \left(\frac{3}{2}(\phi + 180) \right) \quad (3.52)$$

mit $u_s(\phi) = 0$ für den Torsionswinkel $\phi \in [60^\circ, 180^\circ, 300^\circ]$. Der Parameter A_s beschreibt den maximalen Energiebeitrag, mit dem das Potential erhöht werden soll. Zwei Erhöhungen werden untersucht. Für eine Erhöhung der Energiebarriere um 15 % und 40 % ergibt sich A_s zu

$$A_s = 0,15 * \max [u_{\text{tor}}(\phi)] \quad (3.53)$$

$$A_s = 0,40 * \max [u_{\text{tor}}(\phi)] . \quad (3.54)$$

Die Parameter der Potentialfunktion für das Torsionspotential, Gl. 4.7, werden an Funktionswerte der Gl. 3.51 angepasst. Die sich ergebenden Fourierkonstanten c_0, c_1, c_2, c_3 sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Torsionspotentialparameter des TAMie Kraftfeldes in der ursprünglichen Form (TAMie 0/0) und der angepassten Form (TAMie 15/40)

TAMie 0/0	c_0/k_B /K	c_1/k_B /K	c_2/k_B /K	c_3/k_B /K
CH _x – CH ₂ – CH ₂ – CH _y	0	355,03	-68,19	791,32
TAMie 15/40	c_0/k_B /K	c_1/k_B /K	c_2/k_B /K	c_3/k_B /K
–CH ₂ – CH ₂ – CH ₂ – CH ₂ –	0	355,03	-68,19	960,27
CH ₃ – CH ₂ – CH ₂ – CH ₂ –	0	355,03	-68,19	1241,86

Die neuen Parameter zeigen, dass sich im neuen Potential nur der c_3 -Parameter verändert. Dieser lässt sich an der Stelle $\phi = 0$ mit A_s wie folgt ermitteln

$$c_3^{\text{neu}} = \frac{2c_3^{\text{alt}} + A_s}{2}. \quad (3.55)$$

Das Torsionspotential bei den Olefinen, das die Rotation um die Doppelbindung beschreibt, ist ein harmonisches Potential und ist von der Erhöhung der Energiebarrieren nicht betroffen.

3.3.2 Bestimmung der Transporteigenschaften

3.3.2.1 Dynamische Viskosität

Die dynamische Scherviskosität η kann experimentell relativ einfach, z.B. mittels Viskosimeter bestimmt werden, sodass in der Literatur eine solide Datenlage vorhanden ist. Aus diesem Grund eignet sich die dynamische Viskosität auch an dieser Stelle zur Parametrisierung und Validierung von Kraftfeldern.

Die dynamische Viskosität lässt sich in molekulardynamischen Simulationen sowohl in Gleichgewichts- als auch in Nichtgleichgewichtssimulationen bestimmen. Die Anwendbarkeit, die Genauigkeit sowie die Effektivität von vier Methoden vergleicht Hess¹⁵³ dazu am Beispiel eines Lennard-Jones Fluides und zweier Wassermodelle. Die zwei beschriebenen Gleichgewichtsmethoden basieren auf der Fluktuation von Größen wie Impuls (transverse-current correlation function) und Druck¹⁵⁴. Zum Beispiel lässt sich η auf Basis des Systemdruckes mit der Green-Kubo Formulierung (Druckautokorrelation) und als Einsteinrelation ermitteln. Beide Methoden konvergieren jedoch sehr langsam, da der Druck im Volumen der Simulationsbox

stark fluktuiert.

Die Nichtgleichgewichtsmethoden nutzen Schergeschwindigkeiten zur Bestimmung der Viskosität. Diese werden durch Aufbringen einer externen Kraft oder durch Verschiebung der Randbedingungen erzeugt¹⁵³. Für diese Arbeit wird in GROMACS die Methode des periodischen Aufbringens einer Beschleunigungskraft \mathbf{a} genutzt, mit dem Ziel ein glattes Geschwindigkeitsprofil (mit kleinen Schergeschwindigkeiten) zu erzeugen, aus dem sich wiederum die Viskosität bestimmen lässt.

Das betrachtete Fluid lässt sich mit den Navier-Stokes Gleichungen beschreiben. Dabei wird angenommen, dass es sich um ein inkompressibles Fluid (mit konstanter Dichte) handelt, in dem kein Druckgradient herrscht

$$\rho \frac{\partial u_x(z)}{\partial t} = \rho a_x(z) + \eta \frac{\partial^2 u_x(z)}{\partial z^2}. \quad (3.56)$$

Die stationäre Lösung dazu lautet

$$0 = a_x(z) + \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 u_x(z)}{\partial z^2}. \quad (3.57)$$

Weiterhin gilt, dass die aufgebrachte Beschleunigungskraft \mathbf{a} nur in x-Richtung wirkt und a_y und a_z gleich Null sind wodurch u_y und u_z ebenfalls Null sind.

Die aufgebrachte Beschleunigung \mathbf{a} hat ein periodisches, glattes Profil und ist eine cos-Funktion mit

$$a_x(z) = \mathcal{A} \cos(kz) \quad \text{mit } k = \frac{2\pi}{l_z} \quad (3.58)$$

mit l_z als Boxlänge und \mathcal{A} als maximaler Amplitude. Daraus resultiert ein ebenfalls glattes, periodisches Geschwindigkeitsprofil für das sich mit $u_x(z) = 0$ bei t_0

$$u_x(z) = \mathcal{V} (1 - e^{-t/\tau_r}) \cos(kz) \quad \text{mit } \mathcal{V} = \mathcal{A} \frac{\rho}{\eta k^2} \quad (3.59)$$

ergibt mit der Korrelationszeit $\tau_r = \rho/(\eta k^2)$.

In der molekulardynamischen Simulation kann nun jedem Molekül zu jedem Zeitpunkt eine Beschleunigung nach Gl. 3.58 zugeführt werden. Die momentane mittlere Geschwindigkeit \mathcal{V}

wird dann bestimmt zu

$$\mathcal{V}(t) = 2 \frac{\sum_{i_1}^N m_i v_{i,x}(t) \cos(kr_{i,z}(t))}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (3.60)$$

mit $v_{i,x}$ als x-Komponente der Geschwindigkeit, $r_{i,z}$ der z-Koordinate und m_i als Atommasse. Damit lässt sich die Viskosität wie folgt bestimmen

$$\eta = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{V}} \frac{\rho}{k^2} . \quad (3.61)$$

\mathcal{V} kann nach etwa $t = 5\tau_r$ ermittelt werden, wenn sich die Amplitude des Geschwindigkeitsprofils entwickelt hat. Um die Viskosität korrekt aus diesem Profil zu berechnen, sollte das Geschwindigkeitsprofil weder an ein Wärmebad gekoppelt werden noch in die Berechnung der kinetischen Energie einbezogen werden. Für eine gute Statistik sollte \mathcal{V} größtmöglich sein, allerdings sollten die erzeugten Schergeschwindigkeiten so klein sein, dass sie das System möglichst wenig aus dem Gleichgewicht bringen. Als Richtwert für die Größe der Amplitude \mathcal{A} dient die maximale Schergeschwindigkeit s_{max} , mit der sichergestellt wird, dass das Fluid sich entspannen kann und die Moleküle nicht durch die Krafteinwirkung zerreißen. Die maximale Schergeschwindigkeit ergibt sich an der Stelle, an der $\cos(kz)$ Null wird zu

$$s_{max} = \mathcal{A} \frac{\rho}{\eta k} . \quad (3.62)$$

$1/s_{max}$ sollte größer als die Relaxationszeit eines Moleküls sein, die in der Regel mit ca. 10 ps angegeben wird.

Für die Bestimmung der dynamischen Viskosität ist eine Simulationszeit von 100 ps ausreichend. Dies hat ein Vergleich verschiedener Ensemblemittelwerte von 100 ps bis 10 ns gezeigt. Die Voraussetzung dafür ist, dass sich das Geschwindigkeitsfeld entwickelt hat und das System equilibriert ist. Dies ist in vergleichsweise kurzer Zeit möglich, da in den molekulardynamischen Simulationen die Startkonfiguration jedes Stoffes einem Gleichgewichtszustand der Flüssigphase im Dampf-Flüssig Gleichgewicht entspricht. Diese Konfiguration resultiert aus einer Monte Carlo Simulation, wie sie in Kap. 3.1 beschrieben ist. Ausgehend von diesen Koordinaten starten die molekulardynamischen Simulationen und benötigen eine bestimmte Zeit bis sie die Zieltemperatur und den Zieldruck erreicht haben.

3.3.2.2 Selbstdiffusionskoeffizient

Die Selbstdiffusion beschreibt den Diffusionsvorgang, den ein gedanklich markiertes Molekül durch die anderen ansonsten identischen Moleküle vollzieht. Die Diffusionsstromdichte lässt sich dabei mit dem 1. Fick'schen Gesetz aus dem Diffusionskoeffizienten sowie dem örtlichen Konzentrationsgradienten bestimmen.

Die zuverlässige experimentelle Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten ist vergleichsweise aufwendig und erfolgt für die in dieser Arbeit verwendeten Daten mittels Spin-Echo-Kernspinresonanzspektroskopie¹⁵⁵. Entsprechend lassen sich in der Literatur auch deutlich weniger Daten finden als für die dynamische Viskosität. An den wenigen Beispielen lässt sich jedoch auch hier eine Verbesserung der Vorhersage durch Manipulation des Torsionspotentials zeigen.

Der Selbstdiffusionskoeffizient D ist ein Maß für die Beweglichkeit von Molekülen innerhalb eines Fluides. Diese Beweglichkeit lässt sich in molekulardynamischen Simulationen mit zwei Ansätzen bestimmen¹⁵⁶. Zum einen mit Hilfe der Green-Kubo Relation, die die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion (VACF) nutzt. Der Diffusionskoeffizient wird hier berechnet zu

$$D = \frac{\int_0^\infty \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{v}(i, t) \cdot \mathbf{v}(i, t + t') \rangle dt'}{3N} \quad (3.63)$$

mit N als Anzahl der Moleküle und \mathbf{v} als Geschwindigkeit des Teilchens zu einem Zeitpunkt. Die VACF ist das Ensemblemittel aus dem Geschwindigkeitsquadrat der Teilchen zu verschiedenen Zeitpunkten. Sie ist außerdem eine Gleichgewichtsgröße und unabhängig vom Startzeitpunkt.

Der zweite Ansatz nutzt die mittlere Verschiebung der Moleküle (mean squared displacement MSD) und wird als Einsteinrelation bezeichnet. Der Diffusionskoeffizient wird hier berechnet zu

$$D = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{x}(i, t + t') - \mathbf{x}(i, t)|^2 \rangle}{6t'N} \quad (3.64)$$

mit dem Ensemblemittel der quadratischen Verschiebung der Teilchen als MSD. Für lange Simulationszeiten hängt das MSD linear von t ab und die Steigung der Gerade entspricht $2dD$ mit d als Dimension des Systems. In dieser Arbeit wird das MSD zur Ermittlung des Selbstdiffusionskoeffizienten genutzt.

Über die gesamte Simulationszeit wird die Konvergenz der Größen Temperatur, Druck und

Dichte sichergestellt, wobei alle drei Größen bereits nach 100 ps um einen konstanten Mittelwert fluktuieren. Für die Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten beträgt die Simulationszeit 10 ns, wobei jedoch nur der lineare Bereich für die Auswertung des MSD herangezogen werden sollte. Dazu wird für die ballistische Anfangsphase und den Bereich zunehmender Fluktuation am Ende jeweils 1 ns abgeschnitten. Das Auswertintervall beträgt damit 8 ns mit einer Schreibhäufigkeit von 16 ps

3.3.3 Simulationsdetails

Die molekulardynamischen Simulationen in GROMACS zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der dynamischen Viskosität werden im NpT Ensemble durchgeführt, das für die Druck- und Temperaturskalierung den Parrinello-Rahmann Barostat^{46,47} und den Velocity-rescaling Thermostat⁴⁴ nutzt. Der Barostat reguliert den Druck des Systems durch isotrope Skalierung des Simulationsvolumens. Der Thermostat reguliert die Temperatur des Systems durch eine Skalierung der Geschwindigkeit jedes Teilchens. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden mit dem leap-frog Algorithmus⁵⁰ integriert. Das Simulationsvolumen ist kubisch mit periodischen Randbedingungen mit einem Abschneideradius von 1,4 nm für die van-der-Waals Wechselwirkungen. Mit der Annahme $g(r) = 1$ außerhalb des Abschneideradius erfolgt die analytische Korrektur für den langreichweitigen Teil der Energie- und Druckberechnung. Die Moleküle werden mit dem TAMie Kraftfeld modelliert. Mit dem LINCS Algorithmus werden dabei die Bindungslängen, wie in Kap. 3.3.1 erläutert, konstant gehalten. Die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle werden erst ab den 1-5 Wechselwirkungen berücksichtigt.

Anmerkung zum Velocity-rescaling Thermostat: Basconi und Shirts¹⁵⁷ haben in einer Studie den Einfluss des Thermostats auf die Vorhersage von Transporteigenschaften sowie die Kinetik in molekulardynamischen Simulationen untersucht. Referenz sind dabei die Ergebnisse, die im NVE Ensemble erzielt werden, da sich hier das System nach den „wahren“, unbeeinflussten newtonschen Bewegungsgleichungen entwickelt. Die Studie zeigt, dass die Thermostate Berendsen, stochastic velocity-rescaling und Nosé-Hoover keine Abhängigkeiten des Diffusionskoeffizienten und der Viskosität von der Kopplungsstärke aufweisen und dem im NVE ermittelten Referenzwert entsprechen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der in dieser Arbeit gewählte Thermostat die Dynamik der Teilchen nicht unnatürlich beeinflusst.

Der verwendete stochastic velocity-rescaling Thermostat verbindet die Stabilität und Einfach-

heit des klassischen Berendsen Thermostates mit einem zusätzlichen stochastischen Anteil zu

$$dK = (K_0 - K) \frac{dt}{\tau_T} + 2 \cdot \sqrt{\frac{KK_0}{N_f}} \cdot \frac{dW}{\sqrt{\tau_T}}. \quad (3.65)$$

Mit $K_0 = 1/2N_f k_b T$ als konstante kinetische Energie des Systems bei der Solltemperatur T_0 , und K als fluktuierende kinetische Energie bei der aktuellen Temperatur T . N_f ist die Anzahl der Freiheitsgrade und dW das Wiener Rauschen¹⁵⁸. Mit diesem Ansatz lassen sich die Geschwindigkeiten, wie im Berendsen Thermostat, reskalieren und mit dem stochastischen Term zusätzlich der Abfall der kinetischen Energie K beschreiben.

3.4 Algorithmus zur Optimierung der Kraftfeldparameter

Ziel der Optimierung ist, die gleichzeitig gute Vorhersage der Eigenschaften Flüssigdichte und Sättigungsdampfdruck in Dampf-Flüssig Gleichgewichten sowohl von Reinstoffen als auch von Mischungen. Gegenstand der Optimierung sind die Parameter σ und ϵ , die die van der Waals Wechselwirkungen charakterisieren sowie der repulsive Exponent n des intermolekularen Potentials sowie die Bindungslänge zwischen zwei Atomgruppen (hier der Abstand zur CH_3 -Gruppe). Mit dem hier vorgestellten Algorithmus konvergieren auch mehrdimensionale Optimierungen in wenigen Zyklen zum Optimum.

Der zu Grunde liegende Optimierungsalgorithmus mit Hilfe der PC-SAFT Zustandsgleichung wurde für Reinstoffe von van Westen⁹⁸ und für Mischungen von Schacht et al.¹⁵⁹ beschrieben und wird hier in angepasster Form für die Optimierung der intermolekularen Kraftfeldparameter verwendet. Dabei wird die Abweichung der Vorhersage der PC-SAFT Zustandsgleichung vom Experiment ausgewertet und in der Formulierung der Zielfunktion der Optimierung berücksichtigt. Beschrieben ist die Methode in der Veröffentlichung von Hemmen und Groß²⁵.

PC-SAFT ist eine analytische Zustandsgleichung, mit der sich Phasengleichgewichtseigenschaften für eine große Anzahl an Komponenten mit guter Genauigkeit korrelieren lassen^{29,117,160}. Das in der Zustandsgleichung verwendete molekulare Modell ist gröber als das Modell der Molekularsimulation. Es setzt Moleküle aus tangential aneinandergereihten, sphärisch symmetrischen Segmenten zusammen, die keine Einschränkung bezüglich des Bindungswinkels erfahren. Dennoch lassen sich die Parameter dieser beiden Modelle mit den geeigneten Annahmen ineinander überführen⁹⁸.

Der Zusammenhang der van der Waals Kraftfeldparameter und der PC-SAFT Parameter (für unpolare Substanzen) ist durch drei Gleichungen approximiert, welche die drei Reinstoffparameter des PC-SAFT Modells \hat{m} , $\hat{\sigma}$ und $\hat{\epsilon}$ beschreiben⁹⁸.

Jedem Atom oder jeder Atomgruppe des Kraftfeldes wird eine Anzahl sphärischer Segmente der PC-SAFT Gleichung zugeordnet. Diese Anzahl ist als reale Zahl definiert und hat oft Zahlenwerte kleiner als 1, die dann für einen Anteil an einem sphärischen Segment stehen. Das Sauerstoffatom einer Ethergruppe i , beispielsweise, trägt mit $m_i = 0,4$ Anteilen zu einem sphärischen Segment bei. Zahlenwerte für m_i sind einer Gruppenbeitragsmethode für das PC-SAFT Modell entnommen¹²³. Die Gesamtzahl an Segmenten für das PC-SAFT Modell ergibt

sich dann zu

$$\hat{m} = \sum_i^{\text{Atomgruppen}} N_i m_i \quad (3.66)$$

mit N_i als Anzahl der Atomgruppen vom Typ i . Mit der Annahme, dass ein Molekül in beiden molekularen Modellen das gleiche „Volumen“ einnimmt, wird der Parameter für den Segmentdurchmesserparameter $\hat{\sigma}$ (PC-SAFT) zu den Segmentdurchmesserparametern des Kraftfeldes σ_{ii} in Beziehung gesetzt

$$\hat{m} (\hat{\sigma} \phi_\sigma)^3 = \sum_i^{\text{Atomgruppen}} N_i m_i \sigma_{ii}^3. \quad (3.67)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Energieparameter $\hat{\epsilon}/k_B$ des PC-SAFT Modells und den van der Waals Energieparametern ϵ_{ij} des Kraftfeldes kann mit einem störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung abgeschätzt werden, der zu

$$\hat{m}^2 (\hat{\sigma} \phi_\sigma)^3 (\hat{\epsilon} \phi_\epsilon) = \sum_i^{\text{Atomgruppen}} \sum_j^{\text{Atomgruppen}} N_i N_j \sigma_{ij}^3 \epsilon_{ij} \quad (3.68)$$

führt. Die Herleitung des Ansatzes ist von van Westen⁹⁸ beschrieben. Die Faktoren ϕ_σ und ϕ_ϵ korrigieren für alle Annahmen, die getroffen werden⁹⁸. Beide Parameter sind temperaturunabhängig und für ein Lennard-Jones Potential nahe eins⁹⁸. Eine Analyse hat gezeigt, dass die Optimierung insensitiv bezüglich der Wahl des Gruppenbeitragsparameters m_i ist. Mit den oben gezeigten drei Beziehungen Gl. 3.66-3.68 lassen sich nun die PC-SAFT Parameter als Funktion der Kraftfeldparameter darstellen.

Die Optimierung selbst ist iterativ und benötigt zu Beginn Startwerte für die Kraftfeldparameter. Vektor \mathbf{p} enthält alle Kraftfeldparameter σ_{ii} und ϵ_{ii} der anzupassenden Atomgruppen i . Die Ergebnisse der Molekularsimulation mit diesen Parametern werden in der Observablen $\Omega_n^{\text{sim}}(\mathbf{p})$ zusammengefasst. Die experimentellen Daten sind in Ω^{exp} enthalten. Index n zählt die Datenpunkte $n = 1, \dots, N^{\text{exp}}$.

In der Arbeit von Hemmen und Gross²⁵ wird gegenüber der ersten Implementierung⁹⁸ eine Modifikation des Algorithmus vorgeschlagen. Die praktische Wirkung dieser Modifikation ist zwar gering, jedoch ist sie von konzeptioneller Bedeutung. Mit der Modifikation wird erreicht, dass das Optimum der Zielfunktion in der Kraftfeldanpassung nicht von Näherungen oder Modellschwächen von PC-SAFT abhängt. Der Nachweis ist in der Appendix der Referenz²⁵

dargestellt.

Die Zielfunktion ergibt sich zu

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{N^{\text{exp}}} \sum_{n=1}^{N^{\text{exp}}} \left(\frac{\Omega_n^{\text{sim}}(\mathbf{p}) - \Omega_n^{\text{exp}}}{\Omega_n^{\text{exp}}} \right)^2. \quad (3.69)$$

Im ersten Schritt der Optimierung werden die Korrekturfaktoren ϕ_σ und ϕ_ϵ so angepasst, dass das PC-SAFT Modell die Eigenschaften $\Omega_n^{\text{sim}}(\mathbf{p})$ möglichst genau wiedergibt. Die verbleibenden Abweichungen werden im Vektor $\Delta\Omega_n$ gespeichert. Im zweiten Schritt wird die Zielfunktion $f(\mathbf{p})$ nach Gl. 3.69 im Rahmen der PC-SAFT Zustandsgleichung mit den Parametern des Vektors \mathbf{p} als Freiheitsgrade minimiert. Die simulierten Werte $\Omega_n^{\text{sim}}(\mathbf{p})$ werden dabei um den Vektor $\Delta\Omega_n$ korrigiert um die Abweichungen der PC-SAFT Darstellung zu berücksichtigen. In der nächsten Iteration werden mit dem optimierten Parametersatz \mathbf{p} neue Molekularsimulationen durchgeführt deren Ergebnisse erneut in die Parameteroptimierung einfließen. Das Mitführen des Residuenvektors $\Delta\Omega_n$ bewirkt das Verschwinden des Beitrags von PC-SAFT im Minimum der Zielfunktion.

Da die PC-SAFT Zustandsgleichung hier genutzt wird um Kraftfeldparameter anzupassen, die nicht auf einem 12-6 Lennard-Jones Potential basieren, soll hier kurz die Rolle der Abweichungen $\Delta\Omega_n$ zwischen PC-SAFT und den simulierten Ergebnissen diskutiert werden. Betrachtet man ein Kraftfeld, mit dem nur sehr geringe Abweichungen von den Experimenten erzielt werden, sollten die Abweichungen, die bei der Beschreibung der Simulationsergebnisse durch PC-SAFT entstehen, das Optimierungsergebnis nicht beeinflussen. Es ist also zielführend im zweiten Schritt, bei der Anpassung des PC-SAFT-Verlaufes an experimentelle Ergebnisse, die Abweichung $\Delta\Omega_n$, die durch die PC-SAFT Beschreibung im ersten Schritt entsteht, zu berücksichtigen. Für ein perfektes Kraftfeld, das gegenüber den experimentellen Observablen keine Abweichungen zeigte, ginge die Zielfunktion dann gegen Null. Für eine schwache analytische Zustandsgleichung könnte die Optimierung zwar langsam konvergieren, da das analytische Modell schwache Näherungen für die Ableitungen der Zielfunktion bezüglich der Kraftfeldparameter liefern könnte. Findet jedoch Konvergenz statt, so ist das Minimum der Zielfunktion nicht durch das analytische Modell beeinflusst (Hemmen und Groß 2015²⁵).

Die Praxis hat für die PC-SAFT Zustandsgleichung gezeigt, dass eine vierdimensionale Optimierung in drei bis fünf Iteration konvergiert was darauf hindeutet, dass die Zielfunktion lokal gut angenähert wird. Diese Einschätzung erhält auch Rückhalt durch die Beobachtung, dass für die Bedingungen, die hier betrachtet werden, die Abweichungen von PC-SAFT sowohl zu den experimentellen Werten als auch zu Ergebnissen von Molekularsimulationen bei $\pm 1\%$

liegen. Eine Änderung optimierter Parameter und eine erneute Optimierung dieser führten zu den gleichen Parametern (innerhalb der Unsicherheit der Simulationsergebnisse). Die Anwendung des Algorithmus auf Fluide, die mit einem Mie 14-6 Potential beschrieben werden, führt zu einem Parameter ϕ_ϵ in Gl. 3.68 der stark von eins abweicht, wobei die Konvergenz der Optimierung nicht beeinflusst wird.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die Parametrisierung des neu entwickelten TAMie-Kraftfeldes vorgestellt sowie die damit berechneten Phasengleichgewichtsverläufe gezeigt.

Anhand der n-Alkane wird zunächst das Vorgehen der hier verwendeten, mehrdimensionalen Parameteroptimierung erläutert. Dabei werden bis zu vier Parameter simultan optimiert und zwei weitere als Parameterstudie systematisch variiert. Die hier vorgestellten Parametrisierungen wurden bereits von Hemmen et al. veröffentlicht^{25,26}.

Die Simulationsergebnisse sind als Verläufe für das Dampf-Flüssig Gleichgewicht jeweils im Temperatur-Dichte Diagramm sowie in der logarithmischen Auftragung des Druckes über der inversen Temperatur dargestellt. Dabei werden sowohl die Stoffe betrachtet, die Teil der Optimierung waren, als auch Testkomponenten der gleichen homologen Reihe, an denen die Transferierbarkeit der ermittelten Parameter validiert wurde.

Die Vorhersagekraft der Simulationemethode für binäre Mischungen wird an zwei Mischungen sowohl für das Dampf-Flüssig als auch für ein Flüssig-Flüssig Gleichgewicht gezeigt.

Die Ergebnisse der Transporteigenschaften dynamische Viskosität und Selbstdiffusionskoeffizient machen deutlich, dass sich mit den optimierten Parametern des TAMie Kraftfeldes auch dynamische Größen vorhersagen lassen und durch Veränderungen im Torsionspotential noch deutlich verbessern lassen.

4.1 Mehrdimensionale Kraftfeldparameteroptimierung

Grundlage für die Parameteroptimierung bilden die n-Alkane, da ihre CH₃ und CH₂ Gruppen das Grundgerüst der organischen Kohlenwasserstoffe bilden. Die Kraftfeldparameter der n-Alkane werden zunächst in sechs Dimensionen untersucht. Diese sind die Mie-Potentialparameter $\{\sigma_{CH_3}, \epsilon_{CH_3}, \sigma_{CH_2}, \epsilon_{CH_2}\}$, der repulsive Exponent $n = n_{CH_3,CH_3} = n_{CH_2,CH_2}$ sowie die Verlängerung der Bindungslänge Δl der CH₃-Gruppe. Für eine kompakte Notation ist hier $\sigma_i = \sigma_{ii}$ und $\epsilon_i = \epsilon_{ii}$ definiert. Die σ_i und ϵ_i Parameter

der CH_3 - und CH_2 -Gruppe werden mit dem in Kap. 3.4 beschriebenen Algorithmus optimiert und dabei an die experimentellen und quasiexperimentellen Daten der Komponenten Propan, Butan, Hexan und Oktan angepasst. Die Zielfunktion (Gl. 3.69) umfasst Sättigungsdampfdrücke sowie Flüssigdichten für definierte Temperaturen.

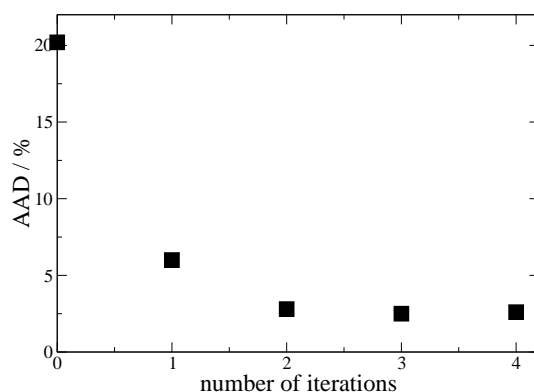


Abbildung 4.1: Iterationsverlauf einer 4-dimensionalen Optimierung (Hemmen et al.²⁵)

Der Iterationsverlauf für die vier-dimensionale Optimierung $\{\sigma_{\text{CH}_3}, \epsilon_{\text{CH}_3}, \sigma_{\text{CH}_2}, \epsilon_{\text{CH}_2}\}$ für den repräsentativen Fall ($n = 16$, $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$) ist in Abb. 4.1 zu sehen. Bereits nach der zweiten Iteration ist die absolute gemittelte Abweichung kleiner 5%. Am Ende liegt sie für dieses Beispiel bei 2%. Auch für andere Kombinationen aus repulsivem Exponenten n und Δl zeigt sich eine ähnlich schnelle Konvergenz in den Abweichungen. Somit wird deutlich, dass der Algorithmus für die Optimierung der Kraftfeldparameter bereits in vier bis fünf Schritten konvergiert. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Zielfunktion in der Optimierung als mittlere quadratische Abweichung der Simulationsergebnisse zu den experimentellen und quasiexperimentellen Daten definiert ist, jedoch in Abb. 4.1 und auch bei den weiteren Betrachtungen die absolute gemittelte Abweichung (AAD) in % gemäß

$$AAD\% = \frac{100}{N^{\text{exp}}} \sum_{n=1}^{N^{\text{exp}}} \left| \frac{\Omega_n^{\text{sim}}(\mathbf{p}) - \Omega_n^{\text{exp}}}{\Omega_n^{\text{exp}}} \right| \quad (4.1)$$

aufgetragen ist. Der Grund dafür ist, dass die Zahlenwerte dieser Größe leichter interpretierbar sind.

Während die vier Kraftfeldparameter innerhalb des Algorithmus systematisch optimiert werden, werden die zwei Dimension n (repulsiver Exponent des Mie-Potentials) und Δl (Verlängerung der Bindungslängen der CH_3 -Gruppe), als Parametervariation untersucht. Potoff et al.^{21,22} zeigen auf, dass sich die Vorhersage des Sättigungsdampfdruckes durch die Variation

des repulsiven Exponenten beeinflussen lässt. Sie verwenden $n = 16$ für die Beschreibung der n-Alkane und Olefine^{21,22}. In dieser Arbeit wird der repulsive Exponent zwischen den Werten für das Lennard-Jones Potential ($n = 12$) und dem von Potoff et al.^{21,22} verwendeten Exponenten ($n = 16$) für die Parameterstudie variiert. Nath et al.⁶³, Toxvaerd⁶⁹ und Ungerer et al.^{17-20,70-79} regen weiterhin an die Position des Wechselwirkungszentrums von der des Massezentrums einer Atomgruppe abzurücken, um damit die an das C-Atom gebundenen Wasserstoffatome zu berücksichtigen, mit dem Ziel sehr gute Ergebnisse in der Wiedergabe statischer und dynamischer Eigenschaften zu erreichen. Der Abstand zwischen Wechselwirkungs- und Massezentrum wird in dieser Arbeit mit Δl beschrieben. Um die gebundenen Wasserstoffatome nicht überproportional zu bewerten (gemessen am TraPPE¹ CH₃-Durchmesser von 3,75 Å), wird Δl zwischen 0 Å und 0,2 Å variiert.

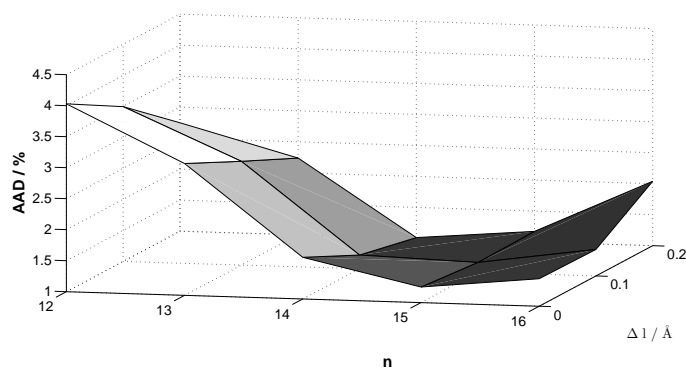


Abbildung 4.2: Absolute gemittelte Abweichung ($AAD\%$), für jeden Punkt der Fläche optimiert in $\{\sigma_{CH_3}, \epsilon_{CH_3}, \sigma_{CH_2}, \epsilon_{CH_2}\}$, als Funktion von n und Δl (Hemmen et al.²⁵)

Abb. 4.2 zeigt den Verlauf der mittleren Abweichung $AAD\%$ als Funktion der beiden Parameter n und Δl . Jeder Punkt in dieser Fläche stellt ein Optimum der gleichzeitigen Mie-Potentialparameteroptimierung ($\sigma_{CH_3}, \epsilon_{CH_3}, \sigma_{CH_2}, \epsilon_{CH_2}$) für die vier Komponenten Propan, Butan, Hexan und Oktan dar. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 4.1 genannt. Entlang der x-Achse lässt sich mit steigendem Exponenten eine Verringerung der Abweichung erzielen, die jedoch für $n = 16$ wieder ansteigt. Mit steigendem Parameter Δl lässt sich für kleine bis mittlere n eine Verringerung der Abweichung erzielen. Für $n = 16$ verhält es sich umgekehrt. Hier steigt die Abweichung mit steigendem Δl . Das Minimum in dieser Abbildung liegt bei $n = 15$ und $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$. Es stellt das Optimum dieser sechs-dimensionalen Optimierung dar.

Tabelle 4.1: AAD /% für die 6-dimensionale Optimierung (Hemmen et al.²⁵)

n	$\Delta l / \text{\AA}$	AAD-%		
		p^{sat}	ρ^L	T^c
12	0	5,680	2,378	3,404
12	0,1	4,973	2,020	3,060
12	0,2	3,794	1,701	2,481
13	0	4,463	1,789	2,376
13	0,1	3,498	1,776	2,443
13	0,2	2,938	1,536	2,152
14	0	1,872	1,470	1,903
14	0,1	1,210	1,231	1,664
14	0,2	1,091	0,937	1,171
15	0	1,417	1,085	1,366
15	0,1	1,343	0,974	1,185
15	0,2	1,618	0,729	0,796
16	0	1,552	1,334	0,902
16	0,1	2,107	0,747	0,519
16	0,2	3,334	0,745	0,697

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die absoluten mittleren Abweichungen aufgelöst nach Sättigungsdampfdruck, Flüssigdichte und kritischem Punkt. Der kritische Punkt, welcher hier berechnet wird, ist nicht der zum unendlich großen Volumen extrapolierte Wert. Es handelt sich stattdessen um kritische Temperaturen, die zum simulierten Volumen gehören.

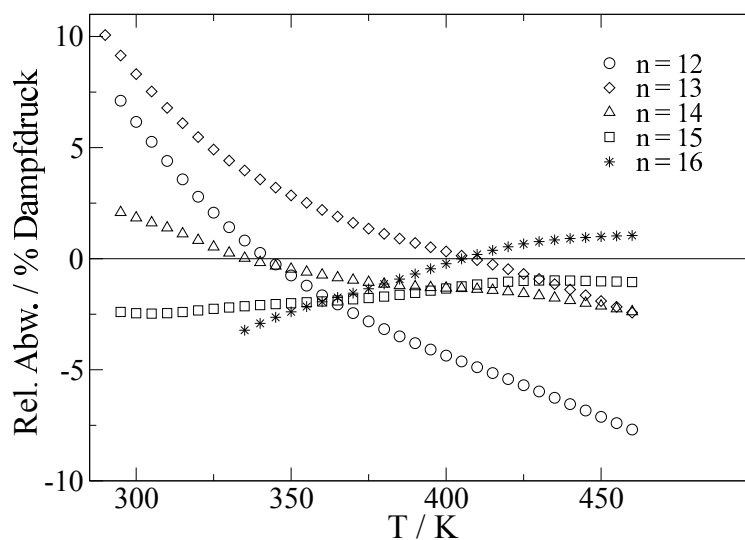


Abbildung 4.3: Relative Abweichung im Dampfdruck für $n \in [12, 14, 15, 16]$ und $\Delta l = 0\text{\AA}$ (Hemmen et al.²⁵).

Abb. 4.3 zeigt den Verlauf der relativen Abweichung des simulierten Sättigungsdampfdruckes vom quasiexperimentellen Wert über einen breiten Temperaturbereich am Beispiel von n-Hexan. Dabei ändert sich die Abweichung stark mit der Änderung von n . Für kleine n wird der Verlauf der Dampfdruckkurve kaum wiedergegeben, da für kleine Temperaturen die simulierten Werte nach oben und für den hohen Temperaturbereich die simulierten Werte nach unten vom quasiexperimentellen Wert abweichen. Mit der Steigerung von n lässt sich der Kurvenverlauf jedoch zunehmend besser darstellen, bis sich für $n = 16$ die Abweichung umkehrt und für hohe Temperaturen eine positive und für niedrige Temperaturen eine negative Abweichung vom quasiexperimentellen Wert zeigt. Dieser Verlauf deckt sich mit den Ergebnissen von Potoff und Bernard-Brunel²¹. Eine Erhöhung des repulsiven Exponenten resultiert im Verlauf des intermolekularen Potentials in einem steileren repulsiven Ast. Gleichzeitig erhöht sich aber auch das Potential im attraktiven Teil. Diese Erhöhung bedeutet eine stärkere Wechselwirkung der Atomgruppen auf kurzem Abstand und bedingt eine Reduktion des Dampfdruckes. Der optimale Wert ergibt sich für n-Hexan mit $n = 15$. Der dargestellte Verlauf ist repräsentativ für alle in der Zielfunktion betrachteten n-Alkane (Propan, Butan, Hexan, Oktan).

Für die endgültige Wahl werden jedoch alle Komponenten sowie der Verlauf der Flüssigdichten mit einbezogen, sodass sich ein optimaler repulsiver Exponent von $n = 14$ für die Optimierung der CH_3 und CH_2 -Gruppen ergibt.

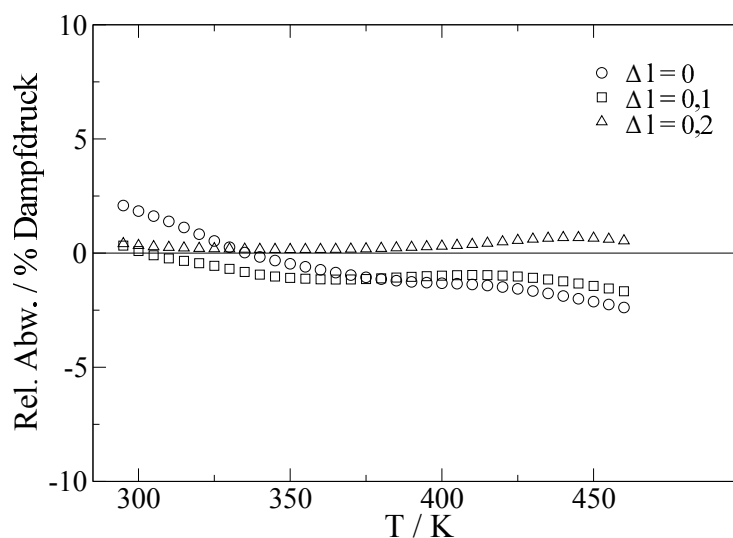


Abbildung 4.4: Relative Abweichung im Dampfdruck für $\Delta l \in [0; 0,1; 0,2] \text{ \AA}$ und $n = 14$ (Hemmen et al.²⁵).

Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der relativen Abweichung des simulierten Sättigungsdampfdruckes vom quasiexperimentellen Wert in Abhängigkeit vom Parameter Δl am Beispiel von n-Hexan. Dabei ändert sich die Abweichung nur schwach mit der Änderung von Δl . Es zeigt sich, dass sich mit einer Erhöhung von Δl die Abweichung für niedrige und mittlere Temperaturen reduzieren lässt. Im hohen Temperaturbereich jedoch ändert die Abweichung das Vorzeichen und lässt sich nur leicht reduzieren. Diese Beobachtungen decken sich mit denen von Ungerer¹⁷, der für ein $\Delta l = 0,21584 \text{ \AA}$ der CH_3 -Gruppe (gemeinsam mit einem $\Delta l = 0,38405 \text{ \AA}$ der CH_2 -Gruppe) Eigenschaften des Phasengleichgewichtes für n-Alkane am besten wiedergeben konnte. Eine weitere Erhöhung des Δl -Parameters brachte keine weitere Verbesserung der Ergebnisse. In dieser Arbeit soll ein Maximalwert von $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$ nicht überschritten werden, um die physikalische Bedeutung des Parameters (die Berücksichtigung der Wasserstoffwechselwirkungen in der CH_3 -Gruppe) nicht zu übertreiben.

Betrachtet man die Ergebnisse in Abb. 4.2 - 4.4 und Tab. 4.1 ergeben sich für die Parameterkombinationen $n = 15$ und $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$ sowie $n = 14$ und $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$ ähnlich gute Resultate. Die Variation des repulsiven Exponenten wird in diesen Studien auf Integerwerte beschränkt. Die Präferenz liegt am Ende bei $n = 14$, da sich mit einer geraden Zahl ebenso Integerwerte für die kreuzweisen repulsiven Exponenten (mit der Mischungsregel $n_{ij} = (n_{ii} + n_{jj})/2$) ergeben. Unter Berücksichtigung der oben genannten Aspekte ergibt sich für die Parameteroptimierung der CH_3 - und CH_2 -Gruppe als Optimum $n = 14$ und für die Verlängerung der Bindungslänge der randständigen CH_3 -Gruppe $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$.

4.2 Die Parameter des neu entwickelten TAMie Kraftfeldes

Das neu entwickelte TAMie Kraftfeld (Transferable Anisotropic Mie Potential), das hier vorgestellt wird, wurde bereits im Vorfeld von Hemmen et al. in den Literaturreferenzen 25 und 26 publiziert. Von Weidler und Groß erfuhr das Kraftfeld eine Erweiterung für Aldehyde, Ketone und kleine zyklische Alkane¹⁶¹, eine Individualisierung für Alkane, Olefine, Ether und Ketone¹⁶² sowie eine genauere Betrachtung der binären Mischungen mit diesen Komponenten¹⁶³. Von Waibel, Stierle und Groß wurde die Optimierung und anschließende Transferierbarkeit der kreuzweise wechselwirkenden Energieparameter für n-Alkane in einer Mischung mit Stickstoff untersucht¹⁶⁴.

Das neu entwickelte TAMie Kraftfeld umfasst in dieser Arbeit die Stoffgruppen der kettenförmigen und verzweigten Alkane, die kettenförmigen Olefine und die Ether. Für diese Stoffgruppen sind die Mie-Potential Parameter, repulsive Exponenten, und im Falle der Ether, die Partialladung optimiert. Neben den neuen Parametern werden auch das molekulare Modell sowie die verwendeten Potentialfunktionen zur Beschreibung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen des TAMie Kraftfeldes erläutert.

Im TAMie Kraftfeld werden die Moleküle mit dem united atom Modell beschrieben, bei dem ein Kohlenstoffatom und die kovalent daran gebundenen Wasserstoffatome zu einer Atomgruppe zusammengefasst sind. Das Massenzentrum und das Wechselwirkungszentrum einer solchen Atomgruppe befinden sich dabei im geometrischen Zentrum des Kohlenstoffatoms, mit der Ausnahme der CH₃-Gruppe, bei der sich das Wechselwirkungszentrum etwas außerhalb davon befindet, um der Anwesenheit der Wasserstoffatome Rechnung zu tragen. Das Wechselwirkungszentrum wird dabei auf der Verbindungsachse zweier benachbarter Atomgruppen um den Betrag Δl verschoben. Daraus resultiert eine einfache Verlängerung der Bindungslänge um Δl . Diese Verlängerung wird in der Parameteroptimierung als Freiheitsgrad betrachtet. Die dargestellten Ergebnisse der Alkane, Olefine und Ether sind mit einem $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$ der CH₃-Atomgruppe simuliert.

Der Ansatz Massen- und Kraftzentrum einer Atomgruppe im molekularen Modell von einander zu entfernen stammt ursprünglich von Toxvaerd's¹⁶⁵ anisotropem Atomgruppenmodell für CH₃- und CH₂-Gruppen, mit dem Ziel auch die Anwesenheit der Wasserstoffatome zu berücksichtigen. Dies führt zu einem aufwendigeren configurational bias Algorithmus für das Einsetzen und Herausnehmen von Molekülen, da das Sampling der Bindungs- und Torsionswinkel deutlich komplexer wird. Das bedeutet, dass beim Einsetzen einer zweiten Atomgruppe

zwar deren Massenzentrum im Abstand der Bindungslänge zur ersten Atomgruppe festliegt, das Wechselwirkungszentrum aber von der Position der dritten Atomgruppe abhängt, da sich die Lage der Wasserstoffatome der zweiten Atomgruppe erst damit ergeben. Obwohl Smit et al.⁵⁴ eine daraufhin angepasste configurational bias Methode vorgeschlagen haben, wird im TAMie Kraftfeld bisher nur die CH₃-Gruppe anisotrop behandelt und das Wechselwirkungszentrum nach außen gerückt.

Die van der Waals Paarwechselwirkungen $u(r_{ij})$ werden mit dem Mie-Potential, einem generalisierten Lennard-Jones Potential, beschrieben

$$u(r_{ij}) = c_n \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^m \right]. \quad (4.2)$$

Der Vorfaktor c_n

$$c_n = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \quad (4.3)$$

stellt sicher, dass das Minimum der Potentialfunktion bei $-\epsilon_{ij}$ liegt. r_{ij} ist der Abstand zwischen zwei Wechselwirkungszentren i und j , ϵ_{ij} und σ_{ij} sind der Energie- und Durchmesserparameter des Kraftfeldes. Der Term mit dem Exponenten m repräsentiert den attraktiven Anteil der van der Waals Wechselwirkungen, der auf der induzierten Dipol-Dipol Wechselwirkung unpolarer Moleküle beruht. Der attraktive Exponent $m = 6$ hat zudem eine physikalische Bedeutung, da der führende Term der dispersiven Energieexpansion ebenfalls den Exponenten 6 hat¹⁶⁶. Der repulsive Exponent n variiert im TAMie Kraftfeld für einzelne Atomgruppen wobei eine Beschränkung auf ganzzahlige Werte vorgenommen ist. Um auch unter Anwendung von Kombinationsregeln ganzzahlige Exponenten zu erreichen, werden darüber hinaus nur gerade Werte für n erlaubt.

Das intermolekulare Potential $u(r_{ij})$ beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Atomgruppen, die sowohl zu verschiedenen Molekülen gehören als auch zwischen Atomgruppen innerhalb eines Moleküls, die mindestens drei Bindungslängen voneinander entfernt sind. Als effektives Paarpotential berücksichtigt es zudem den Einfluss von Mehrkörper Wechselwirkungen. Mit den Lorentz-Berthelot Kombinationsregeln^{121,122} werden die Wechselwirkungsparameter zwischen ungleichen Atomgruppen beschrieben als

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2 \quad (4.4)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}. \quad (4.5)$$

Für die Wechselwirkung zwischen Atomgruppen mit unterschiedlichen repulsiven Exponenten $n_{ii} \neq n_{jj}$ schlagen Potoff und Bernard-Brunel²¹ eine arithmetische Mittlung mit

$$n_{ij} = 0,5(n_{ii} + n_{jj})$$

vor, die im TAMie Kraftfeld übernommen wird.

Tabelle 4.2: TAMie Kraftfeld: van der Waals Mie-Parameter und coulombsche Partiaalladungen (Hemmen et al.^{25,26})

Atomgruppe	$\epsilon/k_B /K$	$\sigma / \text{Å}$	n	q(e)
–CH ₃ (sp ³) alle	136,318	3,6034	14	
–CH ₂ (sp ³) alle	52,9133	4,0400	14	
=CH ₂ (sp ²) n-Olefine	100,681	3,6005	14	
=CH(sp ²) n-Olefine	53,9515	3,8234	14	
> CH(sp ³) verzweigt	14,5392	4,3656	14	
> C < (sp ³) verzweigt	1,0	6,0	14	
–CH ₃ (sp ³) Ethan	130,780	3,6463	14	
–CH ₃ – Ether	136,318	3,6034	14	+0,15
–CH ₂ – Ether	52,9133	4,0400	14	+0,15
–O– Ether	83,3952	2,8359	12	-0,30
–O– Dimethylether ²⁶	54,36	3,213	12	-0,35

Tabelle 4.3: TAMie Kraftfeld: intramolekulare Kraftfeldparameter: Bindungslänge

Bindungstyp	$r_0 / \text{Å}$	Ref.
CH _x (sp ³) – CH _y (sp ³) $x, y \in [0, 1, 2]$	1,54	1,167
CH ₃ (sp ³) – CH _x (sp ³) $x \in [0, 1, 2]$	1,54 + 0,2	Hemmen et al. ²⁵
CH ₃ (sp ³) – CH ₃ (sp ³) Ethan	1,54 + 2*0,2	Hemmen et al. ²⁵
CH(sp ²) = CH _z (sp ²) $z \in [1, 2]$	1,33	3
CH _z – O(ether) $z \in [1, 2]$	1,41	16
CH ₃ – O(ether)	1,61	Hemmen et al. ²⁶

Die Parameter des neuen TAMie Kraftfeldes sind in den Tabellen 4.2 und 4.3 angegeben. Tab. 4.2 gibt einen Überblick über die van der Waals Parameter σ_{ii} und ϵ_{ii} , den repulsiven Exponenten n_{ii} und die Partialladungen q_i der Ether. Tab. 4.3 enthält die Bindungslängen für die in dieser Arbeit betrachteten Atomgruppen. Alle Atomgruppen für die keine Hybridisierung angegeben ist, sind dabei sp^3 -hybridisiert.

Für die Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen nutzt das TAMie Kraftfeld eine Parametrisierung aus der Literatur^{1,12,54,59,167,168}. Die Bindungslängen zwischen Atomgruppen in einem Molekül werden als konstant modelliert, da die Vibration der Bindungslänge hochfrequent ist und eine kleine Amplitude hat, sodass ihr Effekt für viele Fluide vernachlässigbar ist³³. Die Bindungswinkel zwischen Wechselwirkungszentren sind flexibel und werden, basierend auf einem harmonischen Potential, mit

$$u_{bend}(\theta) = k_{\theta}/2(\theta - \theta_0)^2 . \quad (4.6)$$

beschrieben. k_{θ} , θ , θ_0 sind die Kraftkonstante, der Bindungswinkel und der Null-Kelvin Winkel. Die Torsion zwischen vier aufeinanderfolgenden Atomgruppen wird mit einer Kosinusreihe aus dem OPLS-UA Modell¹² beschrieben als

$$u_{tor}(\phi) = c_0 + c_1[1 + \cos(\phi)] + c_2[1 - \cos(2\phi)] + c_3[1 + \cos(3\phi)]. \quad (4.7)$$

Wird um eine Doppelbindung tordiert (wie bei cis-/trans- Isomeren der Olefine), so ist diese nicht mehr frei drehbar und die Torsion wird mit einem harmonischen Potential beschrieben als

$$u_{tor}(\phi) = d_0/2(\phi - \phi_0)^2 \quad (4.8)$$

mit d_0 als Kraftkonstante und ϕ_0 als Null-Kelvin Winkel. Beide Parameter dieses Potentials wurden an komplett entspannte Strukturen angepasst und aus der Literatur¹⁶⁷ übernommen. In den Tabellen 4.4 und 4.5 sind die Parameter der intramolekularen Potentiale aufgelistet.

Tabelle 4.4: TAMie Kraftfeld: intramolekulare Kraftfeldparameter: Bindungswinkel

		Θ_0 /deg	k_Θ/k_B /K	Ref.
$\text{CH}_x - \text{CH}_2(\text{sp}^3) - \text{CH}_y$	$x, y \in [2, 3]$	114	62500	1,59
$\text{CH}_x - \text{CH}(\text{sp}^3) - \text{CH}_y$		112	62500	2,59
$\text{CH}_x - \text{C}(\text{sp}^3) - \text{CH}_y$		109,47	62500	2,59
$\text{CH}_x - \text{CH}(\text{sp}^2) = \text{CH}_w(\text{sp}^2)$	$w \in [1, 2]$	119,7	70420	59,168
$\text{CH}_x - \text{O}(\text{ether}) - \text{CH}_y$		112	60400	16,168
$\text{CH}_x - \text{CH}_2(\text{sp}^3) - \text{O}(\text{ether})$		112	50300	16,168

Tabelle 4.5: TAMie Kraftfeld: intramolekulare Kraftfeldparameter: Torsion

		c_0/k_B /K	c_1/k_B /K	c_2/k_B /K	c_3/k_B /K	Ref.
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_y$	$x, y \in [2, 3]$	0	355,03	-68,19	791,32	1,12
$\text{CH}_x - \text{CH} - \text{CH}_z - \text{CH}_y$	$z \in [0, 1, 2]$	-251	428,73	-111,85	441,27	12,169
$\text{CH}_x - \text{C} - \text{CH}_z - \text{CH}_y$		0	0	0	461,29	12,169
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_x$		688,5	86,36	-109,77	-282,24	3,12
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_y$		0	725,35	-163,75	558,2	4,16,168
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$		0	176,62	-53,34	769,93	4,16,168
		d_0 /K	ϕ /rad	Ref.		
$\text{CH}_x - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_y$ (cis)	$x, y \in [2, 3]$	12400	π	3		
$\text{CH}_x - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_y$ (trans)	$x, y \in [2, 3]$	13400	0	3		

4.3 Dampf-Flüssig Gleichgewicht der Reinstoffe

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse für die Reinstoffe der homologen Reihen der n-Alkane, verzweigten Alkane, n-Olefine und Ether dargestellt, die mit dem neuen TAMie Kraftfeld berechnet wurden. Die Auftragung der Ergebnisse erfolgt im Vergleich zu experimentellen und quasiexperimentellen Daten sowie zu Referenzkraftfeldern aus der Literatur. Die im Text angegebene Abweichung in Prozent (*AAD%*) ist die Summe der Beträge relativer Abweichungen bezogen auf die experimentellen Werte (nach Gl. 4.1) gemittelt über den genannten Temperaturbereich. Die Transferierbarkeit der Parameter wird für die n-Alkane an mittellangen und langkettigen Komponenten validiert und für die übrigen Stoffe an ausschließlich kurzkettigen Komponenten, bei denen der erwartete Einfluss der funktionellen Gruppen am größten ist.

4.3.1 n-Alkane

Die homologe Reihe der n-Alkane ist aus zwei Gründen besonders wichtig für übertragbare Kraftfelder. Zum einen werden die Paarpotentiale der beteiligten Atomgruppen CH_3 und CH_2 nicht von statischen polaren Beiträgen überlagert und zum anderen bilden diese Atomgruppen das Grundgerüst der einfachen organischen Komponenten, die in dieser Arbeit betrachtet werden.

Die Abbildungen 4.5 bis 4.7 zeigen die Ergebnisse der koexistierenden Dichteverläufe sowie Sättigungsdampfdruckkurven für kurz- bis langkettige n-Alkane im Phasengleichgewicht. Verglichen werden hier die Verläufe der Simulationsergebnisse des TAMie Kraftfeldes mit den quasiexperimentellen Daten sowie den Ergebnissen des Kraftfeldes von Potoff und Bernard-Brunel²¹ (PBB). Das Mie-Potential Kraftfeld (PBB) liefert mit seinen transferierbaren Parametern bis dato die genauesten Simulationsergebnisse für die Familie der n-Alkane. Sie werden deshalb an dieser Stelle als Referenzergebnisse ausgewählt. Die quasiexperimentellen Daten der kurzen und mittellangen n-Alkane (Propan bis Dodekan) stammen von akkuraten Mehrparameter Zustandsgleichungen, die online in NIST Chemistry webbook¹⁷⁰ hinterlegt sind. Für langkettige n-Alkane resultieren die quasiexperimentellen Daten aus Mehrparameter Korrelationen, die in der DIPPR Datenbank¹⁷¹ genutzt werden. Die Dampfdichten sind mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung¹⁷² ermittelt. Es wird an dieser Stelle jedoch vermutet, dass die mit dem TAMie Kraftfeld vorhergesagten Dampfdichten besser sind als die mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung berechneten Werte.

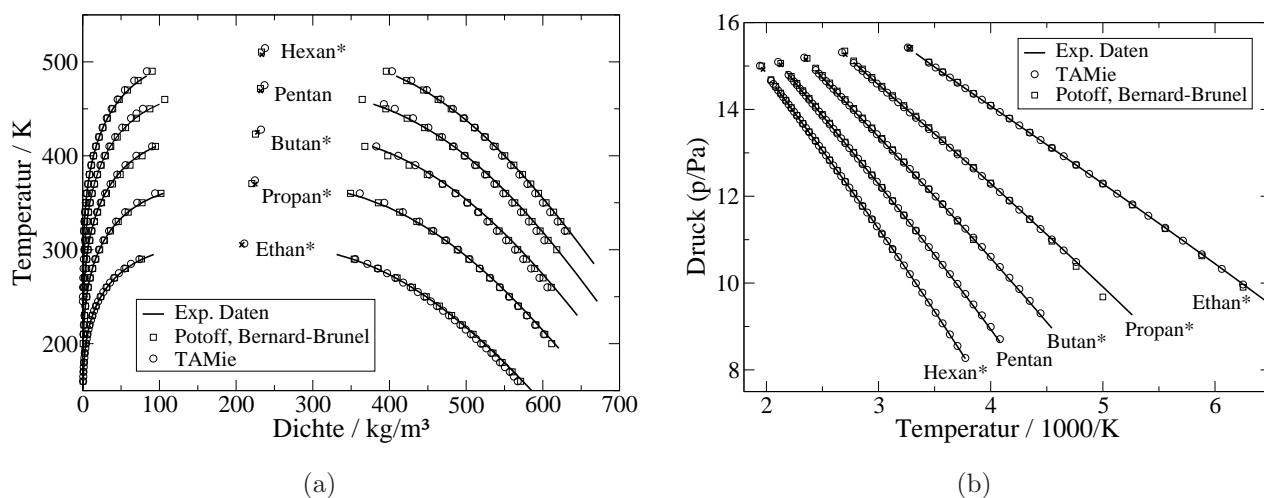


Abbildung 4.5: Kurzkettige n-Alkane: Dampf-Flüssig Gleichgewicht im (a) $T - \rho$ -Diagramm und (b) Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur. Aufgetragen sind die Ergebnisse des TAMie Kraftfeldes²⁵ (o) und des PBB Kraftfeldes²¹ (□) im Vergleich zu den quasiexperimentellen Daten¹⁷⁰ (—). Das Symbol (*) markiert die Stoffe, die Teil der Parameteroptimierung sind.

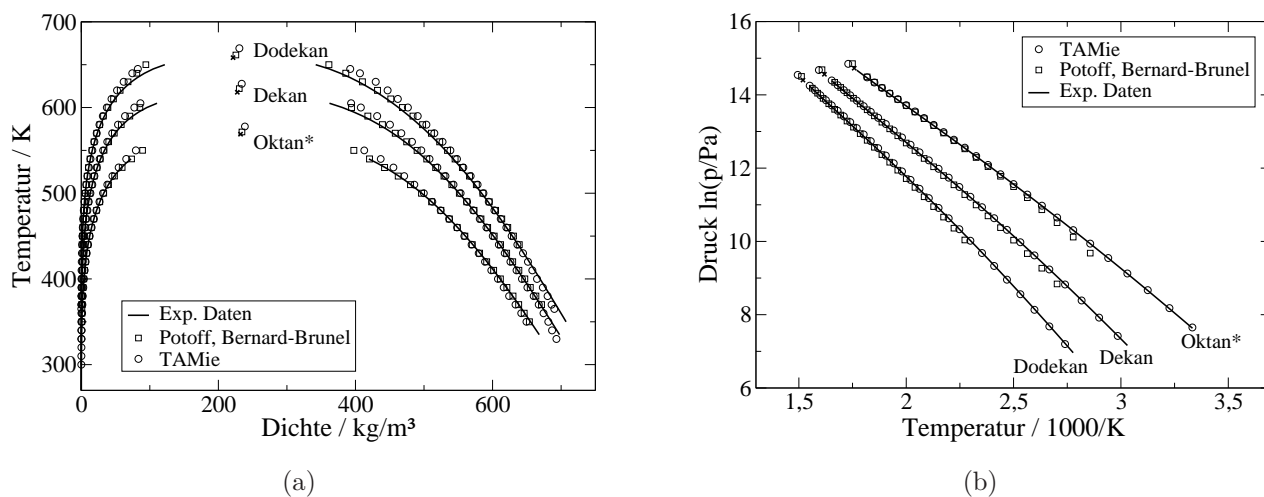


Abbildung 4.6: Mittellange n-Alkane: Dampf-Flüssig Gleichgewicht im (a) $T - \rho$ -Diagramm und (b) Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur. Aufgetragen sind die Ergebnisse des TAMie Kraftfeldes²⁵ (o) und des PBB Kraftfeldes²¹ (□) im Vergleich zu den quasiexperimentellen Daten¹⁷⁰ (—). Das Symbol (*) markiert die Stoffe, deren Eigenschaften Teil der Parameteroptimierung sind.

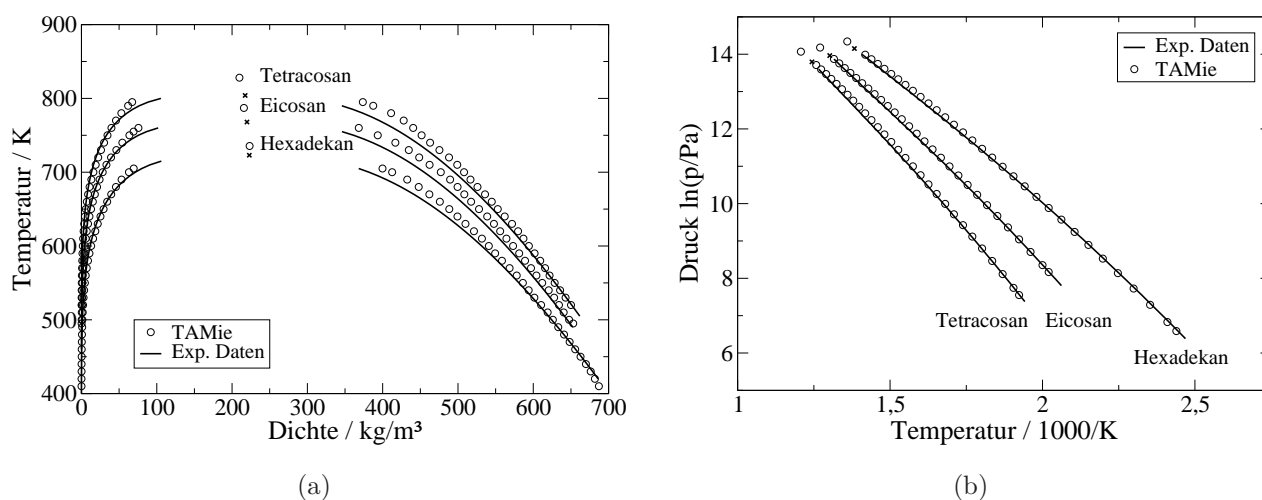


Abbildung 4.7: Langkettige n-Alkane: Dampf-Flüssig Gleichgewicht im (a) $T - \rho$ -Diagramm und (b) Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur. Aufgetragen sind die Ergebnisse des TAMie Kraftfeldes²⁵ (○) und des PBB Kraftfeldes²¹ (□) im Vergleich zu den quasiexperimentellen Daten^{171,172} (—). Das Symbol (*) markiert die Stoffe, deren Eigenschaften Teil der Parameteroptimierung waren.

Alle in den Abbildungen 4.5 bis 4.7 gezeigten Simulationsergebnisse sind für einen reduzierten Temperaturbereich $T_r \in [0, 59 - 0, 97]$ (TAMie) und $T_r \in [0, 61 - 0, 97]$ (PBB) aufgetragen.

In der Auswertung der Simulationsergebnisse betrachten wir zunächst die Stoffe Propan, n-Butan, n-Hexan (in Abb. 4.5 und 4.6) und n-Oktan (Abb. 4.7). Diese Stoffe sind Teil der Zielfunktion zur Ermittlung der neuen Parameter für die Atomgruppen CH_3 und CH_2 . Sie wurden deshalb für die Parameteroptimierung ausgewählt, da sie zu den kurzen und mittellangen n-Alkanen gehören. Es wird erwartet, dass bei diesen die CH_3 -Gruppe einen relevanten Einfluss auf die Stoffeigenschaften zeigt. Durch die Auswahl der vier Komponenten soll eine Korrelation zwischen den simultan optimierten Mie-Parametern der CH_3 und CH_2 -Gruppe ausgeschlossen werden. Die Abweichungen der Flüssigdichten für die vier Komponenten betragen gemittelt über alle Stoffe und alle Temperaturen 0,94% für das TAMie Modell und 0,52% für das PBB Kraftfeld. Bei beiden Modellen sind die Abweichungen im mittleren Temperaturbereich sehr gering und nahezu konstant. Erst im nahkritischen Bereich und bei niedrigen Temperaturen werden die Abweichungen für beide Modelle größer. Bei der Betrachtung des Dampfdruckes ergibt sich über alle Stoffe eine gemittelte Abweichung von 1,09% (TAMie) und 3,74% (PBB). Für das PBB Modell, wurden die Mie-Potentialparameter der CH_3 -Gruppe an Ethan und die der CH_2 -Gruppe an n-Dekan angepasst. Für dieses Modell war somit keiner der betrachteten Stoffe Teil der Optimierung. Dennoch lassen sich mit die-

sem Modell für kurze und mittellange Alkane, wie auch in der Literatur dokumentiert^{21,22}, gute Vorhersagen treffen. Die Mie-Potentialparameter der CH₃- und CH₂-Gruppen sind im TAMie Kraftfeld an die Wiedergabe der Dampf-Flüssig Gleichgewichtseigenschaften aller hier betrachteten vier Komponenten angepasst. Damit stellen die oben genannten Abweichungen in Flüssigdichte und Sättigungsdampfdruck auch gleichzeitig das Optimum der Parameteranpassung dar.

Die Stoffe n-Pentan, n-Dekan, n-Dodekan, n-Hexadekan, Eicosan und n-Tetracosan waren nicht Teil der Kraftfeldanpassung. Ihre Simulationsergebnisse sind in den Abb. 4.5 bis 4.7 aufgetragen. Für die Stoffe n-Pentan, n-Dekan und n-Dodekan lassen sich die TAMie-Ergebnisse mit denen des PBB-Modells vergleichen. Mit dem TAMie Kraftfeld betragen die Abweichungen 0,95 % und 1,98 % in der Flüssigdichte und im Sättigungsdampfdruck. Mit dem PBB Modell ergeben sich Abweichungen von 1,15 % und 5,95 %, ebenfalls für die Flüssigdichte und den Sättigungsdampfdruck. Während mit TAMie der kritische Punkt nicht so gut dargestellt werden kann, wie mit dem PBB Modell, können mit dem TAMie Kraftfeld die Dampfdichte und der Sättigungsdampfdruck sehr gut wiedergegeben werden.

Betrachtet man die Abweichungen für alle Stoffe, die nicht Teil der Anpassung waren, ergeben sich mit dem TAMie Kraftfeld gemittelte Abweichungen von 2,01 % in der Flüssigdichte und 4,13 % im Dampfdruck, jeweils gemittelt über alle Komponenten und den gesamten dargestellten Temperaturbereich. Gerade für hohe Temperaturen ergeben sich für die mittellangen Alkane in der Flüssigdichte höhere Abweichungen vom quasiexperimentellen Wert. Für mittlere Temperaturen wird die Flüssigdichte sehr gut wiedergegeben. Beim Sättigungsdampfdruck findet sich ein ähnliches Verhalten. Auch hier ist die Vorhersage im mittleren Temperaturbereich sehr gut und nimmt mit steigender Temperatur ab. Für die langkettigen Alkane (TAMie Modell) zeigen sich für hohe Temperaturen in Abb. 4.7 insbesondere bei der Flüssigdichte höhere Abweichungen vom quasiexperimentellen Wert als bei mittleren Temperaturen. Die Dampfdichte und respektive der Sättigungsdampfdruck sind über den gesamten Temperaturbereich gut wiedergegeben. Einzig die kritischen Daten werden vom TAMie Kraftfeld weniger gut wiedergegeben, im Vergleich zum Beispiel zum PBB Modell.

Mit dem TAMie Kraftfeld lassen sich für kurzkettige und insbesondere auch für mittellange und langkettige n-Alkane die Verläufe von Flüssigdichten und Sättigungsdampfdrücken gut bis sehr gut wiedergeben. Dies macht deutlich, dass die optimierten CH₃- und CH₂-Gruppen Parameter transferierbar sind und auch geeignet sind die Eigenschaften anderer n-Alkane (als die, die Teil der Parameteroptimierung waren) wiederzugeben und vorherzusagen.

Die Abbildung 4.5 zeigt die Ergebnisse von Ethan, für das eine separate Parameteroptimierung

mit $n = 12, 14,$ und 16 sowie einem $\Delta l = 0 \text{ \AA}, 0,1 \text{ \AA}$ und $0,2 \text{ \AA}$ durchgeführt wurde. Die kleinsten Abweichungen werden für $n = 14$ und $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$ ermittelt mit $0,80 \%$ für die Flüssigdicke und $0,61 \%$ für den Dampfdruck. Damit lassen sich mit den Ethan-spezifischen CH_3 -Gruppenparametern sehr gute Ergebnisse erzielen. Mit einer separaten Parametrierung für Ethan knüpft das TAMie Modell an das NERD⁶³ und das AUA4^{17,18} Modell sowie an das von Errington und Panagiotopoulos^{23,24} entwickelte Kraftfeld an. Diese entwickelten ebenfalls eigene CH_3 -Parameter für Ethan und transferierbare CH_3 -Parameter für alle längerkettigen Kohlenwasserstoffe.

Eine neue Parametrisierung für Methan wird im TAMie Kraftfeld nicht vorgeschlagen, da sich die Ergebnisse der Optimierung mit denen von Potoff und Bernard-Brunel²¹ decken. Für Methan werden die von Vrabc¹⁷³ vorgeschlagenen Parameter verwendet.

Alle Simulationsergebnisse zu diesen Diagrammen befinden sich im Anhang zur Veröffentlichung²⁵.

4.3.2 Verzweigte Alkane

Zur Simulation verzweigter Alkane wird in dieser Arbeit das Konzept der Fragmentbibliothek sowie die Aufteilung der Potentiale in harte und weiche Freiheitsgrade genutzt. Die Fragmentbibliothek entspricht dem Vorgehen beim branch-point sampling von Macedonia und Maginn⁶⁷. Zur Darstellung der verzweigten Alkane werden die Mie-Potentialparameter der tertiären $\text{CH}(\text{sp}^3)$ -Gruppe und des quartären $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Atoms optimiert. Dies sind die funktionalen Gruppen, die die verzweigten Alkane im TAMie Kraftfeld charakterisieren. Gegenstand der Optimierung sind hier nur die Energie- und Durchmesserparameter ϵ_i und σ_i . Der repulsive Exponent mit $n = 14$ sowie die verlängerte Bindungslänge Δl , die der randständigen CH_3 -Gruppe zugeordnet ist, werden von den n-Alkanen übernommen und nicht variiert.

Wie in Kap. 3.1.6 erläutert, werden in dieser Arbeit verzweigte Alkane in der Simulation aus Molekülfragmenten aufgebaut, die in einer Bibliothek abgelegt sind und in einer separaten Vorsimulation erzeugt werden. Die Bindungswinkelverteilung der Fragmente in der Fragmentbibliothek (bei einer spezifischen Temperatur) entspricht dabei einer Boltzmann-Verteilung⁶⁷. In den Monte Carlo Simulation für Phasengleichgewichte werden die verzweigten Moleküle ab der dritten Atomgruppe ausschließlich aus Fragmenten der Bibliothek aufgebaut. Da die Bindungswinkelverteilung einer Fragmentart in der Bibliothek der Boltzmannverteilung entspricht und die Bindungswinkel beim Molekülaufbau nicht mehr verändert werden, müssen auch die Bindungswinkel im Molekül boltzmannverteilt sein.

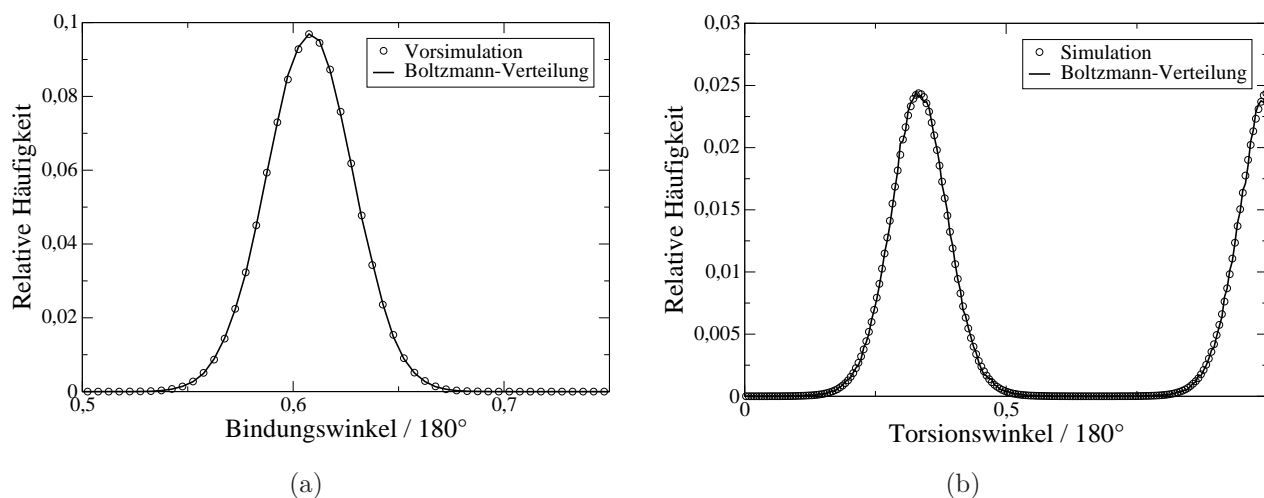


Abbildung 4.8: 2,2-Dimethylbutan: Vergleich der (a) sechs Bindungswinkelverteilungen (\diamond) und (b) einer Torsionswinkelverteilung (\diamond) im Molekül, das aus Fragmenten der Fragmentbibliothek zusammengesetzt ist mit einer Boltzmannverteilung (—)

Abb. 4.8 (a) zeigt die Bindungswinkelverteilung am Verzweigungspunkt von 2,2-Dimethylbutan. Alle sechs auftretenden Bindungswinkel (\diamond) des Fragmentes sind dabei identisch und entsprechen einer Boltzmannverteilung (—) bei der simulierten Temperatur. Am Beispiel von 2,2-Dimethylbutan ist in Abb. 4.8 (b) eine der drei identischen Torsionswinkelverteilungen (\diamond) mit einer Boltzmann-Verteilung, die sich mit dem Simulationsverfahren nach Dijkstra¹²⁶ ergibt, verglichen. Bei Dijkstra werden Atomgruppen am Verzweigungspunkt zufällig auf einer Kugeloberfläche positioniert und das Boltzmanngewicht der Summe der sich ergebenden Bindungs- und Torsionswinkel berücksichtigt. Die Simulationsverteilung (\diamond) ergibt sich aus dem in Kap. 3.1.6 beschriebenen Verfahren, bei dem nur das Boltzmanngewicht der Torsionswinkel berücksichtigt wird. Die beiden Verteilungen in Abb. 4.8 (b) sind identisch. Daraus resultiert neben der korrekten Bindungswinkel- auch eine korrekte Torsionswinkelverteilung für das in Kap. 3.1.6 vorgestellte Verfahren.

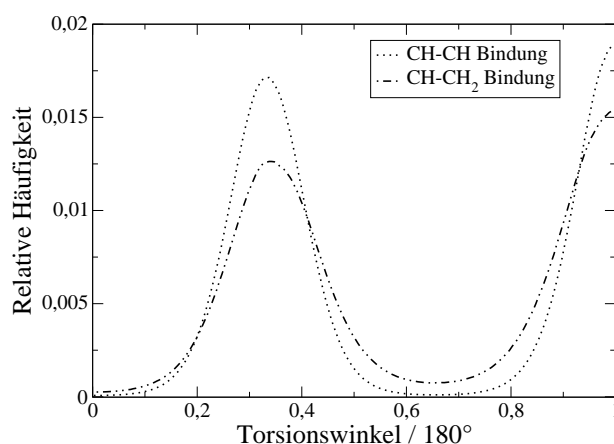


Abbildung 4.9: 3,4-Dimethylhexan: Vergleich der auftretenden Torsionswinkelverteilungen

In Abb. 4.9 sind die zwei Arten der in 3,4-Dimethylhexan vorkommenden Torsionswinkel dargestellt. Dabei ist die Energiebarriere der Rotation um die CH – CH-Bindung größer als die Energiebarriere der CH – CH₂-Bindung. Grund dafür sind die Bindungswinkel der beteiligten Atomgruppen, die bei der CH – CH-Bindung jeweils 112° und bei der CH – CH₂-Bindung 112° und 114° betragen. Die jeweils vier auftretenden Torsionswinkelverteilungen einer Art (im 3,4-Dimethylhexan-Molekül) sind identisch. Die Analyse der Winkelverteilungen in Abb. 4.8 und 4.9 zeigt, dass, mit dem in Kapitel 3.1.6 beschriebenen Molekülaufbau, die intramolekularen Konfigurationen (Bindungs- und Torsionswinkel) der verzweigten Moleküle korrekt wiedergegeben werden können.

Nachdem die Simulationsmethode anhand des intramolekularen Aufbaus validiert ist, wird nun die Parameteroptimierung der funktionellen Gruppen für das TAMie Kraftfeld betrachtet. Der Durchmesser- und Energieparameter des Mie-Potentials der >CH(sp³)-Gruppe werden simultan an die Flüssigdichte und den Sättigungsdampfdruck der Komponenten 2-Methyl-Pentan und 2-Methyl-Butan angepasst. Die Optimierung erfolgt im Bereich $T_r \in [0, 58 - 0, 96]$. Für die optimierten Parameter betragen die resultierenden Abweichungen (gemittelt über den gesamten Temperaturbereich für beide Komponenten) 1,16% für die Flüssigdichte und 3,26% für den Sättigungsdampfdruck. Die optimierten Parameter des TAMie Kraftfeldes für die verzweigte >CH(sp³)-Gruppe sind $\sigma_{\text{CH}} = 4,3656 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{\text{CH}} = 14,5392 \text{ K}$.

Die Optimierung des quartären >C<(sp³)-Atoms konvergierte mit dem in Kap. 3.4 beschriebenen Optimierungsalgorithmus noch nicht. In zwei Versuchen wurde die Optimierung für die Stoffe 2,2-Dimethylbutan und Neopentan sowie für die Stoffe 2,2-Dimethylbutan und 2,2-Dimethylpentan mit den Startwerten $\epsilon_{\text{C}} = 20 \text{ K}$ und $\sigma_{\text{C}} = 2,5 \text{ \AA}$ sowie $\epsilon_{\text{C}} = 1,0 \text{ K}$ und $\sigma_{\text{C}} = 4,8 \text{ \AA}$ gestartet. Für beide Versuche ergab sich jedoch keine Konvergenz der Parame-

ter. Im Zuge dessen werden die Parameter des $>C<(sp^3)$ -Atoms nur an die Ergebnisse der Komponente 2,2-Dimethylbutan im Bereich reduzierter Temperatur von $T_r \in [0, 53 - 0, 95]$ angepasst. Die über den Temperaturbereich gemittelten Abweichungen ergeben sich zu 0,50 % und 1,74 % für die Flüssigdichte und den Dampfdruck. Die optimierten Parameter des TAMie Kraftfeldes für das quartäre $>C<(sp^3)$ -Atom sind $\sigma_C = 6,0 \text{ \AA}$ und $\epsilon_C = 1,0 \text{ K}$.

Die optimierten Mie-Potential Parameter lassen sich im Folgenden anhand der Phasengleichgewichtseigenschaften beurteilen.

Die Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen die Ergebnisse der koexistierenden Dichteverläufe sowie Sättigungsdampfdruckkurven für verzweigte Alkane mit tertiären und quartären C-Atomen. Verglichen werden die Verläufe des TAMie Kraftfeldes mit den quasiexperimentellen Daten, wobei die Flüssigdichten und Sättigungsdampfdrücke von Mehrparameter-Korrelationen der DIPPR Datenbank¹⁷¹ stammen und die Dampfdichten mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung¹⁷² ermittelt wurden. Es wird an dieser Stelle jedoch vermutet, dass die mit dem TAMie Kraftfeld vorhergesagten Dampfdichten besser sind als die mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung berechneten Werte.

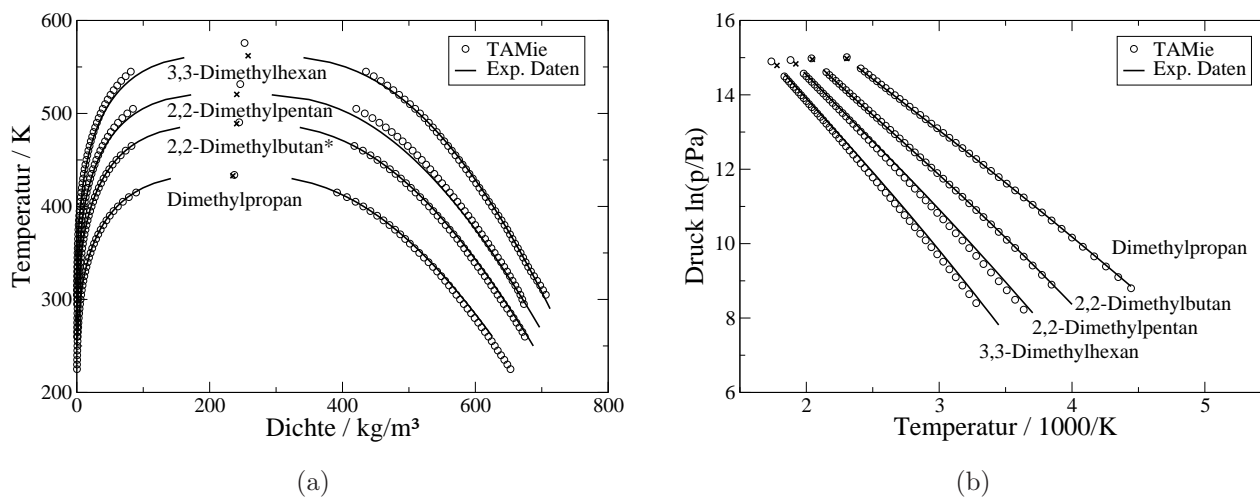


Abbildung 4.10: Verzweigte Alkane mit optimierten $>C<(sp^3)$ -Atom Parametern: Dampf-Flüssig Gleichgewicht im (a) $T - \rho$ -Diagramm und (b) Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur. Aufgetragen sind die Ergebnisse des TAMie Kraftfeldes²⁵ (o) im Vergleich zu den quasiexperimentellen Daten^{171,172} (—). Das Symbol (*) markiert die Stoffe, die Teil der Parameteroptimierung sind.

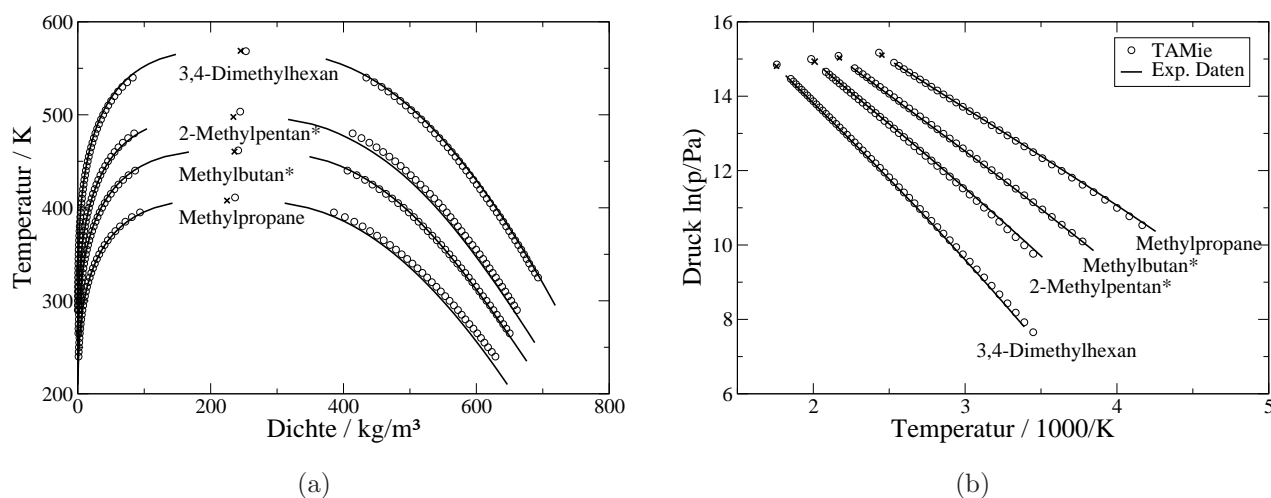


Abbildung 4.11: Verzweigte Alkane mit optimierter $>CH(sp^3)$ -Gruppe: Dampf-Flüssig Gleichgewicht im (a) $T - \rho$ -Diagramm und (b) Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur. Aufgetragen sind die Ergebnisse des TAMie Kraftfeldes²⁵ (o) im Vergleich zu quasiexperimentellen Daten^{171,172} (—). Das Symbol (*) markiert die Stoffe, die Teil der Parameteroptimierung sind.

Die Übertragbarkeit der optimierten TAMieParameter wird zunächst am einfach verzweigten Methylpropan und zweifachverzweigten 3,4-Dimethylhexan für die $>CH(sp^3)$ -Gruppe validiert. Die Flüssigdichte sowie der Dampfdruck werden hier über einen großen Temperaturbereich sehr gut abgebildet. Die gemittelten Abweichungen zu den quasiexperimentellen Daten betragen für beide Komponenten 1,4% für die Flüssigdichte und 4,5% für den Sättigungsdampfdruck. Im Trappe-UA Kraftfeld² sind die $>CH(sp^3)$ -Parameter nur an die Flüssigdichte und den kritischen Punkt einer Komponente (2-Methylpropan) angepasst und liefern mit diesem Parameterset keine zufriedenstellenden Ergebnisse für C_6 und C_8 -Isomere bezüglich der Wiedergabe der Flüssigdichten. Im NERD Kraftfeld⁶⁸ sind die $>CH(sp^3)$ -Parameter an die Dampf- und Flüssigdichte im Phasengleichgewicht von Isobutan angepasst. Zusätzlich dazu werden noch die CH_3 -Parameter am Ende einer Verzweigung angepasst und für die Seitenkettenlänge von ein, zwei sowie drei und mehr CH -Gruppen optimiert. Damit ergeben sich bis zu einer Kettenlänge von C_8 gute Übereinstimmungen bezüglich der Dampf- und Flüssigdichten im Phasengleichgewicht. Im AUA Modell¹⁸ sind die Parameter der $>CH(sp^3)$ -Gruppe an die Flüssigdichte und den Sättigungsdampfdruck von Isobutan angepasst und ergeben Abweichungen von 6,6% im Dampfdruck und 1,0% für die Flüssigdichte für verzweigte Alkane bis C_7 . Die genannten Kraftfelder aus der Literatur sind jeweils an die Eigenschaften nur einer Komponente angepasst und zum Teil noch für kurz-kettige Verzweigungen indi-

visualisiert. Beim TAMie Kraftfeld war (mit der verbesserten Optimierungsmethode) eine Anpassung der $> \text{CH}(\text{sp}^3)$ -Gruppenparameter an die Eigenschaften zweier Komponenten für einen weiten Temperaturbereich erfolgreich. Die Validierung der Transferierbarkeit der optimierten Parameter durch die Simulation weiterer verzweigter Alkane, als die, die Gegenstand der Optimierung waren, liefert für das NERD und das AUA Kraftfeld gute Ergebnisse. Die Abweichungen für das TAMie Modell sind jedoch etwas niedriger. Somit ist gezeigt, dass sich das Dampf-Flüssig Gleichgewicht verzweigter Alkane mit Tertiärem C-Atom mit einer und mehr Methyl-Seitengruppen mit dem TAMie Modell gut vorhersagen lässt.

Für das $> \text{C} < (\text{sp}^3)$ -Atom konvergierte die Optimierungsmethode (Kapitel 3.4) nicht, sodass die Parameter manuell iteriert wurden. Mit den Parametern $\sigma_{\text{C}} = 6,0 \text{ \AA}$ und $\epsilon = 1,0 \text{ K}$ ist das Atom von allen Seiten abgeschirmt und trägt nur einen sehr geringen Teil zum intermolekularen Potential bei. Die Wahl der Parameter lehnt sich an das TraPPE Kraftfeld² an. Die Übertragbarkeit der Parameter wird an den Stoffen Dimethylpropan, 2,2-Dimethylpentan und 3,3-Dimethylhexan untersucht. Es zeigt sich, dass sich mit zunehmender Kettenlänge eine deutliche Abweichung zu den experimentellen Daten im Dampfdruck ergibt, wobei die Steigung der Kurve in der Clapeyron Auftragung steiler wird. Die Flüssigdichte wird jedoch noch gut mit einer gemittelten Abweichung von 1,3% wiedergegeben. Der kritische Punkt wird mit 4,0% überschätzt. Ähnlich wie beim TraPPE Kraftfeld² ist bei den TAMie Parametern die Wiedergabe der Eigenschaften im Dampf-Flüssig Gleichgewicht noch nicht zufriedenstellend und sollte mit einem erweiterten Ansatz zur Parameteroptimierung mit mindestens zwei Stoffen sowie eventueller Variation des repulsiven Exponenten untersucht werden. Im NERD Modell⁶⁵ zeigt sich für das Parameterset des quartären C-Atoms mit $\sigma_{\text{C}} = 3,91 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{\text{C}} = 17,0 \text{ K}$ und mit einem individualisierten Parametersatz (je nach Seitenkettenlänge) für die randständige CH_3 -Gruppe eine gute Übereinstimmung mit Dampf- und Flüssigdichten im Phasengleichgewicht für C_3 bis C_6 Isomere.

4.3.3 n-Olefine

Zur Modellierung der n-Olefine werden die Parameter der Atomgruppen $\text{CH}_2(\text{sp}^2)$ - und $\text{CH}(\text{sp}^2)$ optimiert und zur Beschreibung des gesamten Moleküls die bereits optimierten Parameter für die CH_3 und CH_2 Gruppe der n-Alkane verwendet. Es wird unterschieden zwischen α -Olefinen, die die Doppelbindung an der ersten Atomgruppe aufweisen und β -Olefinen mit innen liegender Doppelbindung. Die Optimierung der Parameter für beide Atomgruppen erfolgt simultan. Eine Korrelation der beiden Atomgruppen wird durch die Einbeziehung der β -Olefine ausgeschlossen.

In einer fünfdimensionalen Optimierung werden die Parameter $\{\sigma_{\text{CH}_2}, \epsilon_{\text{CH}_2}, \sigma_{\text{CH}}, \epsilon_{\text{CH}}\}$ sowie die Bindungslänge der Doppelbindung mit $l = 1,33 \text{ \AA} + \Delta l$ (mit $\Delta l \in [0; 0,1; 0,2] \text{ \AA}$) variiert. Der repulsive Exponent wird nach eingehender Analyse auf $n = 14$ festgelegt. Er ist damit gleich dem Exponenten der n-Alkangruppen CH_3 und CH_2 . Die Zielfunktion enthält, wie schon bei den n-Alkanen, die Abweichungen der simulierten Flüssigdichten und Sättigungsdampfdrücke zu den experimentellen und quasiexperimentellen Werten für die Stoffe 1-Buten, 1-Hexen, 1-Okten, cis-2-Penten und trans-2-Penten. Der betrachtete Temperaturbereich der Optimierung liegt bei $T_r \in [0,52 - 0,97]$.

Die Optimierung ergibt für die drei verschiedenen Bindungslängen (mit $\Delta l \in [0; 0,1; 0,2] \text{ \AA}$) die über alle Komponenten, beide Eigenschaften und den gesamten Temperaturbereich gemittelte Abweichungen von 1,92 %, 1,98 % und 1,74 %. Da eine verlängerte Bindungslänge der Doppelbindung zu keiner signifikanten Verbesserung führt, wird sie unverändert bei $l = 1,33 \text{ \AA}$ belassen. Die optimierten Parameter der $\text{CH}_2(\text{sp}^2)$ - und $\text{CH}(\text{sp}^2)$ Gruppe sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und lauten $\sigma_{=\text{CH}_2(\text{sp}^2)} = 3,6005 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{=\text{CH}_2(\text{sp}^2)} = 100,68 \text{ K}$ und $\sigma_{=\text{CH}(\text{sp}^2)} = 3,8234 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{=\text{CH}(\text{sp}^2)} = 53,9515 \text{ K}$.

Abb. 4.12 zeigt die Ergebnisse für das TAMie Potential sowie für das TraPPE Kraftfeldes von Wick et al.¹⁶⁷ im Vergleich zu quasiexperimentellen Daten. Die quasiexperimentellen Ergebnisse für die Flüssigdichten und Dampfdrücke stammen von Mehrparameter-Korrelationen, die in der DIPPR-Datenbank¹⁷¹ hinterlegt sind. Die Dampfdrücke sind mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung¹⁷² ermittelt, wobei sich der quasiexperimentelle Druck mit der Wagner-Korrelation¹⁷⁴ durch Anpassung an die experimentellen Daten aus Srivastava¹⁷⁵ ergibt. Es wird an dieser Stelle jedoch vermutet, dass die mit dem TAMie Kraftfeld vorhergesagten Dampfdrücke besser sind als die mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung berechneten Werte.

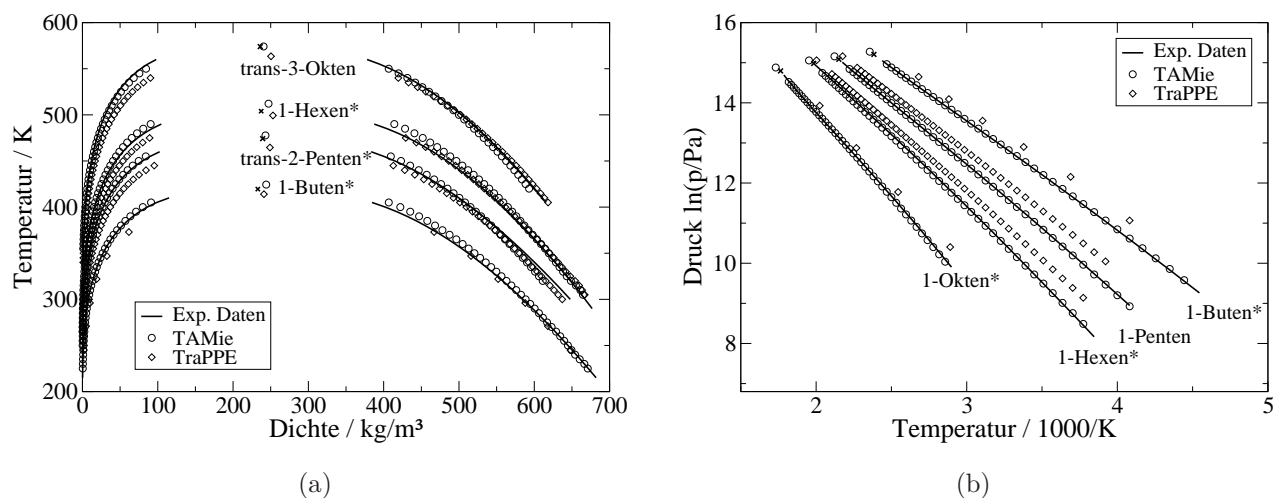


Abbildung 4.12: Olefine: Dampf-Flüssig Gleichgewicht im (a) $T - \rho$ -Diagramm²⁵ und (b) Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur. Aufgetragen sind die Ergebnisse des TAMie Kraftfeldes (\circ) und des TraPPE Kraftfeldes¹⁶⁷ (\diamond) im Vergleich zu quasiexperimentellen Daten^{171,172,174,175} (—). Das Symbol (*) markiert die Stoffe, die Teil der Parameteroptimierung sind.

Die Simulationsergebnisse, die sich mit den optimierten TAMie Parametern ergeben, sind für einen Bereich reduzierter Temperaturen $T_r \in [0,52 - 0,97]$ aufgetragen. In der Auswertung betrachten wir zunächst die Stoffe, die Teil der Parameteroptimierung waren (1-Buten, 1-Hexene, 1-Okten, cis-2-Penten, trans-2-Penten). Die über alle Simulationsergebnisse der Stoffe gemittelten Abweichungen betragen in der Flüssigdichte 1,85% und im Sättigungsdampfdruck 2,03%. Im Vergleich dazu sind in Abb. 4.12 die Ergebnisse für das TraPPE Kraftfeld¹⁶⁷ aufgetragen. Hier betragen die gemittelten Abweichungen 0,52% in der Flüssigdichte und 39,6% im Sättigungsdampfdruck. Die TraPPE Parameter sind an die Vorhersage der Flüssigdichte und des kritischen Punktes von Ethen und cis-2 Buten angepasst. Beim Transfer der optimierten Parameter zur Wiedergabe der oben genannten Stoffe ist eine sehr gute Vorhersage der Flüssigdichte möglich. Große Abweichungen ergeben sich jedoch bei der Wiedergabe des Sättigungsdampfdruckes beziehungsweise der Dampfdichte. Diese wird über den gesamten Temperaturbereich zu niedrig vorhergesagt. Bei der Optimierung der TAMie Parameter sind beide Eigenschaften Teil der Zielfunktion. Mit den optimierten Parametern lassen sich am Ende auch beide Eigenschaften mit geringen Abweichungen sehr gut wiedergeben.

Zur Validierung der Übertragbarkeit der angepassten Parameter dienen die Ergebnisse für 1-Penten und trans-3-Okten. Für diese ergibt sich eine gemittelte Abweichung von 1,54% für

die Flüssigdichte und 2,38 % für den Dampfdruck. Diese sind in der gleichen Größenordnung, wie für die Stoffe, die Teil der Anpassung waren, und sind somit ein Beleg für die Übertragbarkeit der optimierten intermolekularen Parameter des TAMie Kraftfeldes für die Atomgruppen $\text{CH}_2(\text{sp}^2)$ und $\text{CH}(\text{sp}^2)$. Simulationen mit den TraPPE Parametern führen wiederum zu Abweichungen von 0,43 % in der Flüssigdichte und 38,4 % und im Dampfdruck.

4.3.4 Ether

Bei der Modellierung der Ether werden erstmals elektrostatische Wechselwirkungen betrachtet, die aus Punktladungen auf der Ether-Gruppe (gekennzeichnet durch Index „O“) und auf den beiden benachbarten Atomgruppen resultieren. Für die Gruppe der Ether ergibt sich eine dreidimensionale Optimierung mit den σ_{O} - und ϵ_{O} -Parametern der O_{Ether} -Gruppe sowie der darauf liegenden Teilladung q_{O} . Die Gegenladungen sind auf den benachbarten CH_x -Gruppen angenommen, mit $q_{\text{CH}_x} = -0.5 \cdot q_{\text{O}}$. Die TAMie-Parameter der CH_3 - und CH_2 -Gruppe werden unverändert von den n-Alkanen (siehe Tab. 4.2) übernommen wobei die Verlängerung der Bindungslänge $\Delta l = 0,2 \text{ \AA}$ der CH_3 -Gruppe zugeordnet wird.

In der Literatur werden Punktladungen in einigen Kraftfeldern als transferierbar (TraPPE⁵, OPLS-UA¹⁶) in anderen als nicht transferierbar (AUA4²⁰) parametrisiert. Um beiden Ansätzen nachzugehen, wird zunächst mit Hilfe quantenchemischer Methoden^{176,177} die Größe der Punktladungen für die drei kurzketigen, symmetrischen Ether Dimethyl-, Diethyl- und Dipropylether ermittelt. Im Ergebnis zeigt sich, dass sich die Ladungen in ihrer Größenordnung unterscheiden, sodass von einer uneingeschränkten Transferierbarkeit nicht ausgegangen werden kann. Deshalb werden zunächst für Dimethylether separate Parameter der O-Ether Gruppe ermittelt.

Ketko und Potoff¹⁷⁸ haben in einer ausführlichen Studie für Dimethylether gezeigt, dass sich vergleichbar gute Ergebnisse für Phasengleichgewichtseigenschaften (Flüssigdichte und Sättigungsdampfdruck) und den kritischen Punkt mit verschiedenen Kombinationen aus Lennard-Jones Parametern $\{\sigma_{\text{O}}, \epsilon_{\text{O}}\}$ und Partialladungen q_{O} erzielen lassen. Die CH_3 -Gruppe wurde dabei mit TraPPE-Parametern und der Ladung $q_{\text{CH}_3} = -0,5 \cdot q_{\text{O}}$ modelliert. Für das TAMie Kraftfeld soll zunächst untersucht werden, ob sich mit der gegebenen Zielfunktion, die die Flüssigdichte und den Sättigungsdampfdruck im Phasengleichgewicht berücksichtigt, ebenfalls solche Abhängigkeiten der optimierten Parameter zeigen.

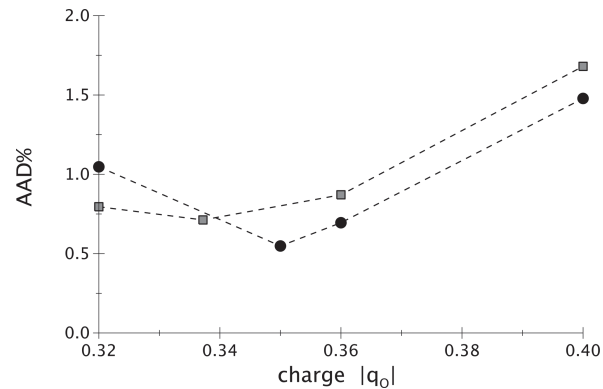


Abbildung 4.13: Dimethylether: Absolute gemittelte Abweichung für den Sättigungsdampfdruck und die Flüssigdichte für verschiedene Partialladungen $-q_O$ des Sauerstoffs und verschiedene repulsive Exponenten $n_O = 12$ (●) und $n_O = 14$ (■) für in allen Ladungen optimierte Mie-Potential Parameter²⁶.

Abb. 4.13 zeigt den Verlauf der absoluten gemittelten Abweichung (AAD) für Dimethylether, die sich aus den Abweichungen für den Sättigungsdampfdruck und die Flüssigdichte (zu den quasiexperimentellen Werten^{171,172}) über einem Temperaturbereich $T_r \in [0, 56 - 0, 96]$ zusammensetzt. Alle Punkte in der Abbildung sind, für die jeweilige Partialladung q_O , in den Parametern $\{\sigma_O, \epsilon_O\}$ optimiert. Für beide Exponenten $n_O = 12$ und $n_O = 14$ zeigt sich ein breites Minimum, dass auf eine Korrelation der drei Optimierungsparameter hinweist. Für $n_O = 12$ liegt das Minimum bei $q_O = |0, 35|$ und für $n_O = 14$ bei $q_O = |0, 335|$. Für das TAMie Kraftfeld wird die Parametrisierung mit $n_O = 12$ gewählt, weil sich damit im Optimum die kleinsten Abweichungen erzielen lassen. Zudem entspricht $q_O = |0, 35|$ dem Vakuumwert der Partialladung von Dimethylether. Im Fluid kann dieser Wert in Folge der statischen Polarisierbarkeit zwar effektiv größer sein wohingegen ein kleinerer effektiver Wert, wie er sich für $n_O = 14$ ergeben würde, sehr unerwartet wäre.

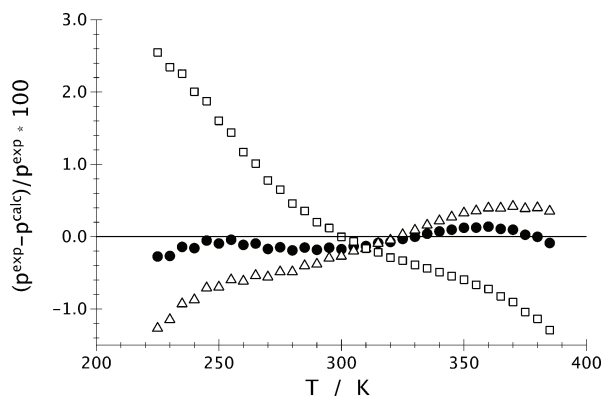


Abbildung 4.14: Dimethylether: Relative Abweichungen (%) der simulierten zu den quasiexperimentellen Werten im Druck für verschiedene Partiaalladungen mit $q_O = -0,32$ (\square), $q_O = -0,35$ (\bullet) und $q_O = -0,36$ (\triangle) mit $n_O = 12^{26}$.

Abbildung 4.14 zeigt die relative Abweichung des Sättigungsdampfdruckes von Dimethylether für verschiedene Ladungen bei $n_O = 12$. Hier wird deutlich, dass mit einer mittleren Ladung von $q_O = -0,35$ die Abweichung zu den quasiexperimentellen Werten am geringsten und über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant bleibt. Für die Ladungen $q_O = -0,32$ und $q_O = -0,36$ ergeben sich für den hohen und niedrigen Temperaturbereich relative Abweichungen von bis zu 2,8%. Ebenso schneiden diese Kurven die Null-Linie. Das bedeutet, dass die Steigung dieser Kurven stark von der Steigung der quasiexperimentellen Kurve abweicht und somit das Verhalten nicht korrekt wiedergegeben werden kann. Für die Flüssigdichte wurde keine so starke Abhängigkeit von der Partiaalladung über den gewählten Temperaturbereich beobachtet. Als Optimum der Partiaalladung für Dimethylether wird $q_{O-DME} = -0,35$ gewählt, da hier der Sättigungsdampfdruck am besten wiedergegeben wird. Die optimierten TAMie-Parameter für Dimethylether sind $\sigma_{O-Ether} = 3,213 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{O-Ether} = 54,36 \text{ K}$ bei $n_O = 12$ (siehe Tab. 4.2).

Um das Konzept der Transferierbarkeit der Ladung nicht aufzugeben, werden für die Parametrisierung der O-Ether-Gruppe die Komponenten Diethyl- und Dipropylether näher untersucht. Dabei werden die Ladungen der beiden Stoffe systematisch variiert und die resultierenden optimierten Parameter verglichen, mit dem Ziel daraus eine Basis für einen transferierbaren Parametersatz abzuleiten.

Zunächst wird für die Komponenten Diethyl- und Dipropylether die Partiaalladung mit zwei verschiedenen Methoden basierend auf quantenchemischen Berechnungen ermittelt. Die erste Methode ist die nach Besler et al.¹⁷⁶. Hier wird mit semiempirischen Methoden das elektrostatische Potential ermittelt aus dem sich dann die Partiaalladung ableiten lässt. Dabei wird das

elektrochemische Potential gut wiedergegeben, wobei die resultierende Ladung jedoch in geringem Maße von der gewählten Konformation des Moleküls abhängig ist. Mit dem automated force field topology builder¹⁷⁹ ergeben sich für diese Methode die Ladungen von Diethylether zu $q_{O,DEE} = -0,48$ und Dipropylether zu $q_{O,DPE} = -0,52$. Eine weitere Methode ist die Intrinsic Atomic Orbital Methode (IAO), die eine Brücke zwischen der Quantenchemie und empirischen chemischen Modellen schlägt¹⁷⁷. So wird hier zwar das elektrostatische Potential nicht ganz so gut wiedergegeben, dafür aber die chemische Ladungsverteilung widergespiegelt. Die ermittelte Partiaalladung ist bei diesem Ansatz nur schwach abhängig von der gewählten Molekülkonfiguration sowie vom quantenmechanischen Ansatz. Mit der IAO-Methode mit einem B3LYP Funktional und einem def2-TZVPP Basis Set ergeben sich Ladungen von $q_{O,DEE} = -0,42$ und $q_{O,DPE} = -0,42$.

Aus den verwendeten quantenchemischen Methoden gehen also unterschiedliche Partiaalladungen für Diethyl- und Dipropylether hervor. Somit wird auch in der Optimierung der TAMie Kraftfeldparameter die Ladung q_O , neben den Mie-Parametern σ_O und ϵ_O , als dritte Optimierungsgröße betrachtet.

Die Partiaalladung wird jedoch nicht automatisiert optimiert, sondern systematisch variiert. In einem ersten Schritt werden für die beiden Komponenten Diethylether und Dipropylethylether jeweils einzelne optimierte Parametersets für eine Reihe von Partiaalladungen ermittelt. Die Partiaalladung wird dabei in einem Bereich um den jeweiligen Vakuumwert variiert.

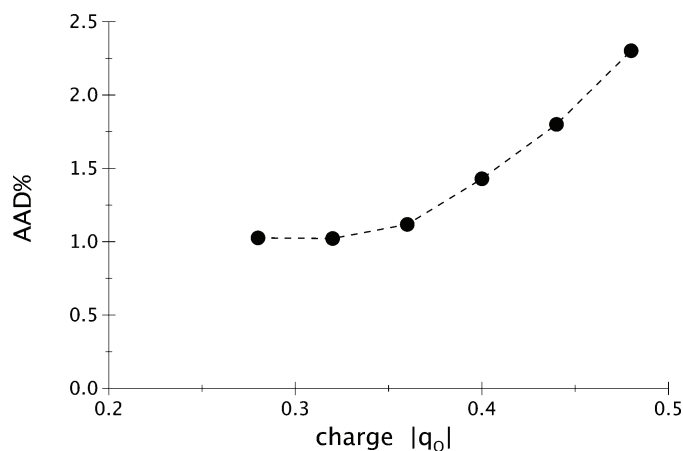


Abbildung 4.15: Diethylether: Absolute gemittelte Abweichung (%) für den Sättigungsdampfdruck und die Flüssigdichte für verschiedene Partiaalladungen $-q_O$ des Sauerstoffs. Für jede Ladung sind die Mie-Parameter σ_O und ϵ_O mit $n_O = 12$ optimiert²⁶.

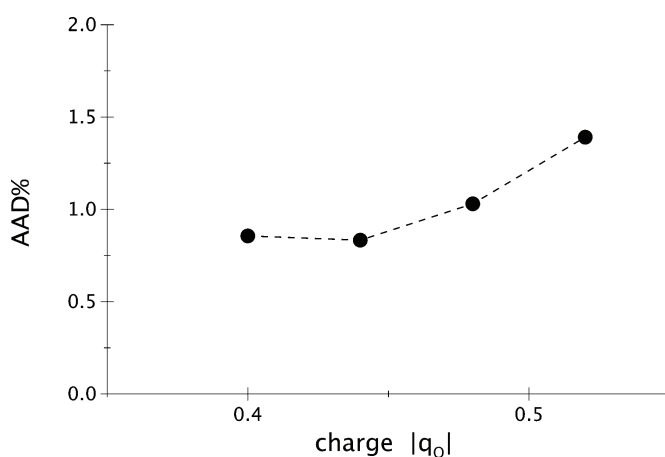


Abbildung 4.16: Dipropylether: Absolute gemittelte Abweichung (%) für den Sättigungsdampfdruck und die Flüssigdicke für verschiedene Partialladungen $-q_O$ des Sauerstoffs. Für jede Ladung sind die Mie-Parameter σ_O und ϵ_O mit $n_O = 12$ optimiert²⁶.

Die Abb. 4.15 und 4.16 zeigen für Diethylether und Dipropylether die absolute gemittelte Abweichung der simulierten zu den quasiexperimentellen Daten^{171,172}. Betrachtet werden hier die Flüssigdicke und der Sättigungsdampfdruck in einem Temperaturbereich von $T_r \in [0, 56 - 0, 96]$ für Diethylether und $T_r \in [0, 53 - 0, 96]$ für Dipropylether. Jeder aufgetragene Punkt ist dabei in den Mie-Parametern σ_O und ϵ_O für die jeweils entsprechende Ladung optimiert. Die Minima in den Abb. 4.15 und 4.16 liegen bei $q_O = -0,3$ für Diethylether und $q_O = -0,43$ für Dipropylether. Mit diesen effektiven Ladungen lassen sich Abweichungen für die Flüssigdicke und den Sättigungsdampfdruck von etwa 1% AAD über den betrachteten Temperaturbereich erzielen. Verglichen mit den quantenmechanisch ermittelten Ladungen ($q_{O,DEE} = -0,42$ und $q_{O,DPE} = -0,42$), ist die für Dipropylether optimierte (effektive) Ladung fast identisch, die für Diethylether allerdings deutlich geringer. Damit ergeben sich (separat optimiert) für diese zwei aufeinanderfolgenden Komponenten einer homologen Reihe stark unterschiedliche Partialladungen, die an dem Konzept der Übertragbarkeit dieser Ladung Zweifel erlauben. Um aber an der Einfachheit und Übertragbarkeit der optimierten Kraftfeldparameter im TAMie Kraftfeld festzuhalten, werden in einem zweiten Schritt die Etherparameter (σ_O , ϵ_O und q_O) nochmals simultan für Diethylether und Dipropylether optimiert. Der betrachtete Ladungsbereich orientiert sich an ein Einzeloptima und liegt bei $|q_O| \in [0,3 - 0,43]$.

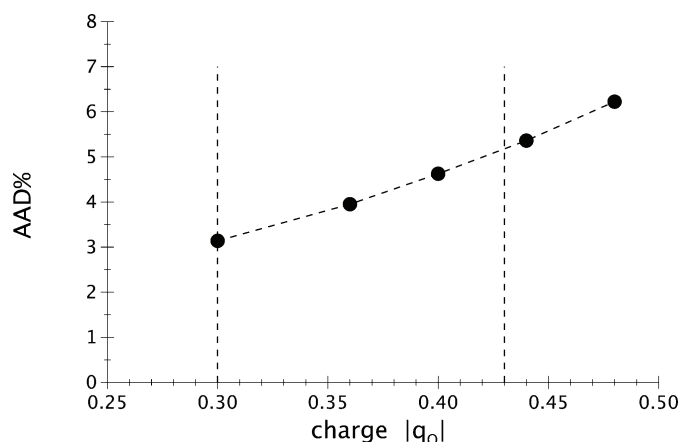


Abbildung 4.17: Diethyl- und Dipropylether: Absolute gemittelte Abweichung (%) für den Sättigungsdampfdruck und die Flüssigdichte für verschiedene Partialladungen $-q_O$ des Sauerstoffs. Für jede Ladung sind die Mie-Parameter σ_O und ϵ_O mit $n_O = 12$ optimiert²⁶.

Wie in Abb. 4.17 zu sehen, ergibt sich für den linken Rand die kleinste Abweichung. Gleichzeitig ist auch angedeutet, dass sich die Abweichung für kleinere Ladungen weiter reduzieren ließe. Allerdings ist es nicht schlüssig, warum sich für die simultan optimierte Ladung ein kleinerer Wert ergibt als für die individuell ermittelten optimierten Ladungen. Zwar ließen sich mit einer kleineren Ladung noch geringere Werte der Zielfunktion für diese beiden Komponenten erzielen, die Übertragbarkeit der Parameter auf länger-kettige Ether und Mischungen würde damit aber vermutlich an ihre Grenzen stoßen. Aus diesem Grund wird als Optimum für die transferierbare Ladung der linke Rand mit $q_O = -0,3$ gewählt. Die optimierten Parameter der Ether-Gruppe, die sich für diese Ladung ergeben, sind $\sigma_{O-Ether} = 2,8359 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{O-Ether} = 83,3592 \text{ K}$ bei $n_O = 12$ (siehe Tab. 4.2).

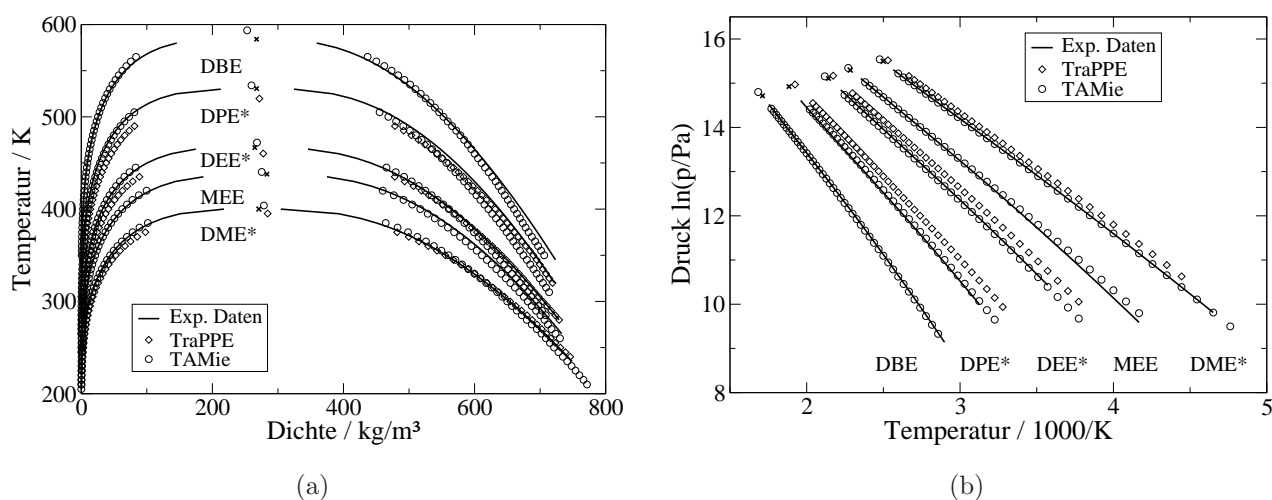


Abbildung 4.18: Kurzketttige Ether: Dampf-Flüssig Gleichgewicht im (a) $T - \rho$ -Diagramm und (b) Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur. Aufgetragen sind die Ergebnisse des TAMie (\circ) und des TraPPE Kraftfeldes⁵ (\diamond) im Vergleich zu den experimentellen¹⁷⁵ und quasiexperimentellen Daten^{171,172,174} (—). Das Symbol (*) markiert die Stoffe, die Teil der Parameteroptimierung waren.

Abb. 4.18 zeigt die Ergebnisse der Phasengleichgewichtssimulation für kurzketttige Ether. Aufgetragen sind die Dampf- und die Flüssigdichte sowie der Sättigungsdampfdruck über der inversen Temperatur für die Stoffe: DME - Dimethylether, MEE - Methylethylether, DEE - Diethylether²⁶, DPE - Dipropylether²⁶ und DBE - Dibutylether. In allen drei Größen lassen sich über den gesamten Temperaturbereich sehr gute Ergebnisse im Vergleich zum Experiment erzielen. Für die beiden Komponenten DEE und DPE, die Teil der Zielfunktion für die transferierbaren Ether-Parameter sind, ergeben sich gemittelte Abweichungen für die Flüssigdichte von 1,9 % und für den Sättigungsdampfdruck von 4,34 %. Zum Vergleich sind in Abb. 4.18 Simulationsergebnisse mit TraPPE Parametern dargestellt. TraPPE verwendet einen Satz transferierbarer Parameter für die Ethergruppe für Ether aller Längen. Die Wiedergabe der Flüssigdichten für DME, DEE und DPE ist gut. Der Sättigungsdampfdruck zeigt jedoch für alle drei Stoffe starke Abweichungen vom quasiexperimentellen Wert. Wesentlich bessere Ergebnisse, insbesondere für Dampfdrücke, ergeben sich für das vorgeschlagene TAMie Kraftfeld. Die Transferierbarkeit der optimierten TAMie-Parameter wird an MEE sowie DBE untersucht und ergibt gemittelte Abweichungen von 1,19 % und 4,59 % für die Flüssigdichte und den Sättigungsdampfdruck. Diese Werte gleichen den Abweichungen, die sich bei der Optimierung der Ether-Gruppe ergeben. Somit lassen sich die ermittelten TAMie Parameter als transferierbar bezeichnen. Die Parameter sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

4.3.5 Kritischer Punkt bei Reinstoffsimulationen

Für die Reinstoffe werden die Ergebnisse der beiden Methoden zur Bestimmung des kritischen Punktes am Beispiel von Diethylether und Butan verglichen. Für beide Stoffe werden bei verschiedenen Volumina Simulationen durchgeführt und der kritische Punkt für die jeweiligen Volumen sowohl mit der Ising-Methode als auch mit der Binder-Methode ermittelt. Bei der letzteren ergibt sich der kritische Wert aus dem Schnittpunkt mit dem universellen Ising-Wert und bei der Ising-Methode aus der Überlappung der simulierten Häufigkeitsverteilung $P(N)$ mit dem 3D-Ising-Modell.

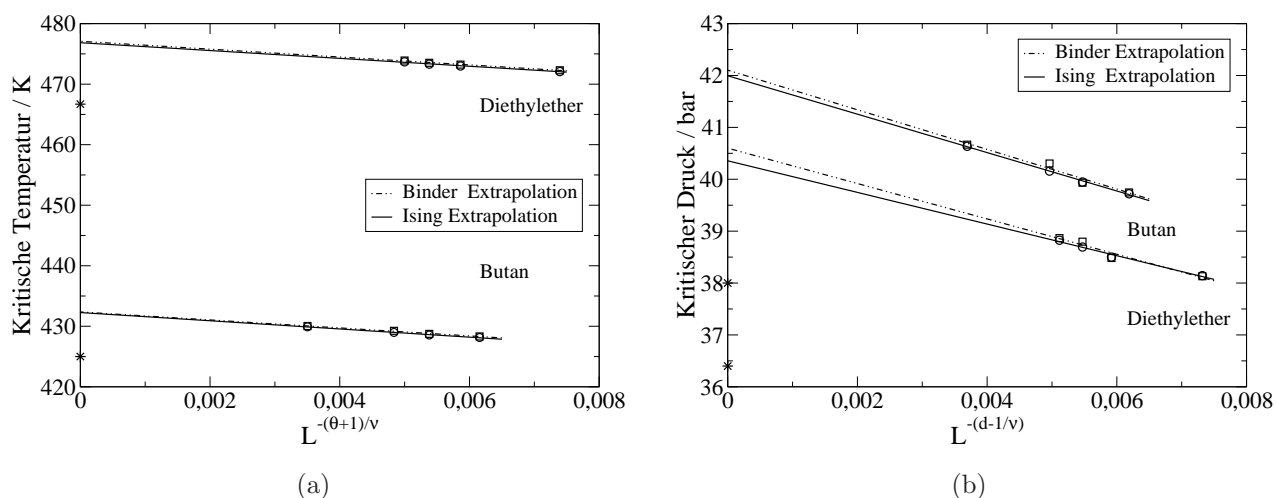


Abbildung 4.19: Extrapolation der finiten kritischen Werte, die mit der Bindermethode (\square und gestrichelte Linie) und der Isingmethode (\circ und $-$) für Butan und Diethylether für (a) die kritische Temperatur und (b) den kritischen Druck ermittelt wurden. Das Symbol (*) markiert den experimentellen kritischen Wert auf der Achse.

In Abb. 4.19 (a) ist die kritische Temperatur über $L^{-(\Theta+1)/\nu}$ aufgetragen mit $\Theta = 0,54^{180}$ und $\nu = 0,6289^{181}$. Für beide Methoden ergeben sich nahezu identische Werte für die kritische Temperatur sowohl für Diethylether als auch für Butan, womit auch die Extrapolation zum gleichen Ergebnis führt und hier die kritische Temperatur leicht überschätzt wird. In Abb. 4.19 (b) ist der kritische Druck über $L^{-(d-1)/\nu}$ aufgetragen mit der Dimension $d = 3$. Hier weichen die Ergebnisse leicht voneinander ab, wobei der aus der Binder-Methode resultierende Wert höher liegt. Es ergibt sich für beide Komponenten eine Abweichung von ca. 10%.

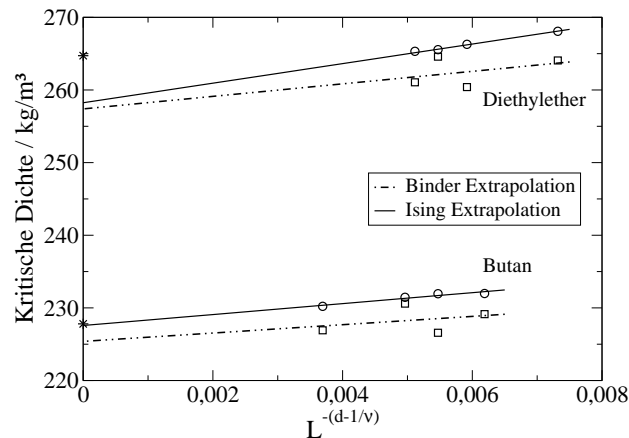


Abbildung 4.20: Kritische Dichte: Extrapolation der finiten kritischen Werte, die mit der Binder- (□ und gestrichelte Linie) und der Ising- (○ und —) Methode für Butan und Diethylether ermittelt wurden. Das Symbol (*) markiert den experimentellen kritischen Wert.

In Abb. 4.20 ist die kritische Dichte über $L^{-(d-1/\nu)}$ aufgetragen. Die mit der Ising-Methode ermittelten finiten Werte sind bei beiden Komponenten größer als die mit der Binder-Methode ermittelten Werte. Dabei ergibt sich für Butan eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Für Diethylether wird die kritische Dichte mit beiden Methoden unterschätzt.

Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen, dass sich sowohl mit der Binder- als auch mit der Ising-Methode die kritischen Eigenschaften von Reinstoffen ermitteln lassen. Insbesondere bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck lassen sich nahezu identische Ergebnisse berechnen. Bei der Bestimmung der kritischen Dichte sind die mit der Ising-Methode ermittelten Ergebnisse etwas größer als die mit der Binder-Methode ermittelten Werte. Dass sie generell die kritische Dichte besser wiedergeben, kann daraus aber nicht abgeleitet werden. Am Ende sind beide Methoden geeignet, um die kritischen Eigenschaften von Reinstoffen abzuschätzen.

4.4 Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Gleichgewicht binärer Mischungen

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse zweier binärer Mischungen aufgetragen, die das Potential der neuen Simulationsmethode (Kapitel 3.2) verdeutlichen. Anhand der Lennard-Jones Mischung ist zu erkennen, dass mit der Methode sowohl Dampf-Flüssig als auch Flüssig-Flüssig Mischungen dargestellt werden können. Bei einer reduzierten Temperatur von $T^* = 1,0$ lässt sich sogar ein Dreiphasengleichgewicht Dampf-Flüssig-Flüssig finden, das in der Literatur so noch nicht beschrieben war. Reale Mischungen lassen sich mit vergleichsweise geringem Simulationsaufwand simulieren und auf diese Weise Ergebnisse für den gesamten Konzentrationsbereich ermitteln.

4.4.1 Lennard-Jones Mischung

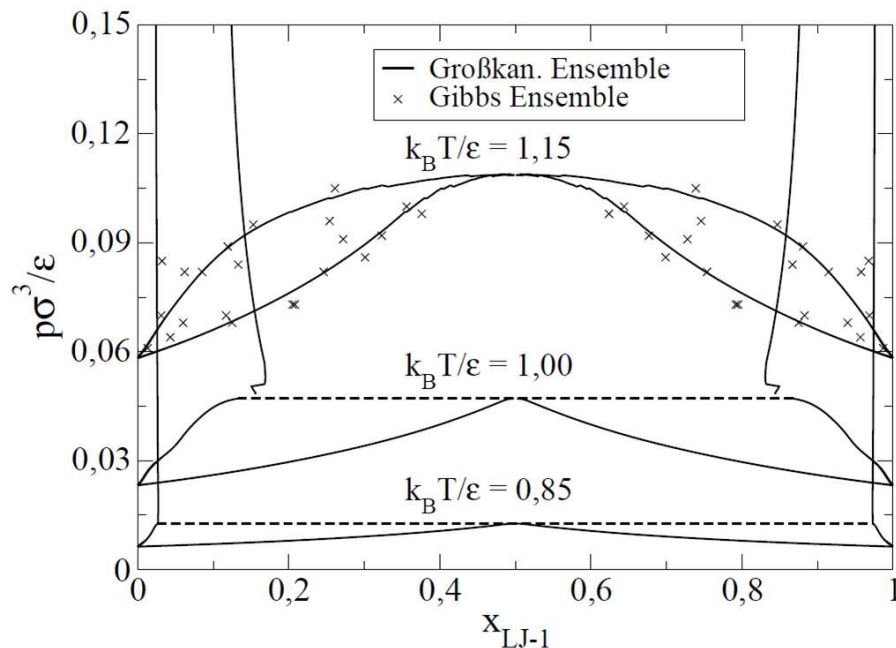


Abbildung 4.21: Symmetrische Lennard-Jones Mischung mit $\{\sigma_{22}/\sigma_{11} = 1,0 \quad \sigma_{21}/\sigma_{11} = 1,0 \quad \epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 1,0 \quad \epsilon_{21}/\epsilon_{11} = 0,75\}$ für drei verschiedene, reduzierte Temperaturen $T^* = k_B T/\epsilon$. Die Kreuze sind Gibbs Ensemble Ergebnisse aus der Literatur⁵⁸. Die Linien sind Ergebnisse, die mit der neuen Simulationsmethode erzeugt wurden.

In Abb. 4.21 sind die Simulationsergebnisse einer symmetrischen Lennard-Jones Mischung mit $\{\sigma_{22}/\sigma_{11} = 1,0 \quad \sigma_{21}/\sigma_{11} = 1,0 \quad \epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 1,0 \quad \epsilon_{21}/\epsilon_{11} = 0,75\}$ für drei verschiedene reduzierte Temperaturen $T^* = k_B T/\epsilon$ dargestellt. Aufgetragen ist der reduzierte Druck $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ über der Konzentration x_{LJ-1} .

Das Dampf-Flüssig-Verhalten dieser Mischung bei $T^* = 1,15$ ist gut bekannt und wurde mit verschiedenen Methoden, wie der Gibbs-Duhem Integration¹⁸², semigrand Monte Carlo¹⁸³, Mixture Transition Matrix Monte Carlo¹⁴¹ und im Gibbs Ensemble bei konstantem Druck⁵⁸ (Kreuze in Abb. 4.21) untersucht. Der mit der entwickelten Simulationsmethode (Kap. 3.2) ermittelte Dampfdruck von $p^* = 0,058$ liegt in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert $p^* = 0,062$ ⁵⁸. Der azeotrope Druck wird in der Literatur mit $p^* = 0,104$ angegeben und wird hier mit $p^* = 0,108$ sehr gut wiedergegeben. Bei $T^* = 1,15$ ist die freie Energiebarriere zwischen Dampf- und Flüssigphase in der Nähe des Azeotrops sehr gering, sodass hier finite-size Effekte, ähnlich wie in der Nähe des kritischen Punktes, signifikant werden. Dies lässt die Literaturwerte im Bereich des Azeotropes schwanken.

Bei $T^* = 1,0$ bleibt die Energiebarriere über dem gesamten Konzentrationsbereich relativ hoch. Das System erreicht bei dieser Temperatur bei $p^* = 0,0471$ ein äquimolares Azeotrop. Shen und Errington¹⁴¹ schätzen den azeotropen Druck mit $p^* = 0,0484$ etwas höher ab. Weiterhin ergibt die Auswertung bei verkleinerten Suchintervallen für das chemische Potential bei erhöhtem Druck eine Flüssig-Flüssig Entmischung, sodass hier ein Heteroazeotrop vorliegt, bei dem zwei Flüssigphasen und eine Dampfphase koexistieren. Shen und Errington¹⁴¹ finden erst bei niedrigeren Temperaturen ein Flüssig-Flüssig Gleichgewicht.

Bei $T^* = 0,85$ lässt sich mit der Auswertung einer Mischungssimulation ein Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Gleichgewicht ermitteln mit dem Dreiphasengleichgewicht bei $p^* = 0,0127$. Die Energiebarriere im Dreiphasengleichgewicht ist in Abb. 3.5 (b) dargestellt und lässt deutlich die drei koexistierenden Phasen erkennen.

4.4.2 Methan-Butan Mischung

Abbildung 4.22 vergleicht die Simulationsergebnisse der Methan-Butan Mischung bei den Temperaturen $T = 344,26$ K und $T = 394,26$ K mit der Vorhersage der PC-SAFT Zustandsgleichung ($k_{ij} = 0$) sowie mit experimentellen Ergebnissen¹⁸⁴. Die ermittelten Reinstoffdrücke liegen bei $p = 8,47$ bar und $p = 22,87$ bar im Vergleich zum Experiment mit $p = 8,34$ bar und $p = 22,78$ bar und weisen eine Abweichung von 1,57% und 0,41% auf. Die kritischen Drücke weichen um 2,55% bzw. 2,12% ab und die kritischen Zusammensetzungen weichen um 9,66% und 0,97% ab, jeweils für $T = 394,26$ K und $T = 344,26$ K.

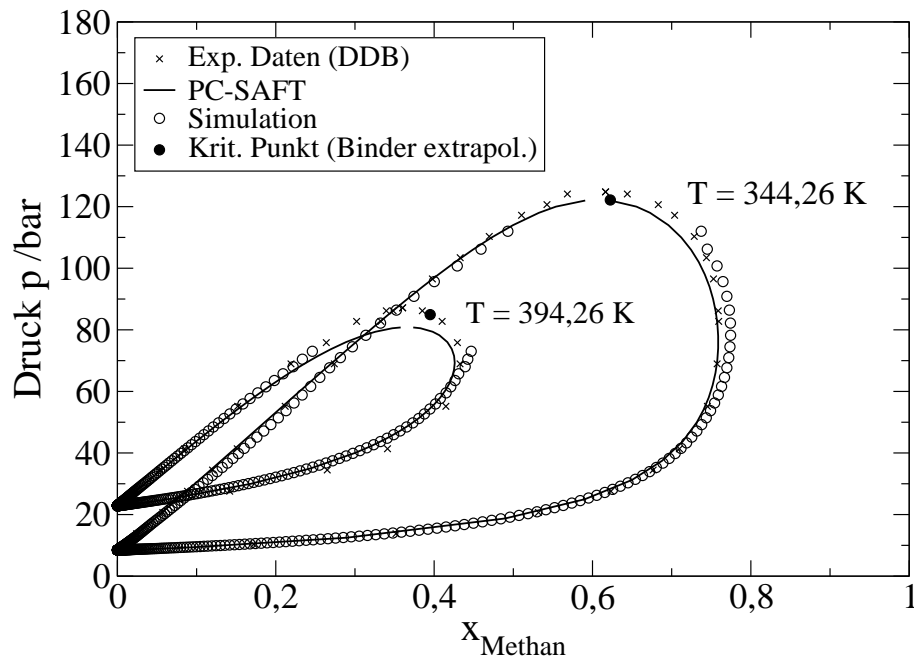


Abbildung 4.22: Methan-Butan Mischung bei $T = 344,26$ K und $T = 394,26$ K.

Die Ergebnisse für die kritischen Punkte sind mit der Binder-Methode und der finite-size Skalierung (siehe Kapitel 4.4.3) abgeschätzt. Die Bestimmung der Phasengleichgewichtspunkte erfolgt mit der Histogrammreskalierung. Aufgrund der zunehmenden Überlagerung der Wahrscheinlichkeitsflächen der beiden Phasen mit steigendem Druck ist eine korrekte Konzentrationsbestimmung nahe des kritischen Punktes mit der einfachen Histogrammreskalierung nicht mehr möglich. Für moderate Drücke wird das Phasenverhalten jedoch sehr gut wiedergeben.

4.4.3 Kritischer Punkt der binären Mischung

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der Binder-Schnittpunkte Methode mit Resultaten aus der Anpassung an die Ising-Operator-Verteilung für eine binäre Mischung verglichen.

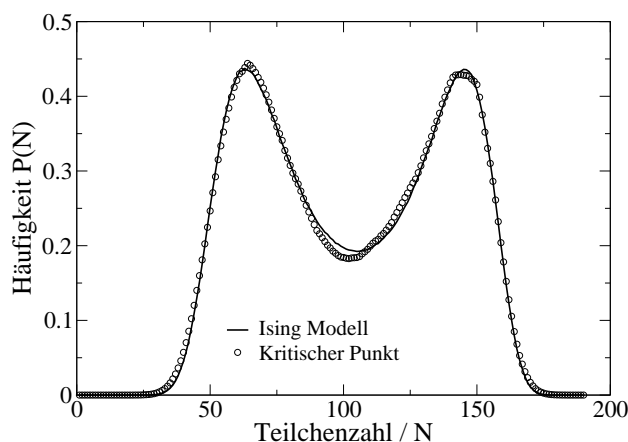


Abbildung 4.23: Verlauf der Häufigkeit $P(N)$ der binären Mischung Methan-Butan am kritischen Punkt (Kreise) verglichen mit dem Ising-Modell (-).

Zunächst die Ising-Methode. In Abb. 4.23 ist die Häufigkeitsverteilung $P(N)$ der Mischung Methan-Butan am kritischen Punkt und dazu der Verlauf des Ising-Modell aufgetragen. Die zweidimensionale Verteilung $P(N)$ ermittelt sich aus der dreidimensionalen Verteilung $P(N_1, N_2)$ mit

$$P(N) = \sum_{\substack{N_1=0 \\ N_2=N-N_1}}^{\substack{N_1=N \\ N_2=0}} P(\mathbf{N}; T, \boldsymbol{\mu}) .$$

Hier erfolgt eine einfache Summation der Häufigkeiten entlang der Linien gleicher Gesamtanzahl N .

Zur Ermittlung des kritischen Punktes mit der Ising-Methode (siehe Abb. 4.23) wird das Peakhöhenverhältnis der Dampf- und Flüssigphase zunächst auf 0,4397 justiert. Im zweiten Schritt wird die gesamte $P(N)$ Verteilung mittels Regression an die Verteilung des 3-D Ising Modells angepasst, sodass die beiden Verteilungen möglichst gut überlappen (siehe Abb. 4.23). Die mit dieser $P(N)$ Verteilung ermittelten Ergebnisse stellen die finiten kritischen Werte einer binären Mischung für das betrachtete Simulationsvolumen dar. Der Levenberg-Marquardt Algorithmus konvergiert für dieses Beispiel sehr schnell mit einer Abweichung von 5,46 der Zielfunktion (Gl. 3.20) für den kritischen Punkt.

Tabelle 4.6: Methan-Butan Mischung für $T = 394,26$ K: Vergleich des kritischen Punktes für das TAMie Kraftfeld mit experimentellen Werten¹⁸⁴.

	p/bar	x_{CH_4}	μ_{CH_4}	$\mu_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$
$V = 32000 \text{ \AA}^3$:				
Peakverh.= 0,4397	85,467	0,353	-8,081	-7,000
Ising-Anpassung	77,804	0,335	-8,083	-7,103
Binder-Schnittpkt.	76,552	0,367	-8,080	-7,110
Binder + Extrapolation	84,932	0,395		
exp. ¹⁸⁴	87,150	0,360		

Tabelle 4.6 stellt für die in Abb. 4.23 gezeigte Methan-Butan Mischung ($T = 394,26$ K) die Ergebnisse für den kritischen Druck und die kritische Zusammensetzung der Ising- und der Binder-Methode gegenüber. Bereits für die Reinstoffe hat sich gezeigt, dass die beiden Methoden in der Vorhersage des kritischen Punktes gleichwertig sind, wenn die finiten kritischen Werte für verschiedene Simulationsvolumina mit den entsprechenden Skalierungsgesetzen zum unendlichen Volumen extrapoliert werden. Für die binäre Mischung wurde die Ising-Methode am Volumen $V = 32000 \text{ \AA}^3$ getestet. Hier zeigt sich, dass bereits die Justierung des Peakhöhenverhältnisses eine gute Vorhersage der kritischen Werte liefert und mit der Anpassung an die Ising-Verteilung die Ergebnisse wieder stärker vom Experiment abweichen. Die Ergebnisse decken sich jedoch (im Druck) mit denen der Binder-Schnittpunkt Methode. Zur Erinnerung, hier wird der Schnittpunkt des Binderparameters mit dem universellen Ising Wert $U_L^{\text{Ising}} = 1,6035$ als finiter kritischer Punkt gewertet. Ising-Anpassung und Binder-Schnittpunktmethode liefern kritische Drücke weit unterhalb des experimentellen Wertes (10,72% und 12,20% Abweichung). Die Ermittlung der kritischen Zusammensetzungen ist hier noch nicht zufriedenstellend möglich.

Die Binder-Schnittpunkt Methode mit Extrapolation liefert eine gute Abschätzung des kritischen Druckes. Sie bedingt aber mindestens drei verschiedene Simulationsvolumina und damit einen hohen Simulationsaufwand. Die Extrapolation mit den bekannten Skalierungsgesetzen liefert eine zuverlässigere Abschätzung der kritischen Parameter. Ähnlich gute Abschätzungen werden auch aus der Extrapolation der Ergebnisse aus der Anpassung an die Ising-Operator-Verteilung erwartet.

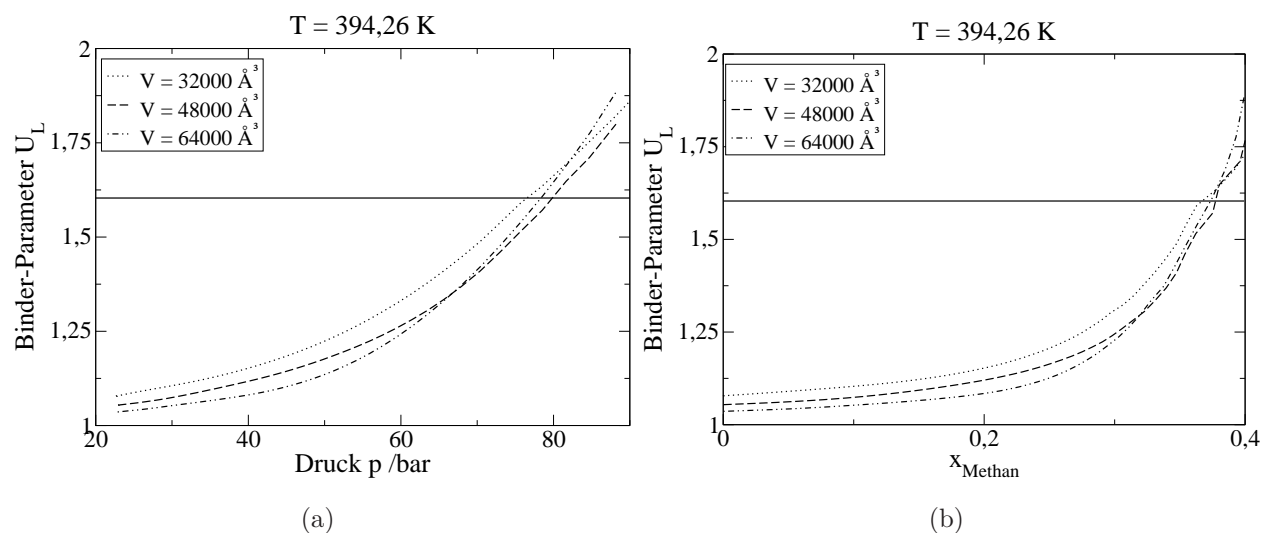


Abbildung 4.24: Methan-Butan Mischung: Binderparameter U_L aufgetragen über dem Druck und der Zusammensetzung für drei verschiedene Simulationsvolumina. Die waagerechte Linie markiert den universellen Ising Wert $U_L^{\text{Ising}} = 1,6035$. Der Schnittpunkt aus Binderparameter und Ising-Wert ergibt den (finiten) kritischen Wert.

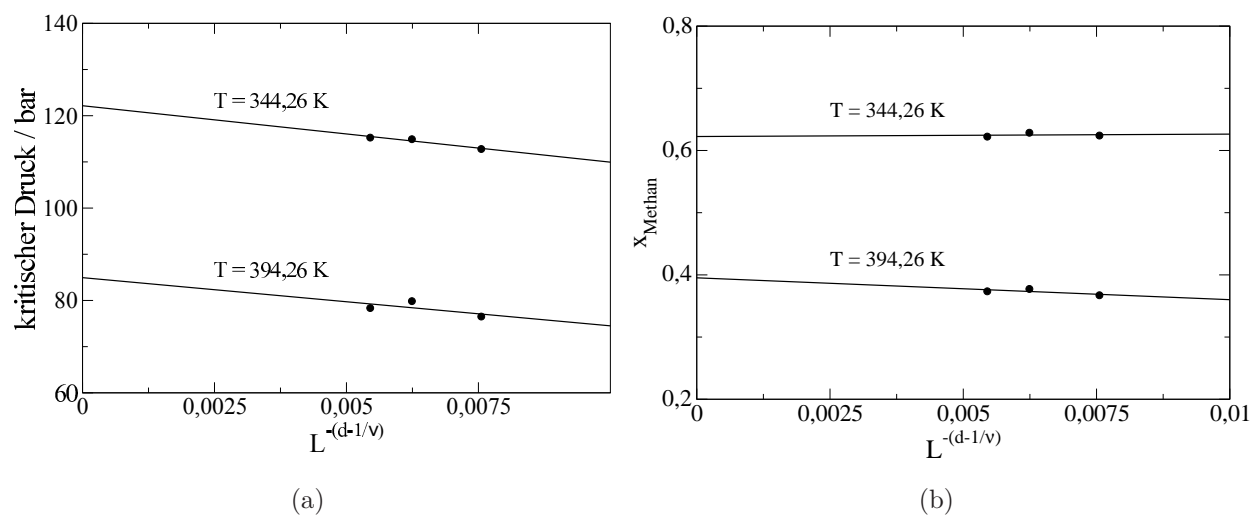


Abbildung 4.25: Methan-Butan Mischung: Extrapolation der kritischen Parameter Druck und Zusammensetzung, die mit der Binder-Schnittpunkt Methode (siehe Abb. 4.24) ermittelt wurden.

Die Abb. 4.24 und 4.25 zeigen die Bestimmung der kritischen Parameter mit der Binder-Schnittpunkt Methode mit anschließender finite-size Skalierung zum unendlichen Volumen.

Für die drei Simulationsvolumina $V \in \{32000 \text{ \AA}^3, 48000 \text{ \AA}^3, 64000 \text{ \AA}^3\}$ werden in Abb. 4.24 die Schnittpunkte mit dem universellen Ising Wert $U_L^{\text{Ising}} = 1,6035$ ermittelt und entsprechend der Skalierungsgesetze über $L^{-(d-1/\nu)}$ (Abb. 4.25) aufgetragen, mit $\nu = 0,6289^{181}$ und $d = 3$. Durch Minimierung der Fehlerquadratsumme wird linear zum unendlichen Volumen extrapoliert (Binder + Extrapolation in Tab. 4.6) und die kritischen Größen abgelesen. Die experimentellen kritischen Werte liegen für den Druck bei 87,15 bar und 124,79 bar und für die Zusammensetzung bei 0,36 und 0,62 für jeweils 394,26 K und 344,26 K. Die Extrapolationen geben diese Werte sehr gut wieder.

4.5 Transporteigenschaften

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse für die dynamischen Größen Selbstdiffusionskoeffizient und dynamische Scherviskosität dargestellt. Verglichen werden dabei die Vorhersagen verschiedener Kraftfelder untereinander und im Vergleich zu experimentellen Daten. Bei den Kraftfeldern steht TAMie 0/0 für das in Kapitel 4.2 beschriebene, auf Grundlage von statischen Stoffeigenschaften neu entwickelte Kraftfeld. TAMie 15/40 steht für die Veränderung im Torsionspotential mit einer Erhöhung der beiden Energiebarrieren um 15 % und 40 % (siehe Abb. 3.6). Zum Vergleich dient das gut bekannte TraPPE¹ Kraftfeld sowie das AUA4m⁷⁴ Kraftfeld, dessen Torsionspotential an die Vorhersage dynamischer Größen angepasst ist.

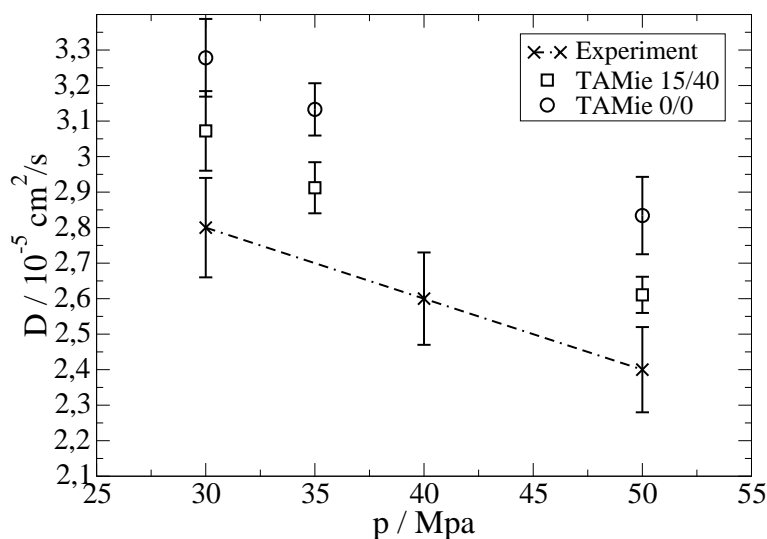


Abbildung 4.26: Druckverlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten: n-Oktan bei $T = 333$ K.

Verglichen werden die Ergebnisse des TAMie 0/0 (○) und des TAMie 15/40 (□) Kraftfeldes mit experimentellen Daten¹⁸⁵.

Der Selbstdiffusionskoeffizient wird mit Hilfe der mittleren quadratischen Verschiebung der Moleküle bestimmt. Dabei werden zunächst die quadratischen Verschiebungen aller Moleküle innerhalb einer Simulation über das betrachtete Zeitintervall von 10 ns (mit einer Schreibhäufigkeit von 16 ps) bestimmt. Anschließend wird die quadratische Verschiebung (mean squared displacement MSD) je Zeitintervall über alle Moleküle gemittelt und über der Simulationszeit aufgetragen. Aus dieser Auftragung ergibt sich, im festgelegten Auswertintervall, über eine Geradengleichung der Diffusionskoeffizient. Das Auswertintervall wird auf $\Delta t = 1$ ns – 9 ns eingeschränkt und damit die ballistische Anfangsphase sowie der Bereich statistischer Fluk-

tuationen am Ende abgeschnitten. Ziel ist es, nur den linearen Bereich der MSD-Auftragung für die Auswertung des Diffusionskoeffizienten zu betrachten. Für die Berechnung der Standardabweichung des Diffusionskoeffizienten wird das Auswertintervall in zehn gleich große Teilintervalle unterteilt und für diese die Selbstdiffusionskoeffizienten ermittelt.

In Abb. 4.26 ist der Selbstdiffusionskoeffizient für n-Oktan bei verschiedenen Drücken aufgetragen. Simuliert wird das unveränderte TAMie 0/0 Kraftfeld sowie das neue TAMie 15/40 Kraftfeld mit modifiziertem Torsionspotential. Der lineare Abfall des Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Druck wird dabei von beiden qualitativ gut wiedergeben. Die Abweichung vom Experiment¹⁸⁵ lässt sich mit dem angepassten Torsionspotential auf 7 – 10 % reduzieren (im Vergleich TAMie 0/0 führt zu Abweichungen von 15 – 18 % Abweichung). In Abb. 4.26 lässt sich erkennen, dass die Anpassung des Torsionspotentials und damit eine Versteifung des Moleküls tatsächlich zu einer Verbesserung in der Vorhersage des Selbstdiffusionskoeffizienten führt. Zwar wird dieser noch immer zu hoch abgeschätzt, ist mit einer Abweichung von etwa 10 % aber deutlich verbessert. Auch für kürzere n-Alkane zeigt sich ein ähnliches Verhalten.

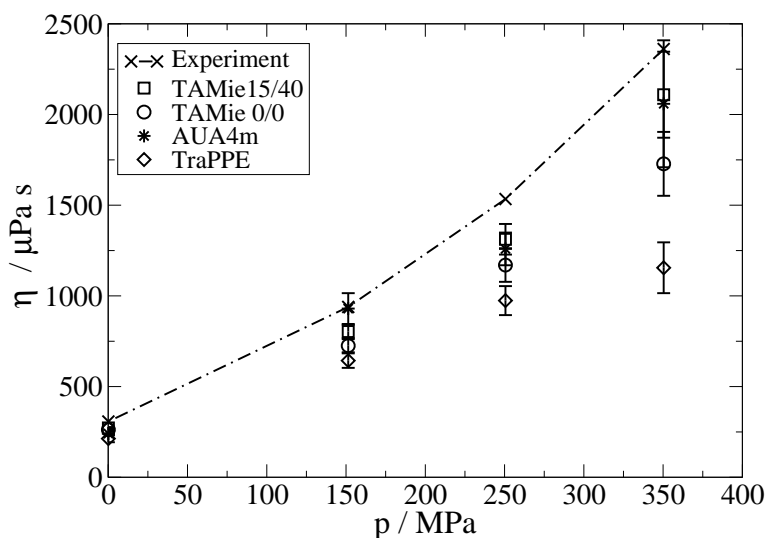


Abbildung 4.27: Druckverlauf der dynamischen Viskosität: n-Oktan bei $T = 347,57$ K.

Verglichen werden das TAMie 0/0 (○) und TAMie 15/40 (□) Kraftfeld sowie das AUA4m⁷⁴ (*) und das TraPPE⁷⁴ (◇) Kraftfeld zu den experimentelle Werten¹⁸⁶.

In Abb. 4.27 ist die Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität für n-Oktan bei $T = 347,57$ K aufgetragen und mit den Ergebnissen der TraPPE und AUA44m Modelle verglichen. Mit steigendem Druck steigt auch die Viskosität des Fluides und die Beweglichkeit der Moleküle nimmt ab. Dabei kann der Zusammenhang für kleine Drücke mit guter

Näherung als linear beschrieben werden, für hohe Drücke ist die Abhängigkeit dagegen exponentiell. Die verschiedenen Kraftfelder geben dieses Verhalten mit unterschiedlicher Qualität wieder. Insbesondere das TraPPE Kraftfeld kann für n-Oktan mit Abweichungen von bis zu 28 % das Verhalten bei hohen Drücken nicht gut beschreiben. Das AUA4m und das TAMie 15/40 Potential ermöglichen eine deutlich bessere Beschreibung für niedrige, mittlere und hohe Drücke mit einer relativen Abweichung von 8 – 10 % zum Experiment. Durch die Änderung im Torsionspotential kann mit dem TAMie 15/40 Potential die mittlere Abweichung um 12,9 % und im Bereich hoher Drücke ($p > 250$ MPa) um bis zu 16 % gegenüber dem TAMie 0/0 Potential reduziert werden.

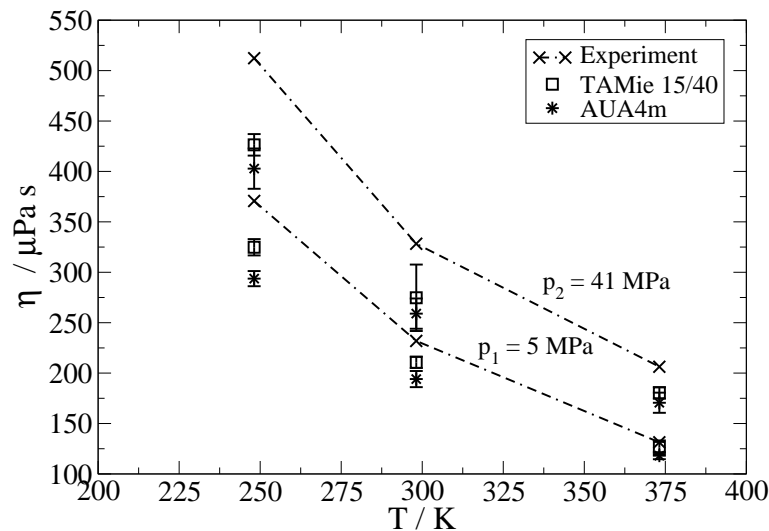


Abbildung 4.28: Temperaturverlauf der dynamischen Viskosität: n-Pentan bei $p = 5$ MPa sowie bei $p = 41$ MPa. Verglichen werden die Ergebnisse des TAMie 15/40 (□) und des AUA4m⁷⁴ (*) Kraftfeldes mit den quasiexperimentellen Daten¹⁷⁰.

In Abb. 4.28 ist die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität für n-Pentan bei den Drücken $p_1 = 5$ MPa und $p_2 = 41$ MPa für das TAMie 15/40 und das AUA4m Potential aufgetragen. Das Temperaturverhalten kann unter anderem für n-Pentan mit der Arrhenius-Andrade Beziehung¹⁸⁷ abgeschätzt werden, die die dynamische Viskosität als Exponentialfunktion mit $\eta \sim e^{1/T}$ proportional zur Temperatur beschreibt. Wie in Abb. 4.27 gezeigt, nimmt bei steigendem Druck nicht nur die Viskosität zu, sondern auch der Gradient $\frac{\partial \eta}{\partial p}$ wird bei steigendem Druck größer. Es gilt $\frac{\partial \eta}{\partial p_2} > \frac{\partial \eta}{\partial p_1}$ mit $p_2 > p_1$. In Abb. 4.28 wird die dynamische Viskosität für jede Temperatur unterschätzt. Die gemittelten Abweichungen liegen für das TAMie 15/40 Potential bei 8,4 % (p_1) und 15,2 % (p_2) und für das AUA4m Potential bei

15,7 % (p_1) und 20 % (p_2). Die TAMie 15/40 Ergebnisse geben im Vergleich zu denen des AUA4m Kraftfeldes die experimentellen Werte um durchschnittlich 5 % besser wieder.

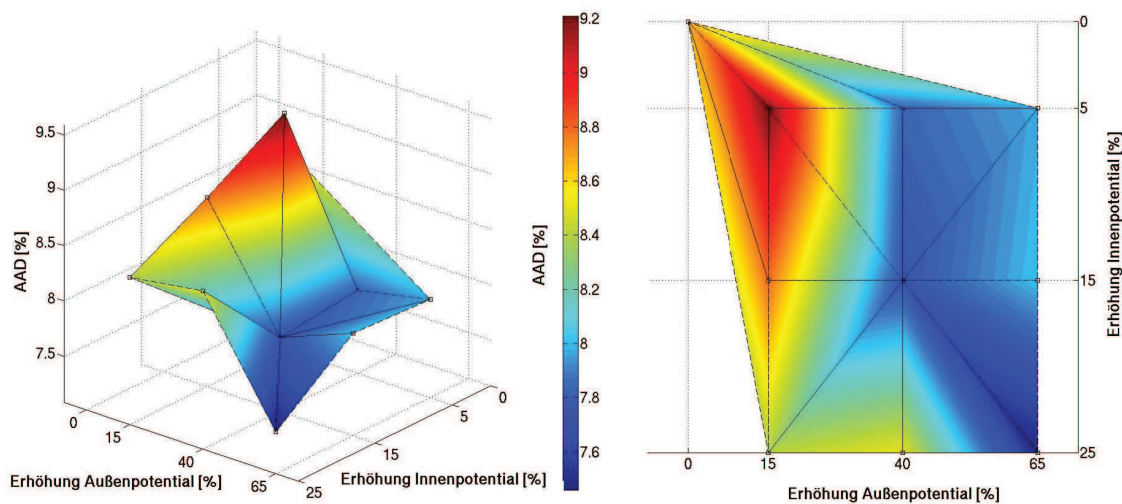


Abbildung 4.29: Auswirkung der modifizierten Energiebarrieren im Torsionspotential auf Fehler gegenüber experimentellen Viskositäten (Ref.¹⁸⁸): Getrennt betrachtet werden die Energiebarrieren für innenliegende CH_2 -Atomgruppen sowie für die endständigen CH_3 -Gruppen („außen“).

Bisher konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung des Torsionspotentials eine verbesserte Vorhersage sowohl des Selbstdiffusionskoeffizienten als auch der dynamischen Viskosität ermöglicht. Die Größenordnung der Erhöhung um 15 % und 40 % lehnt sich dabei an das AUA4m Potential an. Um den Einfluss der Erhöhung des Torsionspotentials abzuschätzen, wurde für die Abb. 4.29 das Torsionspotential für innenliegende CH_2 -Atomgruppen um 5, 15, und 25 % erhöht und für die endständigen CH_3 -Gruppen („außen“) um 15, 40, und 65 % erhöht. Die prozentualen Abweichungen resultieren in Abb. 4.29 aus Simulationsergebnissen der dynamischen Viskosität für n-Hexan bei den drei Temperaturen 298 K, 333 K und 373 K sowie einem Druck von $p = 0,1$ MPa. Es zeigt sich, dass sich auch mit anderen Erhöhungen des Torsionspotentials vergleichbar gute Ergebnisse, wie mit der Erhöhung um 15 % und 40 % erzielen lassen. Grundlage einer weiteren Überprüfung sollte aber eine gleichzeitige Betrachtung der Größen Flüssigdicke und Sättigungsdampfdruck und deren Veränderung in Folge der Variation des Torsionspotentials sein. Denn als Optimierungsgrößen im TAMie Kraftfeld sollten hier keine signifikanten Einbußen auftreten.

5 Zusammenfassung

In dieser vorliegenden Arbeit wird ein neues transferierbares Kraftfeld für Phasengleichgewichte (Transferable Anisotropic Mie Potential) entwickelt sowie eine neue, effiziente Methode zur Simulation von Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Gleichgewichten sowohl von Reinstoffen als auch von binären Mischungen im großkanonischen Ensemble vorgestellt.

Zur Bestimmung der neuen Kraftfeldparameter nutzt die Optimierungsmethode die PC-SAFT Zustandsgleichung. Mit dieser ist eine Konvergenz der mehrdimensionalen Optimierung (der van der Waals Parameter) in nur wenigen Iterationsschritten möglich. Dabei erfolgt die Anpassung der intermolekularen Parameter für Reinstoffe an die Flüssigdichte und den Sättigungsdampfdruck. Neben den Durchmesserparametern und den Energieparametern des Mie-Potentials aller Atome bzw. Atomgruppen werden die repulsiven Exponenten des Mie-Potentials, die Bindungslänge zwischen Atomgruppen sowie die Partialladung bei den Ethern als Freiheitsgrade der Kraftfeldanpassung betrachtet.

Mit dem neuen TAMie Kraftfeld lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Stoffdaten (statische und dynamische) für n-Alkane, verzweigten Alkane, n-Olefine und Ether erzielen. Dabei führt es zu mittleren Abweichungen im Dampfdruck von 2,61 % für lineare und 3,17 % verzweigte Alkane, 2,21 % für Olefine und 4,47 % für Ether. Die Abweichungen der Flüssigdichten betragen 1,48 %, 1,02 %, 1,7 % und 1,55 % für n-Alkane, verzweigte Alkane, Olefine und Ether. Neben diesen statischen thermodynamischen Größen ist auch die Vorhersage von Transportgrößen mit dem TAMie Kraftfeld möglich. Für letztere wurde allerdings zur besseren Vorhersage das verwendete Torsionspotential im TAMie Kraftfeld variiert.

Die Transferierbarkeit der Kraftfeldparameter wurde an zahlreichen Komponenten getestet und validiert. Dennoch traten Grenzen im Konzept der Übertragbarkeit für Stoffe zu Tage, bei denen die Partialladung einen wichtigen Beitrag zum gesamten intermolekularen Potential hat. Die simultane Anpassung der Partialladung bei Ethern führt zu Partialladungen, die niedriger ausfallen als die Partialladungen in allen individuell optimierten Kraftfeldern der betrachteten Ether. In dieser Arbeit wurde die Partialladung deshalb in dem Wertebereich begrenzt, in dem auch die individuell optimalen Partialladungen gefunden wurden.

Mit der neuen Simulationsmethode im großkanonischen Ensemble lassen sich alle Simulationen, die für die Berechnung eines Phasengleichgewichtes bis zum nahkritischen Bereich notwendig sind, in einem Schritt starten, ohne die Notwendigkeit die Simulationen aufeinander aufbauen zu lassen. Die Inputgrößen dafür stammen aus der PC-SAFT Zustandsgleichung, die auch bei der Optimierung der Kraftfeldparameter zum Einsatz kommt. Die resultierenden Histogramme der Simulation, die bei zehn verschiedenen Bedingungen ermittelt wurden, werden am Ende zu einer Verteilung verknüpft und dienen mit der Histogrammreskalierung der Berechnung der Zustandsgrößen im Phasengleichgewicht. Der kritische Punkt kann am Ende mit der Binder- und/oder der Ising Methode abgeschätzt werden, wobei beide Methoden ähnlich aufwendig sind, da zur besseren Bestimmung der kritischen Werte jeweils die Resultate verschiedener Simulationsvolumina extrapoliert werden müssen.

A Anhang

A.1 Simulationsergebnisse der Phasengleichgewichtseigenschaften

Die jeweils höchsten Temperaturen zu den hier dargestellten Tabellen kennzeichnen den kritischen Punkt (wie in Kapitel 3.1.5 und Kapitel 3.2.5 beschrieben).

Tabelle A.1: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Ethan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
170,0	557,45	0,92	42,77
180,0	545,76	1,62	78,82
190,0	532,04	2,67	135,22
200,0	519,92	4,18	218,67
210,0	506,15	6,24	336,42
220,0	492,57	9,01	496,38
225,0	485,49	10,70	594,77
230,0	477,97	12,64	706,79
235,0	470,34	14,83	833,51
240,0	462,55	17,32	976,05
250,0	445,85	23,34	1.313,16
260,0	427,39	31,06	1.727,03
270,0	407,35	41,04	2.227,62
280,0	383,95	54,23	2.824,96
290,0	356,00	72,76	3.531,40
300,0	315,44	103,72	4.365,29
307,7	208,61		5.108,14

Tabelle A.2: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Propan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
210,0	601,26	0,92	35,78
220,0	589,91	1,48	60,16
230,0	579,03	2,29	96,11
240,0	567,47	3,39	147,01
250,0	555,83	4,87	216,51
260,0	543,90	6,79	308,71
270,0	531,31	9,26	427,83
280,0	517,88	12,36	578,25
290,0	504,36	16,22	764,53
300,0	489,71	21,00	991,52
310,0	473,94	26,92	1.263,93
320,0	457,17	34,28	1.587,12
330,0	438,73	43,52	1.967,00
340,0	417,40	55,30	2.409,38
350,0	393,21	70,98	2.921,37
360,0	361,27	94,33	3.513,38
373,9	224,47		4.492,37

Tabelle A.3: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Butan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
260,0	605,91	1,73	62,73
270,0	595,55	2,51	93,88
280,0	584,64	3,54	135,94
290,0	574,45	4,88	191,32
300,0	563,75	6,59	262,69
310,0	552,15	8,73	352,75
320,0	540,05	11,37	464,36
330,0	527,68	14,61	600,45
340,0	515,25	18,55	764,31
350,0	501,25	23,35	959,21
360,0	485,84	29,17	1.188,24
370,0	469,10	36,24	1.454,60
380,0	452,06	44,91	1.762,00
390,0	433,74	55,75	2.115,33
400,0	411,43	69,93	2.519,67
410,0	382,77	90,47	2.981,37
427,9	232,42		3.973,97

Tabelle A.4: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Pentan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
250,0	651,24	0,28	8,03
260,0	628,59	0,45	13,46
270,0	627,39	0,70	21,61
280,0	624,96	1,06	33,55
290,0	619,92	1,55	50,49
300,0	611,38	2,20	73,76
310,0	601,96	3,06	104,80
320,0	591,63	4,15	145,20
330,0	581,73	5,52	196,72
340,0	571,46	7,23	261,30
350,0	560,05	9,32	340,85
360,0	548,42	11,86	437,39
370,0	536,86	14,92	553,16
380,0	524,70	18,62	690,55
390,0	511,56	23,07	851,95
400,0	497,90	28,38	1.039,81
410,0	483,76	34,72	1.256,74
420,0	468,39	42,29	1.505,35
430,0	450,75	51,49	1.788,03
440,0	430,62	63,02	2.107,42
450,0	406,91	78,53	2.467,75
475,1	237,04		3.592,30

Tabelle A.5: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Hexan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
320,0	628,66	1,61	48,35
330,0	619,26	2,23	68,85
340,0	609,58	3,04	95,68
350,0	600,03	4,06	130,12
360,0	590,11	5,32	173,54
370,0	579,85	6,88	227,38
380,0	569,42	8,79	293,22
390,0	558,32	11,09	372,72
400,0	546,83	13,87	467,55
410,0	535,67	17,18	579,64
420,0	524,13	21,14	711,10
430,0	511,37	25,80	863,78
440,0	497,50	31,28	1.039,33
450,0	482,65	37,74	1.239,39
460,0	466,56	45,49	1.465,87
470,0	448,74	55,01	1.721,08
480,0	428,35	67,20	2.007,99
490,0	403,20	83,63	2.330,20
514,6	237,63		3.291,05

Tabelle A.6: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Oktan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
350,0	649,35	0,83	20,75
360,0	641,80	1,17	29,97
370,0	633,40	1,61	42,29
380,0	624,05	2,18	58,39
390,0	616,17	2,90	79,06
400,0	607,82	3,80	105,21
410,0	598,09	4,91	137,76
420,0	588,89	6,27	177,71
430,0	579,69	7,91	226,24
440,0	569,31	9,89	284,50
450,0	558,73	12,25	353,66
460,0	548,20	15,05	435,06
470,0	536,59	18,34	529,95
480,0	524,28	22,16	639,39
490,0	512,26	26,59	764,59
500,0	499,82	31,81	907,04
510,0	485,99	38,04	1.068,33
520,0	471,18	45,55	1.250,25
530,0	455,41	54,58	1.454,92
540,0	436,87	65,60	1.684,19
550,0	412,84	79,71	1.939,15
577,9	238,67		2.801,07

Tabelle A.7: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Dekan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
330,0	693,19	0,07	1,28
340,0	686,85	0,11	2,15
350,0	681,36	0,17	3,49
360,0	674,41	0,26	5,49
370,0	667,45	0,39	8,38
380,0	660,04	0,57	12,45
390,0	650,91	0,81	18,05
400,0	642,95	1,12	25,57
410,0	635,03	1,52	35,49
420,0	626,13	2,04	48,35
430,0	617,82	2,69	64,72
440,0	609,21	3,49	85,28
450,0	600,34	4,49	110,76
460,0	591,14	5,70	141,93
470,0	581,35	7,16	179,62
480,0	571,95	8,89	224,70
490,0	562,79	10,94	278,14
500,0	553,37	13,31	340,83
510,0	543,01	16,02	413,50
520,0	531,26	19,11	496,65
530,0	519,42	22,67	590,88
540,0	507,98	26,87	697,34
550,0	496,03	31,94	817,57
560,0	482,46	38,03	953,19
570,0	466,91	45,22	1.105,38
580,0	450,30	53,64	1.275,00
590,0	431,67	63,84	1.463,04
600,0	407,88	77,41	1.670,88
627,7	234,13		2.367,80

Tabelle A.8: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Dodekan

T / K	$\rho^{liq}/kg/m^3$	$\rho^{vap}/kg/m^3$	p^{sat}/kPa
370,0	686,13	0,10	1,71
380,0	680,30	0,15	2,73
390,0	673,43	0,22	4,23
400,0	664,88	0,33	6,38
410,0	658,05	0,47	9,38
420,0	651,68	0,67	13,49
430,0	644,47	0,92	19,02
440,0	636,23	1,26	26,31
450,0	627,93	1,68	35,74
460,0	620,21	2,21	47,77
470,0	611,98	2,87	62,91
480,0	602,76	3,69	81,69
490,0	594,47	4,69	104,72
500,0	586,72	5,90	132,72
510,0	578,14	7,35	166,47
520,0	568,00	9,09	206,66
530,0	557,38	11,11	253,93
540,0	548,08	13,45	309,00
550,0	538,45	16,10	372,60
560,0	527,06	19,10	445,17
570,0	515,08	22,55	527,09
580,0	503,47	26,59	619,19
590,0	490,80	31,45	722,67
600,0	476,45	37,28	838,69
610,0	461,80	44,17	968,38
620,0	446,92	52,22	1.112,95
630,0	429,58	61,88	1.273,33
640,0	406,55	74,43	1.450,23
669,1	230,61		2.072,96

Tabelle A.9: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Hexadekan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
410,0	687,11	0,05	0,73
420,0	681,78	0,08	1,17
430,0	676,27	0,12	1,83
440,0	669,90	0,17	2,79
450,0	662,73	0,25	4,17
460,0	655,61	0,36	6,08
470,0	648,28	0,51	8,69
480,0	640,85	0,70	12,19
490,0	633,15	0,95	16,80
500,0	626,00	1,27	22,77
510,0	619,11	1,68	30,43
520,0	610,37	2,18	40,09
530,0	601,41	2,81	52,11
540,0	593,86	3,58	66,92
550,0	586,19	4,52	85,02
560,0	577,96	5,66	106,96
570,0	568,56	7,03	133,28
580,0	558,37	8,68	164,53
590,0	549,39	10,62	201,34
600,0	540,99	12,88	244,46
610,0	531,81	15,47	294,50
620,0	521,24	18,38	351,86
630,0	509,97	21,62	416,73
640,0	499,28	25,27	489,47
650,0	488,46	29,41	570,64
660,0	475,95	34,15	660,71
670,0	461,98	39,54	759,92
680,0	447,83	45,75	868,65
690,0	432,57	53,25	987,70
700,0	412,59	63,04	1.118,10
735,5	223,33		1.692,23

Tabelle A.10: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Eicosan

T / K	$\rho^{liq}/kg/m^3$	$\rho^{vap}/kg/m^3$	p^{sat}/kPa
500,0	647,56	0,29	4,24
510,0	640,37	0,41	6,04
520,0	634,13	0,56	8,45
530,0	627,70	0,76	11,65
540,0	620,46	1,02	15,81
550,0	611,89	1,35	21,14
560,0	604,15	1,75	27,88
570,0	596,97	2,26	36,32
580,0	589,07	2,89	46,78
590,0	581,31	3,66	59,62
600,0	573,13	4,60	75,23
610,0	564,36	5,73	94,04
620,0	556,03	7,10	116,53
630,0	547,75	8,72	143,24
640,0	538,80	10,61	174,69
650,0	527,96	12,77	211,22
660,0	517,43	15,15	253,01
670,0	508,40	17,77	300,37
680,0	499,45	20,70	353,65
690,0	489,55	24,09	413,24
700,0	477,16	28,18	479,71
710,0	462,31	33,20	553,63
720,0	448,46	39,25	635,95
730,0	434,73	46,32	727,89
740,0	416,83	54,35	829,69
750,0	393,48	63,71	940,32
760,0	368,26	69,23	1.059,22
787,1	215,77		1.436,96

Tabelle A.11: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Tetracosan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
520,0	650,11	0,15	1,90
530,0	642,87	0,22	2,78
540,0	635,59	0,30	3,99
550,0	628,41	0,42	5,62
560,0	621,61	0,58	7,78
570,0	615,65	0,78	10,63
580,0	609,18	1,03	14,32
590,0	601,72	1,36	19,04
600,0	594,17	1,76	25,01
610,0	586,95	2,27	32,47
620,0	579,81	2,90	41,73
630,0	571,77	3,67	53,09
640,0	562,00	4,62	66,90
650,0	552,84	5,76	83,49
660,0	544,87	7,14	103,35
670,0	535,89	8,81	126,99
680,0	525,89	10,80	154,90
690,0	516,58	13,15	187,61
700,0	508,08	15,86	225,70
710,0	499,06	18,92	269,67
720,0	488,11	22,29	319,69
730,0	475,39	25,98	375,69
740,0	462,98	30,04	437,61
750,0	451,68	34,61	505,78
760,0	440,51	39,83	580,70
770,0	427,91	45,86	662,86
780,0	411,17	53,02	752,46
790,0	387,46	61,92	849,14
828,1	209,79		1.287,44

Tabelle A.12: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Dimethylpropan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
230,0	648,13	0,34	8,96
240,0	638,68	0,57	15,63
250,0	629,28	0,91	25,91
260,0	619,66	1,40	41,07
270,0	609,45	2,07	62,59
280,0	598,95	2,97	92,17
290,0	588,16	4,14	131,67
300,0	576,98	5,64	183,12
310,0	565,92	7,54	248,72
320,0	554,57	9,91	330,87
330,0	542,52	12,82	432,00
340,0	529,56	16,38	554,56
350,0	515,53	20,70	701,01
360,0	501,45	25,92	874,01
370,0	486,97	32,27	1.076,73
380,0	470,68	40,03	1.312,29
390,0	452,15	49,62	1.583,66
400,0	431,27	61,82	1.894,32
410,0	406,63	78,36	2.249,16
433,9	237,10		3.312,46

Tabelle A.13: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 2,2-Dimethylbutan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
260,0	674,48	0,29	7,31
270,0	666,51	0,47	12,22
280,0	657,60	0,73	19,58
290,0	647,92	1,10	30,20
300,0	638,10	1,59	45,02
310,0	628,69	2,24	65,12
320,0	619,12	3,09	91,73
330,0	609,22	4,16	126,17
340,0	598,79	5,51	169,88
350,0	588,38	7,16	224,36
360,0	578,07	9,18	291,25
370,0	567,20	11,63	372,29
380,0	555,35	14,57	469,15
390,0	543,03	18,07	583,54
400,0	530,28	22,24	717,34
410,0	516,92	27,20	872,52
420,0	502,93	33,13	1.051,19
430,0	487,91	40,24	1.255,70
440,0	471,30	48,89	1.488,46
450,0	452,58	59,62	1.752,15
460,0	430,64	73,52	2.049,93
490,4	244,47		3.208,31

Tabelle A.14: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 2,2-Dimethylpentan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
300,0	670,64	0,51	4,87
310,0	664,20	0,77	8,02
320,0	656,03	1,11	12,72
330,0	647,77	1,57	19,54
340,0	638,80	2,18	29,12
350,0	629,03	2,95	42,23
360,0	619,45	3,94	59,76
370,0	609,68	5,16	82,69
380,0	599,71	6,67	112,10
390,0	589,51	8,50	149,19
400,0	578,56	10,72	195,23
410,0	567,25	13,36	251,58
420,0	555,72	16,48	319,67
430,0	544,11	20,13	400,89
440,0	532,17	24,40	496,73
450,0	519,42	29,39	608,61
460,0	505,59	35,33	738,01
470,0	490,60	42,49	886,36
480,0	474,18	51,22	1.055,30
490,0	455,53	62,03	1.246,76
500,0	433,49	75,97	1.463,08
531,5	246,09		1.706,72

Tabelle A.15: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 3,3-Dimethylhexan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
310,0	701,96	0,25	5,66
320,0	693,00	0,38	8,91
330,0	683,79	0,56	13,56
340,0	675,68	0,81	20,01
350,0	668,13	1,13	28,78
360,0	659,88	1,55	40,41
370,0	652,12	2,09	55,59
380,0	643,94	2,77	75,07
390,0	634,81	3,63	99,71
400,0	625,23	4,69	130,44
410,0	615,61	5,99	168,27
420,0	606,07	7,57	214,29
430,0	596,18	9,47	269,65
440,0	585,99	11,71	335,50
450,0	575,51	14,37	413,00
460,0	564,54	17,47	503,33
470,0	553,29	21,08	607,66
480,0	541,94	25,26	727,28
490,0	530,04	30,12	863,49
500,0	516,71	35,82	1.017,62
510,0	501,60	42,59	1.190,90
520,0	485,21	50,73	1.384,83
530,0	467,46	60,77	1.601,51
540,0	447,07	73,54	1.843,50
575,7	252,54		2.951,67

Tabelle A.16: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Methylpropan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
240,0	628,70	1,11	37,54
250,0	617,63	1,71	59,74
260,0	606,94	2,54	91,23
270,0	595,57	3,64	134,51
280,0	583,47	5,09	192,20
290,0	572,36	6,95	267,23
300,0	559,67	9,30	362,78
310,0	546,55	12,22	481,88
320,0	532,94	15,81	627,82
330,0	518,77	20,22	804,02
340,0	503,74	25,62	1.014,17
350,0	487,62	32,22	1.262,03
360,0	470,01	40,35	1.551,56
370,0	450,59	50,49	1.887,01
380,0	428,72	63,50	2.273,33
390,0	402,06	81,41	2.716,88
411,1	236,74		3.880,71

Tabelle A.17: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Methylbutan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
270,0	645,15	0,99	30,49
280,0	635,67	1,48	46,83
290,0	625,68	2,14	69,52
300,0	615,30	3,01	100,12
310,0	604,56	4,13	140,37
320,0	593,94	5,55	192,15
330,0	583,10	7,33	257,55
340,0	571,35	9,52	338,69
350,0	559,34	12,19	437,72
360,0	547,08	15,43	556,96
370,0	533,74	19,33	698,75
380,0	519,94	24,02	865,46
390,0	505,95	29,67	1.059,97
400,0	490,55	36,51	1.285,24
410,0	473,25	44,82	1.544,02
420,0	454,04	55,07	1.839,22
430,0	432,37	68,16	2.174,45
440,0	406,01	86,25	2.554,76
461,7	241,45		3.562,35

Tabelle A.18: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 2-Methylpentan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
290,0	661,03	0,65	17,44
300,0	652,51	0,99	27,28
310,0	643,51	1,45	41,23
320,0	634,18	2,06	60,35
330,0	624,65	2,84	85,77
340,0	615,11	3,84	118,73
350,0	605,07	5,07	160,58
360,0	594,15	6,60	212,77
370,0	583,11	8,48	276,89
380,0	572,25	10,77	354,74
390,0	561,24	13,52	448,21
400,0	549,42	16,81	559,14
410,0	536,76	20,71	689,26
420,0	523,14	25,32	840,37
430,0	508,65	30,83	1.014,35
440,0	493,81	37,44	1.213,50
450,0	477,85	45,48	1.440,58
460,0	459,69	55,34	1.698,25
470,0	438,89	67,86	1.989,28
480,0	413,73	84,91	2.317,61
503,5	244,47		3.259,91

Tabelle A.19: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 3,4-Dimethylhexan

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
330,0	688,33	0,58	14,06
340,0	679,61	0,84	20,80
350,0	671,76	1,18	29,96
360,0	663,15	1,62	42,16
370,0	653,92	2,19	58,04
380,0	644,99	2,90	78,39
390,0	635,77	3,80	104,08
400,0	625,77	4,90	136,03
410,0	615,68	6,25	175,26
420,0	605,79	7,88	222,84
430,0	595,44	9,84	279,90
440,0	584,82	12,16	347,57
450,0	574,16	14,90	427,08
460,0	562,94	18,15	519,74
470,0	550,74	21,98	626,86
480,0	537,79	26,50	749,80
490,0	524,22	31,84	890,08
500,0	509,65	38,18	1.049,31
510,0	493,88	45,78	1.229,19
520,0	476,79	55,10	1.431,74
530,0	457,45	66,96	1.659,58
540,0	434,32	82,80	1.915,92
568,4	253,06		2.821,05

Tabelle A.20: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 1-Buten

T / K	$\rho^{liq}/kg/m^3$	$\rho^{vap}/kg/m^3$	p^{sat}/kPa
260,0	634,44	2,10	78,79
270,0	623,03	3,03	116,78
280,0	611,44	4,25	167,67
290,0	600,56	5,82	234,20
300,0	588,51	7,79	319,24
310,0	576,06	10,24	425,73
320,0	563,05	13,26	556,70
330,0	549,64	16,93	715,34
340,0	535,57	21,38	904,97
350,0	520,50	26,77	1.128,97
360,0	504,85	33,31	1.391,08
370,0	487,47	41,30	1.695,21
380,0	468,20	51,15	2.045,19
390,0	447,04	63,60	2.445,72
400,0	422,07	80,15	2.902,85
424,4	244,02		4.305,87

Tabelle A.21: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 1-Penten

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
250,0	681,02	0,34	9,93
260,0	672,32	0,55	16,67
270,0	662,84	0,85	26,77
280,0	653,78	1,27	41,36
290,0	644,40	1,84	61,78
300,0	633,49	2,60	89,47
310,0	623,37	3,59	126,06
320,0	613,16	4,84	173,41
330,0	602,14	6,40	233,45
340,0	590,88	8,34	308,19
350,0	579,51	10,70	399,84
360,0	567,75	13,58	510,74
370,0	555,14	17,05	643,28
380,0	542,05	21,21	799,95
390,0	528,20	26,17	983,29
400,0	513,68	32,07	1.195,74
410,0	498,22	39,11	1.439,93
420,0	480,72	47,63	1.718,49
430,0	461,35	58,13	2.034,23
440,0	439,76	71,54	2.391,07
450,0	412,79	90,05	2.794,19
471,3	246,33		3.832,97

Tabelle A.22: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 1-Hexen

T / K	$\rho^{liq}/kg/m^3$	$\rho^{vap}/kg/m^3$	p^{sat}/kPa
290,0	667,42	0,59	16,65
300,0	666,10	0,88	25,67
310,0	661,24	1,28	38,48
320,0	648,62	1,82	56,02
330,0	638,24	2,52	79,30
340,0	628,81	3,41	109,63
350,0	619,25	4,54	148,39
360,0	608,95	5,93	197,07
370,0	597,77	7,64	257,16
380,0	586,87	9,72	330,30
390,0	576,14	12,21	418,28
400,0	564,90	15,19	522,95
410,0	552,85	18,72	646,06
420,0	540,10	22,86	789,34
430,0	526,56	27,77	954,59
440,0	512,10	33,60	1.143,80
450,0	496,59	40,59	1.359,21
460,0	479,88	49,03	1.603,28
470,0	461,79	59,34	1.878,68
480,0	440,88	72,47	2.188,50
490,0	414,10	90,59	2.536,64
512,1	247,11		3.458,85

Tabelle A.23: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für 1-Okten

T / K	$\rho^{liq}/kg/m^3$	$\rho^{vap}/kg/m^3$	p^{sat}/kPa
370,0	651,24	1,74	46,37
380,0	641,40	2,35	63,86
390,0	632,27	3,12	86,23
400,0	622,64	4,08	114,39
410,0	613,39	5,25	149,35
420,0	604,00	6,68	192,18
430,0	594,43	8,42	244,08
440,0	583,76	10,49	306,20
450,0	573,01	12,93	379,68
460,0	562,67	15,78	465,78
470,0	551,49	19,09	565,68
480,0	539,07	22,92	690,36
490,0	526,17	27,41	810,88
500,0	513,19	32,72	958,82
510,0	499,03	39,10	1.126,07
520,0	483,12	46,72	1.314,37
530,0	466,19	55,82	1.525,36
540,0	447,55	66,92	1.760,86
550,0	424,14	81,36	2.022,86
577,5	244,99		2.898,87

Tabelle A.24: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Trans-2-Penten

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
250,0	679,04	0,24	7,00
260,0	670,20	0,39	12,02
270,0	661,02	0,62	19,72
280,0	651,12	0,95	31,03
290,0	641,56	1,40	47,11
300,0	631,96	2,01	69,26
310,0	621,63	2,80	98,98
320,0	611,24	3,82	137,87
330,0	601,04	5,11	187,72
340,0	590,29	6,71	250,46
350,0	578,85	8,68	328,08
360,0	566,97	11,08	422,67
370,0	555,21	13,99	536,48
380,0	542,75	17,49	671,94
390,0	529,36	21,69	831,42
400,0	515,28	26,72	1.017,36
410,0	500,55	32,74	1.232,45
420,0	484,73	40,01	1.479,57
430,0	467,01	48,90	1.761,75
440,0	446,57	60,01	2.082,09
450,0	423,01	74,67	2.444,53
477,7	243,04		3.725,80

Tabelle A.25: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Trans-3-Okten

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
360,0	617,37	1,24	32,46
370,0	616,77	1,69	45,04
380,0	615,70	2,26	61,47
390,0	613,49	2,99	82,64
400,0	609,04	3,90	109,49
410,0	601,80	5,02	143,00
420,0	593,09	6,40	184,17
430,0	583,62	8,06	234,08
440,0	573,49	10,06	293,93
450,0	562,68	12,45	364,90
460,0	551,19	15,26	448,21
470,0	539,11	18,57	545,07
480,0	526,46	22,44	656,66
490,0	513,63	26,99	784,32
500,0	499,95	32,39	929,62
510,0	484,86	38,85	1.094,12
520,0	468,72	46,62	1.279,55
530,0	451,36	56,10	1.487,94
540,0	431,47	68,14	1.721,69
550,0	406,71	84,43	1.983,63
574,1	240,55		2.749,92

Tabelle A.26: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Methylethylether

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
210,0	788,46	0,09	2,67
220,0	778,45	0,18	5,40
230,0	766,39	0,32	10,17
240,0	753,13	0,55	17,99
250,0	742,68	0,88	30,16
260,0	730,23	1,37	48,29
270,0	717,36	2,04	74,21
280,0	706,61	2,95	110,15
290,0	693,72	4,14	158,53
300,0	681,13	5,68	221,91
310,0	668,40	7,63	303,23
320,0	654,59	10,06	405,44
330,0	640,58	13,06	531,67
340,0	626,07	16,72	685,18
350,0	611,21	21,16	869,47
360,0	595,04	26,55	1.088,09
370,0	577,92	33,06	1.344,64
380,0	559,42	40,96	1.642,93
390,0	539,29	50,60	1.986,88
400,0	517,15	62,59	2.381,03
410,0	491,60	78,07	2.830,70
420,0	459,94	99,72	3.342,91
440,3	275,25		4.610,31

Tabelle A.27: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Diethylether

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
250,0	744,19	0,25	7,04
260,0	733,86	0,43	12,28
270,0	724,15	0,69	20,44
280,0	714,09	1,07	32,65
290,0	702,84	1,61	50,23
300,0	691,70	2,33	74,69
310,0	680,44	3,28	107,74
320,0	668,81	4,50	151,18
330,0	657,13	6,03	206,90
340,0	645,19	7,93	276,92
350,0	632,65	10,26	363,40
360,0	619,59	13,10	468,62
370,0	606,07	16,54	595,11
380,0	591,95	20,71	745,49
390,0	577,01	25,71	922,48
400,0	560,93	31,73	1.128,82
410,0	543,64	39,00	1.367,35
420,0	524,91	47,89	1.641,21
430,0	504,05	59,04	1.954,12
440,0	479,68	73,69	2.310,65
472,1	268,08		3.814,30

Tabelle A.28: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Dipropylether

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
280,0	739,91	0,15	3,52
290,0	730,72	0,26	6,02
300,0	722,44	0,41	9,85
310,0	713,67	0,62	15,54
320,0	704,25	0,92	23,68
330,0	694,55	1,32	35,01
340,0	684,95	1,86	50,38
350,0	674,52	2,55	70,74
360,0	664,05	3,45	97,18
370,0	653,99	4,57	130,93
380,0	643,79	5,98	173,40
390,0	632,78	7,73	226,07
400,0	621,09	9,86	290,50
410,0	608,98	12,45	368,32
420,0	596,65	15,55	461,24
430,0	584,09	19,22	570,97
440,0	570,86	23,53	699,12
450,0	557,05	28,55	847,17
460,0	542,74	34,41	1.016,66
470,0	527,43	41,33	1.209,34
480,0	510,47	49,62	1.427,08
490,0	491,20	59,76	1.671,85
500,0	468,43	72,81	1.946,08
534,1	259,75		3.145,56

Tabelle A.29: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für Dibutylether

T / K	$\rho^{liq} / kg/m^3$	$\rho^{vap} / kg/m^3$	p^{sat} / kPa
350,0	706,16	0,51	11,28
360,0	696,87	0,75	16,85
370,0	687,44	1,06	24,51
380,0	677,85	1,48	34,82
390,0	669,18	2,01	48,40
400,0	660,16	2,70	65,98
410,0	650,76	3,56	88,35
420,0	641,43	4,62	116,37
430,0	632,01	5,93	151,02
440,0	621,50	7,52	193,31
450,0	610,59	9,44	244,26
460,0	600,17	11,72	305,04
470,0	589,69	14,43	376,90
480,0	578,31	17,58	461,01
490,0	565,62	21,24	558,28
500,0	552,58	25,45	669,56
510,0	539,49	30,38	796,01
520,0	525,40	36,26	939,12
530,0	509,88	43,40	1.100,66
540,0	492,85	52,08	1.282,58
550,0	473,36	62,61	1.486,71
560,0	450,06	75,64	1.714,19
593,7	253,04		2.676,65

Tabelle A.30: Dampf-Flüssig Gleichgewichtsergebnisse mit dem TAMie Kraftfeld für die binäre Methan-Butan Mischung bei $T = 394,26$ K

$x_{\text{CH}_4}^{\text{vap}}$	$x_{\text{CH}_4}^{\text{liq}}$	p/bar
0,0091	0,0015	22,87
0,0122	0,0021	22,97
0,0164	0,0028	23,11
0,0220	0,0037	23,31
0,0267	0,0045	23,47
0,0308	0,0052	23,62
0,0356	0,0060	23,79
0,0430	0,0073	24,06
0,0570	0,0098	24,59
0,0750	0,0133	25,30
0,0938	0,0170	26,08
0,1070	0,0196	26,66
0,1216	0,0226	27,33
0,1495	0,0287	28,69
0,1889	0,0384	30,87
0,2346	0,0522	33,82
0,2854	0,0705	37,83
0,3209	0,0860	41,28
0,3476	0,1004	44,39
0,3732	0,1177	48,03
0,4051	0,1457	53,86
0,4191	0,1615	57,28
0,4318	0,1791	61,08
0,4463	0,2103	67,65
0,4544	0,2357	72,69

A.2 Simulationsergebnisse der Transporteigenschaften

Tabelle A.31: Druckverlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten von n-Oktan bei $T = 333\text{ K}$

Modell	p / MPa	$D / 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Exp	30	$2,8 \pm 0,12$
TAMie 15/40		$3,072 \pm 0,112$
TAMie 0/0		$3,278 \pm 0,109$
Exp	35	$2,7 \pm 0,12$
TAMie 15/40		$2,912 \pm 0,072$
TAMie 0/0		$3,133 \pm 0,074$
Exp	50	$2,4 \pm 0,12$
TAMie 15/40		$2,611 \pm 0,051$
TAMie 0/0		$2,834 \pm 0,109$

Tabelle A.32: Druckverlauf der dynamischen Viskosität von n-Oktan bei $T = 347,57\text{ K}$

Modell	p / MPa	$\eta / \mu\text{Pas}$
Exp	0,1	307,2
TAMie 15/40		$270,2 \pm 4,49$
TAMie 0/0		$262,4 \pm 3,48$
AUA(4m)		$240,5 \pm 10$
TraPPE		213 ± 20
Exp	151,37	939,0
TAMie 15/40		$803,5 \pm 37,34$
TAMie 0/0		$725,2 \pm 35,92$
AUA(4m)		930 ± 85
TraPPE		643 ± 40
Exp	250,58	1534
TAMie 15/40		$1312 \pm 84,42$
TAMie 0/0		$1170 \pm 92,69$
AUA(4m)		1259 ± 90
TraPPE		974 ± 80
Exp	350,36	2361
TAMie 15/40		$2109 \pm 237,04$
TAMie 0/0		$1728 \pm 176,15$
AUA(4m)		2059 ± 350
TraPPE		1155 ± 140

Tabelle A.33: Temperaturverlauf der dynamischen Viskosität von n-Pentan bei $p_1 = 347,57 \text{ K}$

Modell	T / K	p / MPa	$\eta / \mu Pas$
Exp	248,15	5	370,7
TAMie 15/40			$324,8 \pm 8,09$
AUA(4m)			$293,7 \pm 7,5$
Exp	298,15	5	231,9
TAMie 15/40			$210,7 \pm 5,57$
AUA(4m)			$194,1 \pm 8,0$
Exp	373,15	5	131,4
TAMie 15/40			$126,3 \pm 6,96$
AUA(4m)			$118,1 \pm 3,5$
Exp	248,15	41	512,3
TAMie 15/40			$426,4 \pm 10,66$
AUA(4m)			$402,8 \pm 20,0$
Exp	298,15	41	328,3
TAMie 15/40			$274,7 \pm 32,94$
AUA(4m)			$259,0 \pm 15,0$
Exp	373,15	41	206,3
TAMie 15/40			$180,4 \pm 5,69$
AUA(4m)			$170,6 \pm 10,0$

Literaturverzeichnis

- [1] M. G. Martin and J. I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *J. Phys. Chem. B*, 102:2569–2577, 1998.
- [2] M. G. Martin and J. I. Siepmann. Novel configurational-bias monte carlo method for branched molecules. transferable potentials for phase equilibria. 2. united-atom description of branched alkanes. *J. Phys. Chem. B*, 103:4508–4517, 1999.
- [3] C. D. Wick, M. G. Martin, and J. I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 4. united atom description of linear and branched alkenes and alkylbenzenes. *J. Phys. Chem. B*, 104:8008–8016, 2000.
- [4] B. Chen, J. J. Potoff, and J. I. Siepmann. Monte carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. transferable potentials for phase equilibria. 5. united-atom description of primary, secondary, and tertiary alcohols. *J. Phys. Chem. B*, 105:3093–3104, 2001.
- [5] J. M. Stubbs, J. J. Potoff, and J. I. Siepmann. Transferable potential for phase equilibria. 6. united-atom description for ethers, glycols, ketones, and aldehydes. *J. Phys. Chem. B*, 108:17596–17605, 2004.
- [6] C. D. Wick, J. M. Stubbs, N. Rai, and J. I. Siepmann. Transferable potential for phase equilibria. 7. primary, secondary, and tertiary amines, nitroalkanes and nitrobenzenes, nitriles, amides, pyridine, and pyrimidine. *J. Phys. Chem. B*, 109:18974–18982, 2005.
- [7] N. Lubna G. Kamath, J. J. Potoff, N. Rai, and J. I. Siepmann. Transferable potential for phase equilibria. 8. united-atom description for thiols, sulfides, disulfides, and thiophene. *J. Phys. Chem. B*, 109:24100–24107, 2005.
- [8] N. Rai and J. I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 9. explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds. *J. Phys. Chem. B*, 11(36):10790–10799, 2007.

- [9] M. H. Ketko, J. Rafferty, J. I. Siepmann, and J. J. Potoff. Development of the trappe-ua force field for ethyleneoxide. *Fluid Phase Equilibria*, 274:44–49, 2008.
- [10] K. A. Maerzke, N. E. Schultz, R. B. Ross, and J. I. Siepmann. Trappe-ua force field for acrylates and monte carlo simulations for their mixtures with alkanes and alcohols. *J. Phys. Chem. B*, 113:6415–6425, 2009.
- [11] N. Bhatnaga, G. Kamath, and J. J. Potoff. Biomolecular simulations with the transferable potentials for phase equilibria: Extension to phospholipids. *J. Phys. Chem. B*, 117:9910–9921, 2013.
- [12] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, and C. J. Swenson. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *J. Am. Soc.*, 106:6638–6646, 1984.
- [13] W. L. Jorgensen and C. J. Swenson. Optimized intermolecular potential functions for amides and peptides. structure and properties of liquid amides. *J. Am. Soc.*, 107:569–578, 1985.
- [14] W. L. Jorgensen and C. J. Swenson. Optimized intermolecular potential functions for amides and peptides. hydration of amides. *J. Am. Soc.*, 107:1489–1496, 1985.
- [15] W. L. Jorgensen. Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols. *J. Phys. Chem.*, 90:1276–1284, 1986.
- [16] J. M. Briggs, T. Matsui, and W. L. Jorgensen. Monte carlo simulations of liquid alkyl ethers with the opls potential functions. *J. Comput. Chem.*, 11:958, 1990.
- [17] P. Ungerer, C. Beauvais, J. Delhommelle, A. Boutin, and B. Rousseau. Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes. *J. Chem. Phys.*, 112:5499–5510, 2000.
- [18] E. Bourasseau, P. Ungerer, A. Boutin, and A. H. Fuchs. Monte carlo simulation of branched alkanes and long chain n-alkanes with anisotropic united atoms intermolecular potential. *Mol. Sim.*, 28(4):317–336, 2002.
- [19] E. Bourasseau, M. Haboudou, A. Boutin, A. H. Fuchs, and P. Ungerer. New optimization method for intermolecular potentials: Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins: Prediction of equilibrium properties. *J. Chem. Phys.*, 18(7):3020–3034, 2003.

- [20] N. Ferrando, V. Lachet, J. Perez-Pellitero, A. d. Mackie, P. Malfreyt, and A. Boutin. A transferable force field to predict phase equilibria and surface tension of ethers and glycol ethers. *J. Phys. Chem. B*, 115:10654–10644, 2011.
- [21] J. J. Potoff and D. A. Bernard-Brunel. Mie potentials for phase equilibria calculations: Application to alkanes and perfluoralkanes. *J. Phys. Chem. B*, 113:14725–14731, 2009.
- [22] J. J. Potoff and G. Kamath. Mie potentials for phase equilibria: Application to alkenes. *J. Chem. Eng. Data*, 59:3144–3150, 2014.
- [23] J. R. Errington and A. Z. Panagiotopoulos. A new intermolecular potential model for n-alkane homologous series. *J. Phys. Chem. B*, 103:6314–6322, 1999.
- [24] J. R. Errington and A. Z. Panagiotopoulos. New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane. *J. Chem. Phys.*, 111:9731–9738, 1998.
- [25] A. Hemmen and J. Gross. Transferable anisotropic united-atom force field based on the mie potential for phase equilibrium calculations: n-alkanes and n-olefins. *J. Phys. Chem. B*, 119:11695–11707, 2015.
- [26] A. Hemmen, A. Z. Panagiotopoulos, and J. Gross. Grand canonical monte carlo simulations guided by an analytic equation of state - transferable anisotropic mie potentials for ethers. *J. Phys. Chem. B*, 119:7087–7099, 2015.
- [27] M. Hülsmann, T. Köddermann, J. Vrabec, and D. Reith. Grow: A gradient-based optimization workflow for automated development of molecular models. *Comp. Phys. Comm.*, 181:499–513, 2010.
- [28] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson, and A. N. Burgess. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *J. Chem. Phys.*, 106:4168, 1997.
- [29] J. Gross and G. Sadowski. Perturbed-chain saft: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:1244–1260, 2001.
- [30] W. Göpel and H.-D. Wiemhöfer. *Statistische Thermodynamik*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH: Heidelberg, Berlin, 2000.
- [31] A.R. Leach. *Molecular Modeling, Principles and Applications*. Prentice Hall, 2001.
- [32] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press: London, 2002.

- [33] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. 1987.
- [34] Matthias Fischer, Gernot Bauer, and Joachim Gross. Force fields with fixed bond lengths and with flexible bond lengths: Comparing static and dynamic fluid properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(4):1583–1593, 2020.
- [35] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, and A. H. Teller. Molecular simulation of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.
- [36] L. R. Dodd, T. D. Boone, and D. N. Theodorou. A concerted rotation algorithm for atomistic monte carlo simulation of polymer melts and glasses. *Mol. Phys.*, 78:961–996, 1993.
- [37] A. Baumgärtner and K. Binder. Monte carlo studies on the freely jointed polymer chain with excluded volume interaction. *J. Chem. Phys.*, 71:2541, 1979.
- [38] J. I. Siepmann and D Frenkl. Configurational bias monte carlo: a new sampling scheme for flexible chains. *Mol. Phys.*, 75:59–70, 1992.
- [39] D Frenkl, G. C. A. M. Mooij, and b. Smit. Novel scheme to study structural and thermal properties of continuously deformable molecules. *J. Phys. Cond. Matter*, 4:3053–3076, 1992.
- [40] M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth. Monte carlo calculation of the average extension of molecular chains. *J. Chem. Phys.*, 23:356–359, 1955.
- [41] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255–268, 1984.
- [42] W. G. Hoover. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.
- [43] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [44] G. Bussi, D. Donadio, and M Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126:014101, 2007.
- [45] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, R. van Drunen, and H. J. C. Berendsen. Gromacs user manual 4.6.5. 2013.

- [46] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52:7182–7190, 1981.
- [47] S. Nosé and M. L. Klein. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Mol. Phys.*, 50:1055–1076, 1983.
- [48] L. Verlet. Thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967.
- [49] W. C. swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer-simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76:637–649, 1982.
- [50] R. W. Hockney, S. P. Goel, and J. Eastwood. Quiet high resolution computer models of a plasma. *J. Comp. Phys.*, 14:148–158, 1974.
- [51] P. E. Bloechl. Computersimulation zur beschreibung chemischer reaktionen und molekularer dynamik. *Skript*, 2002.
- [52] T. Schnabel, A. Srivastava, J. Vrabec, and H. Hasse. Hydrogen Bonding of Methanol in Supercritical CO₂: Comparison between 1H NMR Spectroscopic Data and Molecular Simulation Results. *J. Phys. Chem. B*, 111:9871–9878, 2007.
- [53] J. I. Siepmann, S. Karaborni, and B. Smit. Simulating the critical behaviour of complex fluids. *Nature*, 365:330–332, 1993.
- [54] B. Smit, S. Karaborni, and J. I. Siepmann. Computer simulations of vapor-liquid phase equilibria on nalkanes. *J. Chem. Phys.*, 102(5):2126–2140, 1995.
- [55] J. I. Siepmann, M. G. Martin, C. J. Mundy, and M. L. Klein. Intermolecular potentials for branched alkanes and the vapour-liquid phase equilibria of n-heptane, 2-methylhexane, and 3-ethylpentane. *Mol. Phys.*, 90(5):687–693, 1997.
- [56] M. G. Martin and J. I. Siepmann. Predicting multicomponent phase equilibria and free energies of transfert for alkanes by molecular simulation. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:8921–8924, 1997.
- [57] A. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by monte carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.*, 61:813–826, 1987.
- [58] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, and D. J. Tildesley. Phase equilibria by simulatoin in the gibbs ensemble. *Mol. Phys.*, 63:527–545, 1988.

- [59] P. v. d. Ploeg and H. J. C. Berendsen. Molecular dynamics simulation of a bilayer membrane. *J. Chem. Phys.*, 76(6):3271–3276, 1982.
- [60] J. J. Potoff and J. I. Siepmann. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 47(7):1676–1682, 2001.
- [61] W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives. The opls force field for proteins. energy minimization for crystals of cyclic peptides and crambin. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(8):1657–1666, 1988.
- [62] U. Burkert and N. Allinger. Molecular mechanics. *Am. Chem. Soc.*, 1982.
- [63] S.K. Nath, F. A. Escobeda, and J. J. de Pablo. On the simulation of vapour-liquid equilibria for alkanes. *J. Chem. Phys.*, 108:9905–9911, 1998.
- [64] S.K. Nath, B. J. Banaszak, and J. J. de Pablo. A new united atom force field for alpha-olefins. *J. Chem. Phys.*, 114:3612–3616, 2001.
- [65] S. K. Nath and R. Khare. New forcefield parameters for branched hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 115(23):10837–10844, 2001.
- [66] R. Khare, A. K. Sum, S. K. Nath, and J. J. de Pablo. Simulation of vapor-liquid phase equilibria of primary alcohols and alcohol-alkane mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 108:10071–10076, 2004.
- [67] M. D. Macedonia and E. J. Maginn. A biased grand canonical monte carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models. *Mol. Phys.*, 96(9):1375–1390, 1999.
- [68] S.K. Nath and J. J. de Pablo. Simulation of vapour-liquid equilibria for branched alkanes. *Mol. Phys.*, 98(4):231–238, 2000.
- [69] S. Toxvaerd. Equation of state of alkanes ii. *J. Chem. Phys.*, 107(13):5197–5204, 1997.
- [70] E. Bourasseau, P. Ungerer, A. Boutin, and A. D. Mackie. Prediction of equilibrium properties of cyclic alkanes by monte carlo simulation - new anisotropic united atoms intermolecular potential - new transfer bias method. *J. Phys. Chem. B*, 106:5483–5491, 2002.
- [71] S. Kranias, D. Pattou, B. Levy, and A. Boutin. An optimized potential for phase equilibria calculation for ketone and aldehyde molecular fluids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:4175–4179, 2003.

- [72] R. O. Contreras-Camacho, P. Ungerer, M. G. Ahunbay, V. Lachet, J. Perez-Pellitero, and A. D. Mackie. Optimized intermolecular potential for aromatic hydrocarbons based on anisotropic united atoms. 2. alkylbenzenes and styrene. *J. Phys. Chem. B*, 108:14115–14123, 2004.
- [73] R. O. Contreras-Camacho, P. Ungerer, A. Boutin, and A. D. Mackie. optimized intermolecular potential for aromatic hydrocarbons based on anisotropic united atoms. 1. benzene. *J. Phys. Chem. B*, 108:14109–14114, 2004.
- [74] C. Nieto-Draghi and P. Ungerer. Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes: Improvement of transport properties. *J. Chem. Phys.*, 125:044517, 2006.
- [75] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer. Anisotropic united atom model including the electrostatic interactions of methylbenzenes. ii. transport properties. *J. Phys. Chem. C*, 111:15942–15951, 2007.
- [76] C. Nieto-Draghi, P. Bonnaud, and P. Ungerer. Anisotropic united atom model including the electrostatic interactions of methylbenzenes. i. thermodynamic and structural properties. *J. Phys. Chem. C*, 111:15686–15699, 2007.
- [77] F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon, V. Lachet, and P. Malfreyt. Surface tension of linear and branched alkanes from monte carlo simulations using the anisotropic uited atom model. *J. Phys. Chem. B*, 112:13885–13897, 2008.
- [78] F. Biscay, A. Ghoufi, V. Lachet, and P. Malfreyt. Calculation of the surface tension of cyclic and aromatic hydrocarbons from monte carlo simulations using an anisotropic united atom model (aua). *Phys. Chem. Cchem. Phys.*, 11:6132–6147, 2009.
- [79] N. Ferrando, V. Lachet, J. Teuler, and A. Boutin. Transferable force field for alcohols and polyalcohols. *J. Phys. Chem. B*, 113:5985–5995, 2009.
- [80] D. A. Bernard-Brunel and J. J. Potoff. Effect of torsional potential on the predicted phase behavior of n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, 279:100–104, 2009.
- [81] A. Lymeriadis, C. S. Adjiman, A. Galindo, and G. Jackson. A group contribution method for associating chain molecules based on the statistical associating fluid theory (saft- γ). *J. Chem. Phys.*, 127:234903, 2007.

- [82] A. Lympieriadis, C. S. Adjiman, G. Jackson, and A. Galindo. A generalisation of the soft-group contribution method for groups comprising multiple spherical segments. *Fluid Phase Equilibria*, 274:85–104, 2008.
- [83] V. Papaioannou, T. Lafitte, C. Avendano, C. S. Adjiman, G. Jackson, E. A. Müller, and A. Galindo. Group contribution methodology based on the statistical associating fluid theory for heteronuclear molecules formed from mie segments. *J. Chem. Phys.*, 140:054107, 2014.
- [84] C. Avendano, T. Lafitte, A. Galindo, C. S. Adjiman, G. Jackson, and E. A. Müller. Soft- γ force field for the simulation of molecular fluids. 1. a single-site coarse grained model of carbon dioxide. *J. Phys. Chem. B*, 115:11154–1169, 2011.
- [85] C. Avendano, T. Lafitte, C. S. Adjiman, A. Galindo, E. A. Müller, and G. Jackson. Soft- γ force field for the simulation of molecular fluids: 2. coarse-grained models of greenhouse gases, refrigerants, and long alkanes. *J. Phys. Chem. B.*, 117:2717–2733, 2013.
- [86] T. Lafitte, C. Avendano, V. Papaioannou, A. Galindo, C. S. Adjiman, G. Jackson, and E. A. Müller. Soft- γ force field for the simulation of molecular fluids: 3. coarse-grained models of benzene and hetero-group models of n-decylbenzene. *Mol. Phys.*, 110:1189–1203, 2012.
- [87] W. Smith. DL-poly-applications to molecular simulation ii. *Mol. Simul.*, 32:933, 2006.
- [88] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas, and G. Jackson. The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the soft-vr approach for potentials of variable range. *Mol. Phys.*, 93:241–252, 1998.
- [89] T. Lafitte, D. Bessieres, M. M. Piñeiro, and J.-L. Daridon. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *J. Chem. Phys.*, 124:024509, 2006.
- [90] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller, and George Jackson. Accurate statistical associating fluid theory for chain molecules formed from mie segments. *J. Chem. Phys.*, 139:154504, 2013.
- [91] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical recipes in fortran 2nd ed.* Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [92] E. Walter and L. Pronzato. *Identification of Parametric Models.* Springer, Berlin, 1997.

-
- [93] Charles H. Bennett. Efficient estimation of free energy differences from monte carlo data. *Journal of Computational Physics*, 22(2):245–268, 1976.
- [94] Marc Souaille and Benoit Roux. Extension to the weighted histogram analysis method: combining umbrella sampling with free energy calculations. *Computer physics communications*, 135(1):40–57, 2001.
- [95] Michael R. Shirts and John D. Chodera. Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states. *The Journal of chemical physics*, 129(12):124105, 2008.
- [96] Michael R. Shirts. Reweighting from the mixture distribution as a better way to describe the multistate bennett acceptance ratio. *arXiv preprint arXiv:1704.00891*, 2017.
- [97] Richard A. Messerly, Mohammad Soroush Barhaghi, Jeffrey J. Potoff, and Michael R. Shirts. Histogram-free reweighting with grand canonical monte carlo: Post-simulation optimization of non-bonded potentials for phase equilibria. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(9):3701–3717, 2019.
- [98] T. v. Westen, T. J. H. Vlugt, and J. Gross. Determining force field parameters using a physically based equation of state. *J. Phys. Chem. B*, 115:7872–7880, 2011.
- [99] W. G. Chapman, G. Jackson, and K. E. Gubbins. Phase equilibria of associating fluids. chain molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.*, 65:1057–1079, 1988.
- [100] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29:1709–1721, 1990.
- [101] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. i. statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.*, 35:19, 1984.
- [102] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. ii. thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.*, 35:35, 1984.
- [103] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. iii. multiple attraction sites. *J. Stat. Phys.*, 42:459, 1986.
- [104] M. S. Wertheim. Fluids with highly directional attractive forces. iv. equilibrium polymerization. *J. Stat. Phys.*, 42:477, 1986.
- [105] D. Ghonasgi and W. G. Chapman. Prediction of the properties of model polymer solutions and blends. *AIChE J.*, 40:878, 1994.

- [106] M. Banaszak, Y. C. Chiew, R. Lenick, and M. Radosz. Thermodynamic perturbation theory: Lennard-jones chains. *J. Chem. Phys.*, 100:3803, 1994.
- [107] J. K. Johnson, E. A. Mueller, and K. E. Gubbins. Equation of state for lennard-jones chains. *J. Phys. Chem.*, 98:6413, 1994.
- [108] E. A. Mueller, L. F. Vega, and K. E Gubbins. Theory and simulation of associating fluids: Lennard-jones chains with association sites. *Mol. Phys.*, 83:1209, 1994.
- [109] Kraska T. and K. E Gubbins. Phase equilibria calculations with a modified soft equation of state. 1. pure alkanes, alkanols, and water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:4727, 1996.
- [110] Kraska T. and K. E Gubbins. Phase equilibria calculations with a modified soft equation of state. 2. binary mixtures of n-alkanes, 1-alkanols, and water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:4738, 1996.
- [111] L. F. Blas, F. J. and Vega. Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear lennard-jones chains with association sites from simulation and theory. *Mol. Phys.*, 92:135, 1997.
- [112] S. H. Huang and Radosz. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29:2284, 1990.
- [113] S. H. Huang and Radosz. Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules: Extensions to fluid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30:1994, 1991.
- [114] S. S. Chen and A Kreglewski. Applications of the augmented van der waals theory of fluids. i. pure fluids. *Ber. Bunsen-Ges.*, 81(10):1048, 1977.
- [115] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids: The square-well potential. *J. Chem. Phys.*, 47:2856–2861, 1967.
- [116] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids: Ii. a successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.*, 47:4714–4721, 1967.
- [117] Joachim Gross and Gabriele Sadowski. Application of the perturbed-chain soft equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(22):5510–5515, 2002.
- [118] J. Gross. An equation of state contribution for polar components: quadrupolar molecules. *AIChE Journal*, 51(9):2556–2568, 2005.

- [119] J. Gross and J. Vrabec. An equation of state contribution for polar components: dipolar molecules. *AIChE Journal*, 52(3):1194–1204, 2005.
- [120] M. Kleiner and J. Gross. An equation of state contribution for polar components: polarizable molecules. *AIChE Journal*, 52(5):1951–1961, 2005.
- [121] H. A. Lorentz. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen gastheorie. *Ann. Phys.*, 12:127–136, 1881.
- [122] D. C. R. Berthelot. Sur le melange de gaz. *Hebd. Seanc. Acad. Sci.*, 126:1703, 1898.
- [123] E. Sauer, M. Stavrou, and J. Gross. Comparison between a homo- and a heterosegmented group contribution approach based on the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(38):1454–14864, 2014.
- [124] Vlugt T. J. H., R. Krishna, and B. Smit. Molecular simulation of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 103:1102–1118, 1999.
- [125] J. K. Shah and E. J. Maginn. A general and efficient monte carlo method for sampling intramolecular degrees of freedom of branched and cyclic molecules. *J. Chem. Phys.*, 135:134121, 2011.
- [126] M. Dijkstra. Confined thin films of linear and branched alkanes. *J. Chem. Phys.*, 107:3277–3288, 1997.
- [127] B. H. Sage, B. L. Hicks, and W. N. Lacey. Applications of finite-size-scaling techniques to the simulation of critical fluids. *Springer Proceedings in Physics; Computer Simulation Studies in Cond. Matter Physics VIIIs*, 80:18–30, 1995.
- [128] N. B. Wilding and M. Müller. Liquid-vapor asymmetry in pure fluids: A monte carlo simulation study. *J. Chem. Phys.*, 102:2562–2573, 1995.
- [129] K. Binder. Finite size scaling analysis of ising model block distribution functions. *Z. Phys. B. Condens. Matter*, 43:119–140, 1981.
- [130] K. Binder. Computer simulations of critical phenomena and phase behaviour of fluids. *Molecular Physics*, 108(14):1797–1815, 2010.
- [131] J. Pérez-Pellitero, P. Ungerer, G. Orkoulas, and A. D. Mackie. Critical point estimation of the lennard-jones pure fluid and binary mixtures. *J. Chem. Phys.*, 125:054515, 2006.

- [132] P. Virnau and M. Müller. Calculation of free energy through successive umbrella sampling. *The Journal of chemical physics*, 120(23):10925–10930, 2004.
- [133] J.-S. Wang and R. H. Swendsen. Transition matrix monte carlo method. *J. Stat. Phys.*, 106:245–285, 2002.
- [134] J. R. Errington. Direct calculation of liquid-vapor phase equilibria from transition matrix monte carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 118:9915–9925, 2003.
- [135] A. S. Paluch, V. K. Shen, and J. R. Errington. Comparing the use of gibbs ensemble and grand-canonical transition-matrix monte carlo methods to determine phase equilibria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:45233–4541, 2008.
- [136] J. M. Castillo Sanchez, T. Danner, and J. Gross. Grand canonical monte carlo simulations of vapor-liquid equilibria using a bias potential from an analytic equation of state. *J. Chem. Phys.*, 138:234106, 2013.
- [137] A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen. New monte carlo technique for studying phase transitions. *Physical review letters*, 61(23):2635, 1988.
- [138] A. Z. Panagiotopoulos, V. Wong, and M. A. Floriano. Phase equilibria of lattice polymers from histogram reweighting monte carlo simulations. *Macromolecules*, 31:9012–9018, 1998.
- [139] N. B. Wilding. Simulation studies of fluid critical behavior. *J. Chem. Phys.*, 9:585–612, 1997.
- [140] A. Z. Panagiotopoulos. Monte carlo methods for phase equilibria of fluids. *J. Phys.: Cond. Matter*, 12:R25–R52, 2000.
- [141] V. K. Shen and J. R. Errington. Determination of fluid-phase behavior using transition-matrix monte carlo: Binary lennard-jones mixtures. *J. Chem. Phys.*, 122:064508, 2005.
- [142] J. R. Errington and V. K. Shen. Direct evaluation of multicomponent phase equilibria using flat histogram methods. *J. Chem. Phys.*, 123:164103, 2005.
- [143] A. M. Ferrenberg and D. P. Landau. Critical behavior of the tree-dimensional ising model: A high-resolution monte carlo study. *Phys. Rev. B*, 44(10):5081–5091, 1991.
- [144] K. D. K. Dysthe, A. H. Fuchs, and B. Rousseau. Fluid transport properties by equilibrium molecular dynamics. iii. evaluation of united atom interaction potential models for pure alkanes. *J. Chem. Phys.*, 112:7581–7590, 2000.

- [145] C. Nieto-Draghi, A. Bocahuta, B. Creton, P. Have, A. Ghoufi, A. Wender, A. Boutin, B. Rousseau, and L. Normand. Optimisation of the dynamical behaviour of the anisotropic united atom model of branched alkanes: application to the molecular simulation of fuel gasoline. *Mol. Sim.*, 34:211–230, 2008.
- [146] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen. Gromacs: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comp. Phys. Com.*, 91:43–56, 1995.
- [147] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel. Gromacs 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *J. Mol. Mod.*, 7:306–317, 2001.
- [148] D. van der Spoel, E. Lindahl, G. Groenhof, A. E. Mark, and H. J. C. Berendsen. Gromacs: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.*, 26:1701–1718, 2005.
- [149] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl. Gromacs 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, 4:435–447, 2008.
- [150] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. van der Spoel, B. Hess, and E. Lindahl. Gromacs 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit. *Bioinformatics*, 29:845–854, 2013.
- [151] S. Páll, M. J. Abraham, C. Kutzner, B. Hess, and E. Lindahl. Tackling exascale software challenges in molecular dynamics simulations with gromacs. *Proc. for EASC 2015 LNCS*, 8759:3–27, 2015.
- [152] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl. Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1-2:19–25, 2015.
- [153] B. Hess. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 116:209–217, 2002.
- [154] B. J. Palmer. Transverse-current autocorrelation-function calculations of the shear viscosity for molecular liquids. *Phys. Rev. E*, 49:359–366, 1994.
- [155] H. Weingärtner. Nmr studies of self-diffusion in liquids. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 91:37–69, 1994.
- [156] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New York, 1976.

- [157] J. E. Basconi and M. R. Shirts. Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations. *J. Chem. Theo. Comp.*, 9:2887–2899, 2013.
- [158] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, R. van Drunen, and H. J. C. Berendsen. Gromacs user manual 4.6.5. 2013.
- [159] C. S. Schacht, T. H. H. Vlugt, and J. Gross. Using an analytic equation of state to obtain quantitative solubilities of co2 by molecular simulations. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:393–396, 2011.
- [160] J. Gross and G. Sadowski. Modeling polymer systems using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:1084–1093, 2002.
- [161] D. Weidler and J. Gross. Transferable anisotropic united-atom force field based on the mie potential for phase equilibria: Aldehydes, ketones, and small cyclic alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55:12123–12132, 2016.
- [162] D. Weidler and J. Gross. Individualized force fields for alkanes, olefines, ethers and ketones based on the transferable anisotropic mie potential. *Fluid Phase Equilibria*, 470:101–108, 2018.
- [163] D. Weidler and J. Gross. Phase equilibria of binary mixtures with alkanes, ketones and esters based on the transferable anisotropic mie force field. *Fluid Phase Equilibria*, 490:123–132, 2019.
- [164] Ch. Waibel, R. Stierle, and J. Gross. Transferability of cross-interaction pair potentials: Vapor-liquid phase equilibria of n-alkane/nitrogen mixtures using the tamie force field. *Fluid Phase Equilibria*, 456:124–130, 2018.
- [165] S. Toxvaerd. Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes. *J. Chem. Phys.*, 93(6):4290–4295, 1990.
- [166] C. G. Gray and K. E. Gubbins. *Theory of molecular fluids*. 1984.
- [167] C. D. Wick, M. G. Martin, and J. I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 4. united atom description of linear and branched alkenes and alkylbenzenes. *J. Phys. Chem. B*, 104:8008–8016, 2000.

- [168] W. D. Cornell and et al. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:5179–5197, 1995.
- [169] C. J. Mundy, S. Balasubramanian, K. Bagchi, J. I. Siepmann, and M. L. Klein. Equilibrium and non-equilibrium simulation studies of fluid alkanes in bulk and at interfaces. *Faraday Discuss*, 104:17, 1996.
- [170] NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry>, May 2013.
- [171] R. L. Rowley, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, Y. Yang, N. A. Zundel, T. E. Daubert, and R. P. Danner. Dippr data compilation of pure chemical properties. design institute for physical properties, 2009.
- [172] D. Y. Peng and D. B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem.*, 15:59–64, 1976.
- [173] J. Vrabec, J. Stoll, and H. Hasse. A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids. *J. Phys. Chem. B*, 105(48):12126–12133, 2001.
- [174] W. Wagner. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. *Cryogenics*, 13(8):470, 1973.
- [175] B. D. Smith and R. Srivastava. *Thermodynamic data for pure compounds: Part A Hydrocarbons and Ketones*. 1986.
- [176] B. H. Besler, K. M. Merz, and P. A. Kollman. Atomic charges derived from semiempirical methods. *J. Comput. Chem.*, 11:431–439, 1990.
- [177] G. Knizia. Intrinsic atomic orbitals: An unbiased bridge between quantum theory and chemical concepts. *J. Chem. Theory Comput.*, 9:4834–4843, 2013.
- [178] M. H. Ketko and J. J. Potoff. Effect of partial charge parameterization on the phase equilibria of dimethyl ether. *Molecular Simulation*, 33:769–776, 2007.
- [179] A. K. Malde, L. Zou, M. Breeze, M. Stroet, D. Poger, C. P. Nair, C. Oostenbrink, and A. E. Mark. An automated force field topology builder (atb) and repository: version 1.0. *J. Chem. Theory Comput.*, 7:4026–4037, 2011.
- [180] J.-H. chen, M. E. Fischer, and B. G. Nickel. Unbiased estimation of corrections to scaling by partial differential approximants. *Phys. Rev. Lett.*, 48(9):630–634, 1982.

-
- [181] A. M. Ferrenberg and D. P. Landau. Critical behavior of the three-dimensional Ising model: A high-resolution Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, 44(10):5081–5091, 1991.
- [182] M. Mehta and D. A. Kofke. Coexistence diagrams of mixtures by molecular simulation. *Chem. Eng. Sci.*, 49:2633–2645, 1994.
- [183] D. A. Kofke and E. D. Glandt. Monte Carlo simulation of multicomponent equilibria in a grand canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 64:1105–1131, 1988.
- [184] B. H. Sage, B. L. Hicks, and W. N. Lacey. *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*), 32(8):1085–1092, 1940.
- [185] M. Helbaek, B. Hafskjold, D. K. Dysthe, and G. H. Sorland. Self-diffusion coefficients of methane or ethane mixtures with hydrocarbons at high pressure by NMR. *J. Chem. Eng. Data*, 41:598–603, 1996.
- [186] K. R. Harris, R. Malhotra, and L. A. Woolf. Temperature and density dependence of the viscosity of octane and toluene. *J. Chem. Eng. Data*, 42(6):1254–1260, 1997.
- [187] E. N. D. C. Andrade. The viscosity of liquids. *Nature*, 125:309–310, 1930.
- [188] H. Kashiwagi and T. Makita. Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298–348 K at pressures up to 110 MPa. *Int. J. Thermophysics*, 3:289–305, 1982.