

Molecular modelling

1	Ziele und Erwartungen	2
2	Moleküldarstellungen	3
2.1	Einfache Strichmodelle	3
2.2	Einfache Kugelmodelle	4
2.3	Kalottenmodelle	5
2.4	Van der Waals – Radien - Modelle.....	6
2.4	Moleküloberflächen	6
3	Modelle zur Berechnung von Moleküleigenschaften.....	8
3.1	Molecular mechanics.....	8
3.2	Quantenmechanische Methoden.....	9
3.3	Semi-empirische Methoden	10
4	Praktische Durchführung von Molekülberechnungen.....	10
5	Simulation von Molekülbewegungen	17
6	Durchführung der Simulation	21
7	Anwendungen zum Design von CO₂ - Tensiden	25
7.1	Bisheriger Kenntnisstand über Tenside, die eingesetzt werden können	25
8	Ergebnisse der bisherigen Anstrengungen zur Gewinnung von CO₂-löslichen Tensiden.....	26
9	Möglichkeiten der Untersuchung mit „Molecular modelling“	27
9.1	Wechselwirkung von Tensidmolekülen mit CO ₂ -Molekülen.....	27
9.2	Bestimmung des dynamischen Verhaltens von CO ₂ - Molekülen	30
9.3	Untersuchungsmöglichkeiten mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion	34
10	Weitere Möglichkeiten	38

Molecular modelling

1 Ziele und Erwartungen

Die Darstellung von Molekülen mit Hilfe von Modellen ist ein schon seit längerer Zeit wohlbekanntes Verfahren, um die Eigenschaften dieser Moleküle erläutern zu können, aber auch um neue Hypothesen und Erkenntnisse zu gewinnen. Können diese Modelle mit mathematischen Modellen verknüpft werden, so sind auch Berechnungen von Moleküleigenschaften möglich. Heute werden die Möglichkeiten von Molecular Modelling schon vielfältig in Forschungslaboratorien von Wissenschaft und Industrie genutzt. Aus der Entwicklung von neuen Medikamenten ist dieses Hilfsmittel nicht mehr wegzudenken (Leach, 1996, Jensen, 1999).

Molekülmodelle wurden früher ausschließlich als dreidimensionale Körper hergestellt, aus Stäbchen, Kugeln oder komplexeren Körpern.

Beispiele

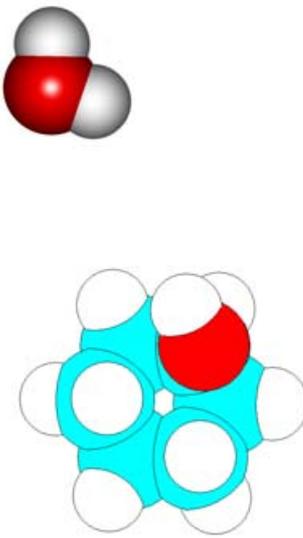
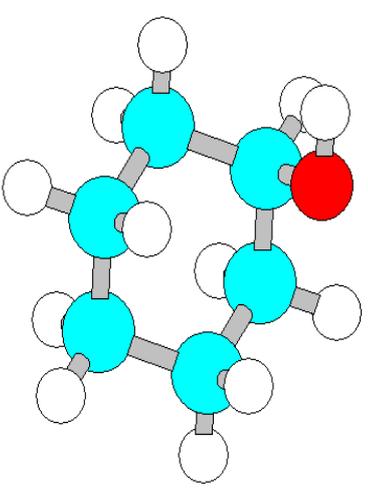
Wasser, Phenol Kalottenmodell	Phenol Kugel- und Stäbchenmodell
 The image shows two examples of space-filling (calotte) models. The top one is a water molecule (H2O), with a large red sphere for oxygen and two smaller white spheres for hydrogen. The bottom one is a phenol molecule (C6H5OH), with a central red sphere for oxygen, a white sphere for hydrogen, and a ring of six cyan spheres for carbon, each with a white sphere for hydrogen.	 The image shows a ball-and-stick model of a phenol molecule. It features a central ring of six cyan spheres (carbon) connected by grey rods (bonds). Each carbon atom is also bonded to a white sphere (hydrogen). One carbon atom in the ring is bonded to a red sphere (oxygen), which is in turn bonded to a white sphere (hydrogen).

Abbildung 1: Klassische 3D - Modelle

Das Kugel- und Stäbchenmodell dient vornehmlich zur Veranschaulichung von Molekülgeometrien. Die Größe der Kugeln, Dicke und Länge der Stäbchen geben nicht Hinweise auf die entsprechenden Molekülparameter.

Bei den Kalottenmodellen hingegen sind die einzelnen Atomelemente so geformt, dass sie ungefähr den van der Waals – Radien der jeweiligen Atome entsprechen. Sie liefern damit Information über die Raumerfüllung der Moleküle.

Die Bedeutung dieser dreidimensionalen Modelle ist stark zurückgegangen. Sie werden hauptsächlich noch für Unterrichtszwecke genutzt. In Forschung und Entwicklung von neuen Produkten sind diese Modelle durch die Computermodelle und –darstellungen abgelöst worden. Dies ist auf die höhere Flexibilität und Leistungsfähigkeit bei der Darstellung der Moleküle, aber im Wesentlichen auf die mögliche Verknüpfung dieser Darstellungen mit mathematischen Modellen zur Berechnung von Moleküleigenschaften zurückzuführen. Hinzu kommt, dass die Moleküldarstellungen als elektronische Dateien gespeichert und über das Internet verschickt werden können. Der Austausch von Forschungsergebnissen innerhalb der Wissenschaftler – Community und darüber hinaus ist also wesentlich erleichtert. Ähnliches gilt für den Informationsaustausch innerhalb von Betrieben und mit anderen Betrieben und Entwicklungsinstituten.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich daher im Wesentlichen auf die Computer-Modelle.

2 Moleküldarstellungen

2.1 Einfache Strichmodelle

Die einfachste Art, chemische Moleküle auf der Papier (Bildschirm) ebene darzustellen, sind so genannte Strichmodelle. Ein einfacher Strich kennzeichnet zwei Atome, die durch eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind. Je zur Hälfte wird die Farbe des Striches entsprechend der beteiligten Atomsorte gewählt. Verdopplung des Striches bedeutet Doppelbindung, Verdreifachung eine Dreifachbindung. An den Enden der Striche kann noch Information über die elektrische Ladung oder die Atomsorte angebracht sein.

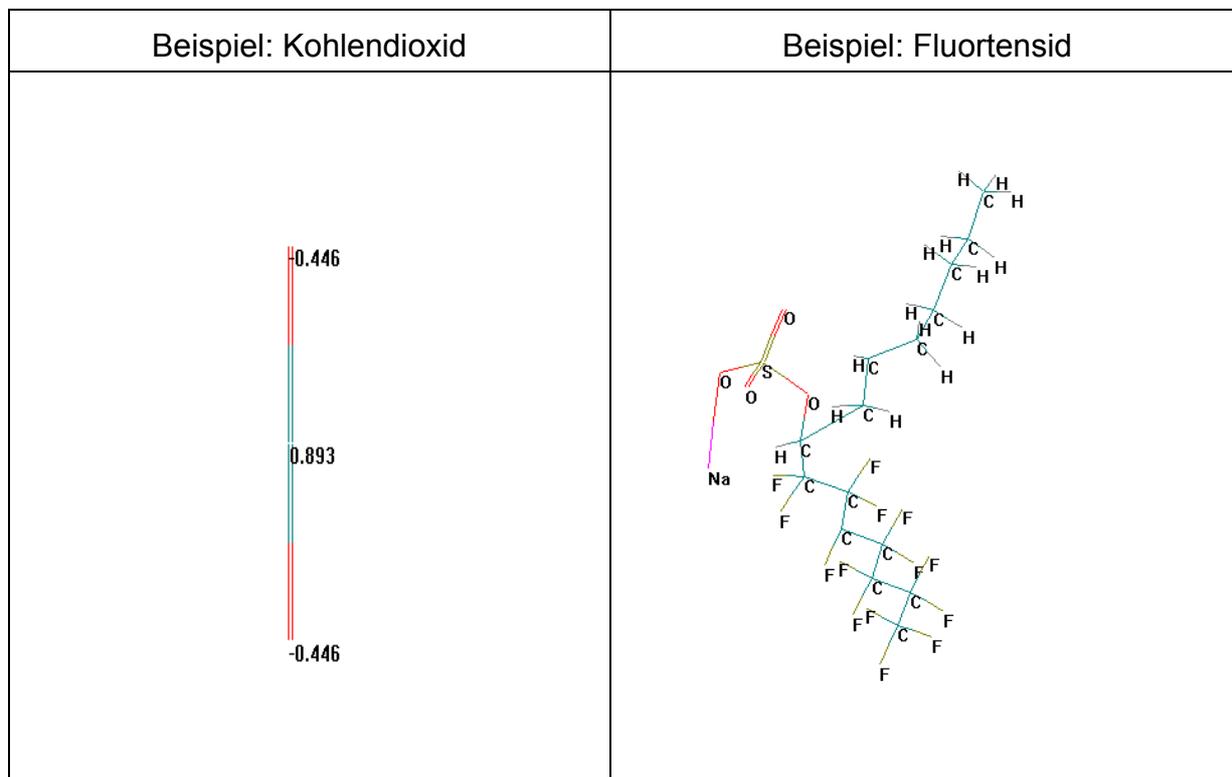


Abbildung 2: Strichmodelle

Den jeweiligen Darstellungen liegen Erfahrungswerte über Atomabstände in Molekülen, über Winkel, die von Bindungsachsen eingeschlossen werden, über die Größen einzelner Atome und ähnlichem mehr zu Grunde.

Die Darstellung von Molekülen erfolgt mit Hilfe von Editoren für Datenverarbeitungssysteme, d. i. Programmsystemen, die speziell für diesen Zweck erstellt worden sind. Derartige Programme sind entweder als kommerzielle Software erhältlich oder werden von Softwarefirmen oder Universitätseinrichtungen kostenlos abgegeben. In ihrem Leistungsumfang, soweit es die Darstellung der Moleküle betrifft, sind die derzeit erhältlichen Programme vergleichbar. Unterschiede ergeben sich hinsichtlich der Weiterverarbeitbarkeit der Darstellungen, dem Anschluss an Berechnungsprogramme oder die Herstellung von Druckvorlagen.

2.2 Einfache Kugelmodelle

Die Atome werden als feste Kugeln in unterschiedlicher Größe dargestellt. Bindungen zwischen den Molekülen werden durch Stäbe zwischen den Atom-Kugeln veranschaulicht.

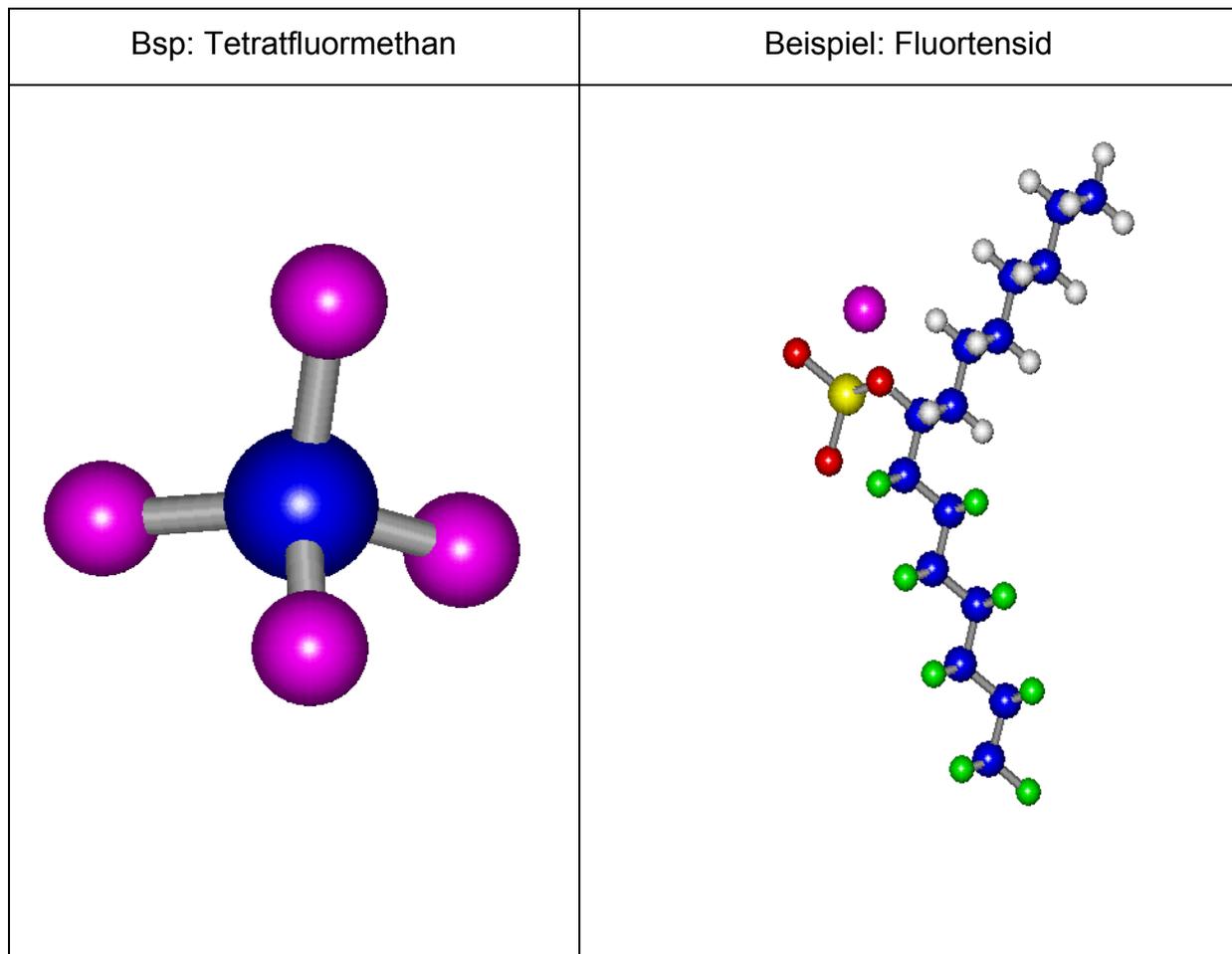


Abbildung 3: Kugel- und Stäbchenmodelle

Die Computerdarstellung ermöglicht eine dreidimensionale Sicht auf die Moleküle. Durch Drehungen der Moleküle um frei wählbare Achsen oder Punkte kann leicht ein Eindruck über die räumliche Konfiguration der Moleküle erhalten werden.

2.3 Kalottenmodelle

Auch die aus dem Chemieunterricht bekannten Kalottenmodelle können am Computer erzeugt werden. Durch die freie Drehbarkeit dieser Modelle im Raum (am Bildschirm) lässt sich die Anschaulichkeit dieser Modelle noch erheblich steigern.

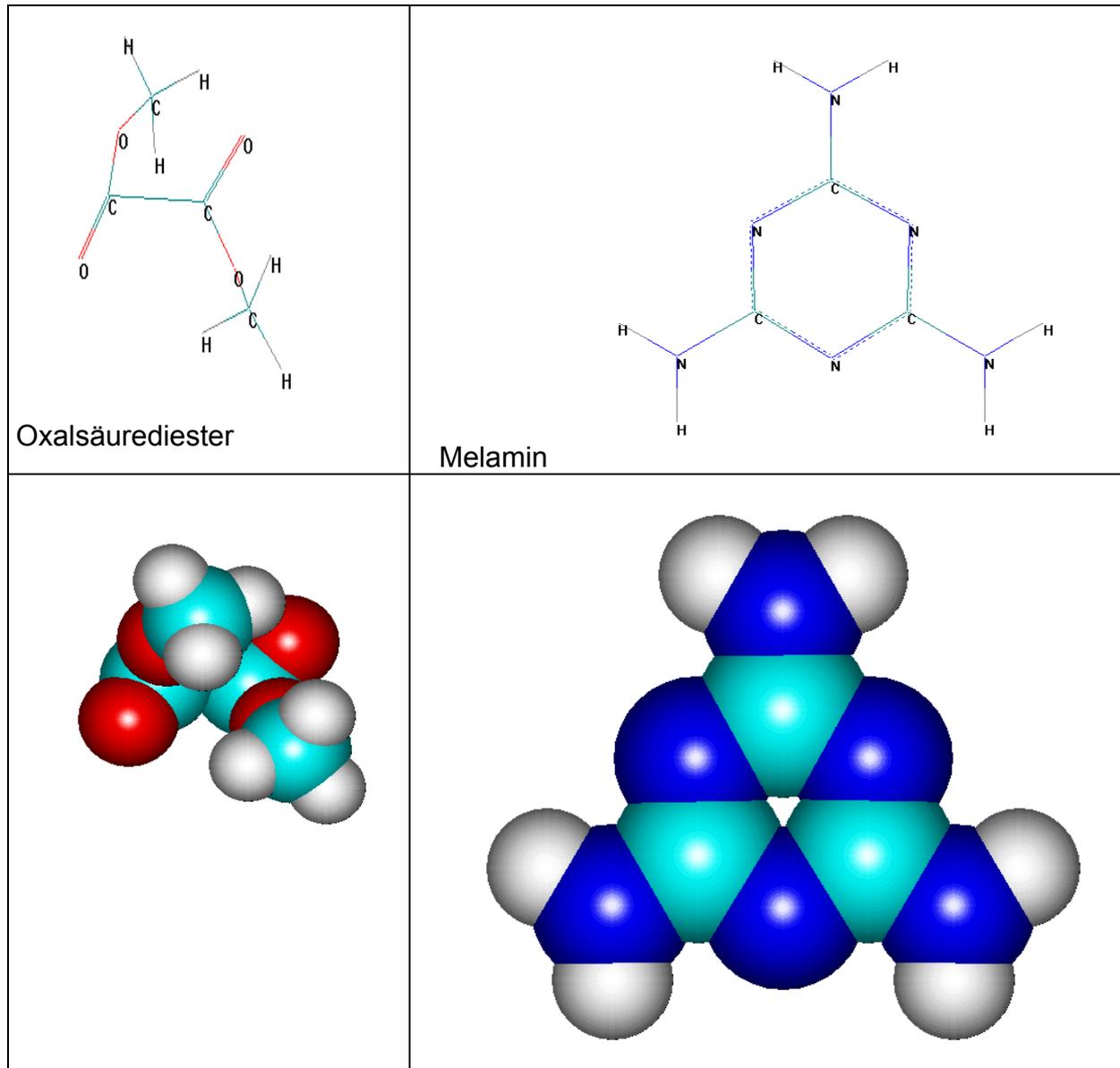


Abbildung 4: Kalottenmodelle

2.4 Van der Waals – Radien - Modelle

Eine weitere Möglichkeit, die Raumerfüllung von Molekülen darzustellen, sind die so genannten Van der Waals – Modelle. Bei diesen Modellen werden die Atome durch Striche (ähnlich wie bei den Strichmodellen) dargestellt, die den Van der Waals - Radien entsprechenden Raumvolumina durch Punkte.

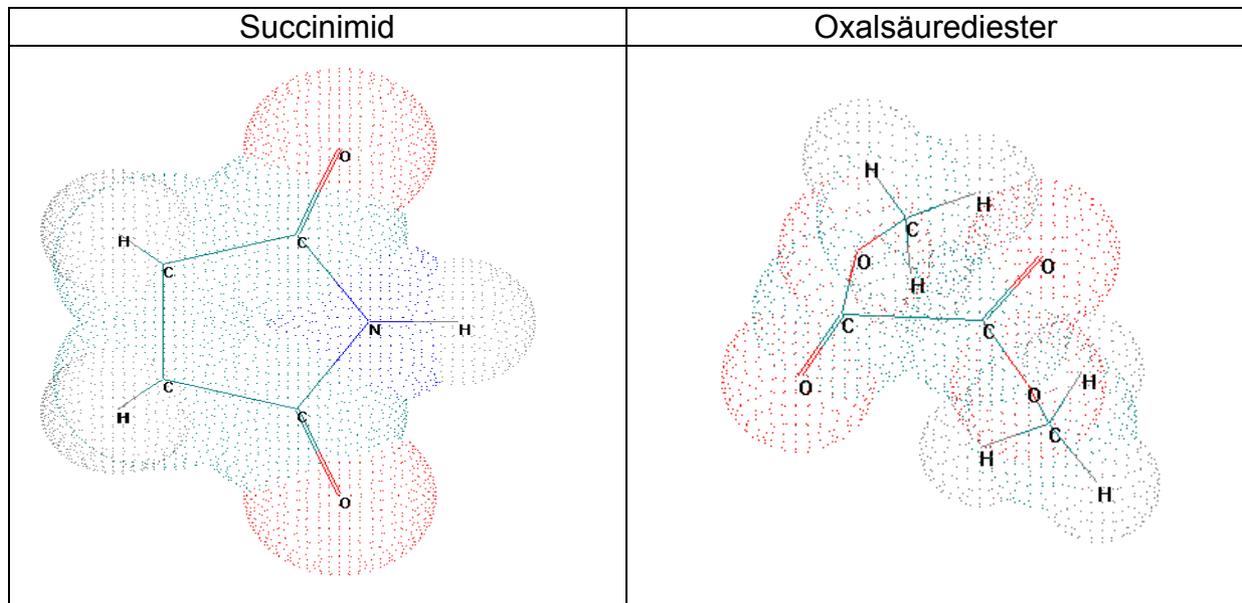


Abbildung 5: Van der Waals - Modelle

2.4 Moleküloberflächen

Große Bedeutung hat die Veranschaulichung von Moleküloberflächen. Damit kann unter anderem erörtert werden, an welchen Stellen eines Moleküls andere Moleküle sich anlagern können, an welchen Stellen chemische Reaktionen zu erwarten sind und wie ein Molekül durch Lösungsmittelmoleküle „benetzt“ werden kann.

Man unterscheidet Van der Waals – Oberflächen, die sich durch die Zusammenfassung von einzelnen Atomoberflächen ergeben, und Connolly – Oberflächen, die durch die Erreichbarkeit eines Moleküls durch ein „Probe-Molekül“ definiert ist.

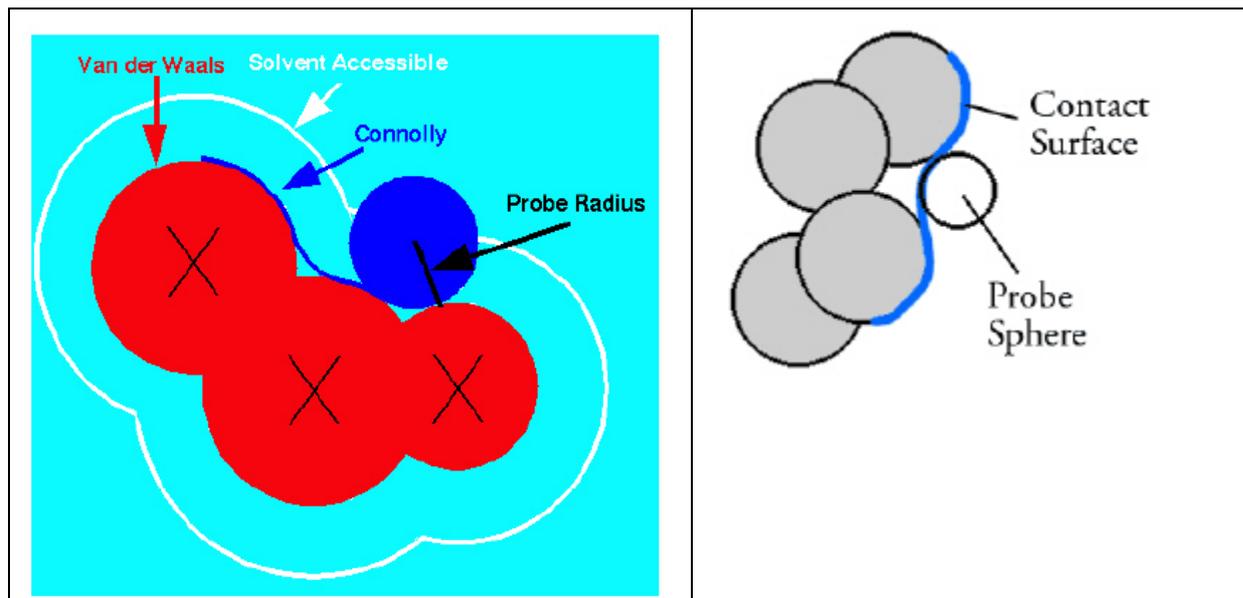


Abbildung 6: Definition der Connolly – Oberfläche, nach www.uni-saarland.de/

	<p>Connolly – Oberfläche von (S) – Tryptophan</p> <p>Gepunktet</p> <p>Transparent</p> <p>Opak</p> <p>Nach www.uni-saarland.de/student/fspharma</p>
--	--

Abbildung 7: Connolly – Oberfläche von (S) - Tryptophan

Weitere Eigenschaften der Moleküle – wie insbesondere die Verteilung der Elektronen und die damit zusammenhängenden Parameter – sind erst nach einer Berechnung der Elektronenfunktionen möglich.

3 Modelle zur Berechnung von Moleküleigenschaften

3.1 Molecular mechanics

Eine Reihe von Moleküleigenschaften kann auch ohne genaue Kenntnis der Elektronenverteilung bestimmt werden. Hierzu gehören die räumliche Anordnung von Atomen in Molekülen sowie verschiedener Moleküle in einem abgeschlossenen Volumen, die Simulation von Molekülbewegungen im Raum und die angenäherte Bestimmung makroskopischer Größen mit Hilfe von Simulationen sowie Auswertemethoden der statistischen Thermodynamik.

Die einzelnen Atome werden als (geladene) harte Kugeln aufgefasst, die durch Federn in Molekülen verbunden sind. Die unterschiedlichen Atomarten werden durch Angaben ihrer Massen und Ladungen gekennzeichnet.

Die Stärke der Federn gibt dabei die Stärke der Bindung zwischen den Atomen wieder. Drehungen von Molekülteilen gegeneinander, Schwingungen von Molekülen, die Energie von Molekülen und anderes mehr lassen sich mit Hilfe dieser Modellvorstellung relativ einfach abbilden. Allerdings gibt es hier eine wichtige Einschränkung. Diese Modelle können keine Elektronen abbilden. Damit sind alle diejenigen Effekte, die durch die unterschiedliche Elektronenverteilung in Molekülen hervorgerufen werden, mit diesen Modellen nicht beschreibbar.

Für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Molekülen werden empirische Potentiale herangezogen. Dabei handelt es sich meist um Lennard – Jones (12 -6) Funktionen oder um Buckingham – Potentiale zur Beschreibung der Van der Waals – Wechselwirkungen sowie der Wasserstoffbindungen und um Coulomb – Potentiale für elektrostatische Wechselwirkungen.

Für bestimmte Fälle werden auch noch aufwendige Einzelmodelle für besondere Situationen genutzt. Für Wasser wird häufig das TIP3P – Modell von Jorgensen (Jorgensen, Jenson, 1998) genutzt, das drei Ladungen vorsieht, zwei gleiche positive für die beiden Wasserstoffatome und eine negative für das Sauerstoffatom, die gerade die positiven kompensiert. Genauere Ergebnisse werden mit dem TIP4P - Modell erzielt, bei dem die negative Ladung des Sauerstoffs von der geometrischen Position des Sauerstoffs weg in Richtung auf die Wasserstoffatome angenommen wird. Noch bessere Ergebnisse werden mit dem ST2 – Modell erzielt, bei dem die negative Sauerstoffladung in zwei gleich große Teilladungen aufgespalten wird.

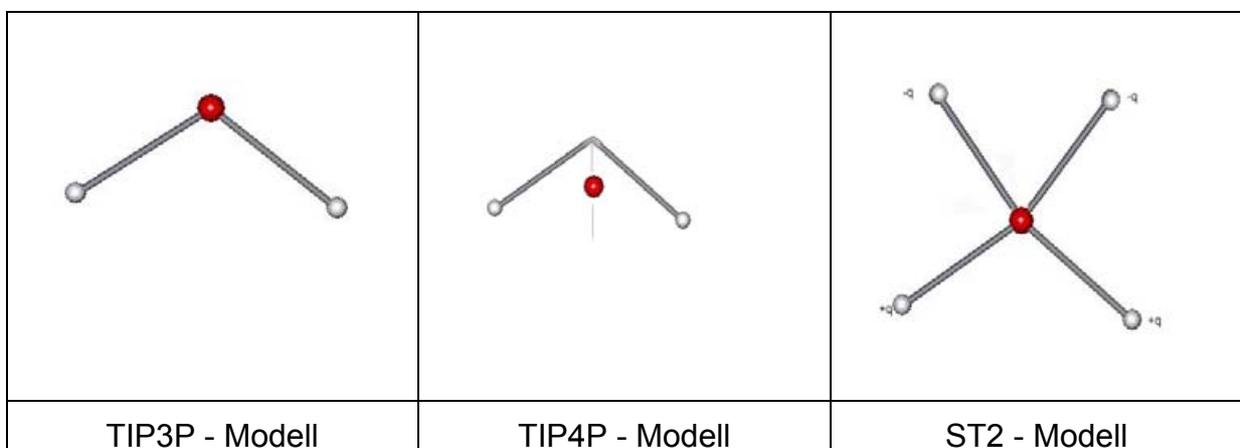


Abbildung 8: Molecular mechanics – Modelle für Wasser

Für die Berechnung von makroskopischen Parametern (innere Energie, spezifische Wärmen, Zähigkeit u. a. m) werden Modellvorstellungen benötigt, wie sich diese Parameter aus den Modellgrößen für die einzelnen Atome berechnen lassen. Für die Gesamtenergie eines stabförmigen Moleküls wird z. B. an genommen, dass sie sich aus der Translationsenergie des Moleküls, seiner Rotationsenergie, der Schwingungsenergie seiner Atome, der Coulomb'schen Energie seiner geladenen Atome sowie der Wasserstoffenergie (falls zutreffend) berechnen lässt. Für die Bestimmung der jeweiligen Anteile werden einfach Modellvorstellungen herangezogen. So wie z. B. im Fall der Schwingungsenergie auf die Vorstellung von zwei durch eine Feder verbundenen Massen zurückgegriffen. Dabei sind mindestens zwei Anteile der Schwingung zu berücksichtigen – die lineare Bewegung in Richtung der Verbindungsachse der Atome (bond stretching) und eine Bewegung um die Verbindungsachse, die eine Veränderung des Winkels zwischen der Molekülebene und eine gedachten Bezugsebene bewirkt. In beiden Fällen kann ein einfacher quadratischer Potentialansatz gewählt werden von der Form

$$E_{\text{bond stretching}} = \varepsilon_{\text{bonds}} K_F (r - r_0)^2 \quad \text{und} \quad E_{\text{bond angle}} = \varepsilon_{\text{bond angles}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

Die beiden benötigten Atom – Parameter K_F und K_θ müssen durch Anpassung von berechneten Größen an gemessenen makroskopischen Parameter bei Testmolekülen bestimmt werden.

Für die Gesamtheit der benötigten Atom-Parameter hat sich der Name „Force Field“ eingebürgert. Es gibt heute mehrere unterschiedliche Parametersammlungen, die sich hauptsächlich hinsichtlich der zu untersuchenden Verbindungsklasse unterscheiden. So gibt es spezielle „Force fields“ für Proteine und Nucleinsäuren, für organische Moleküle, für Metalle und anderes mehr. Dabei werden auch die einzelnen Atomarten in ihren unterschiedlichen Bindungsverhältnissen jeweils getrennt aufgeführt. Insgesamt kann die Anzahl der benötigten Parameter bei größeren Molekülen sehr groß werden.

Die Parametersammlungen beruhen jeweils auf Anpassungen von berechneten Werten an gemessene Größen bei einzelnen Testmolekülen. Die mit diesen Parametern erzielten Ergebnisse sind umso genauer je ähnlicher die zu untersuchenden Moleküle den Testmolekülen sind – d.h. zur gleichen Verbindungsklasse gehören. Einen für alle Molekülarten gleichermaßen erfolgreich verwendbaren Parametersatz gibt es demnach nicht.

Trotzdem hat sich die Molecular Mechanics - Berechnungsmethode auf vielen Gebieten als sehr erfolgreich erwiesen (Dillen, 1995).

3.2 Quantenmechanische Methoden

Diese Methoden berechnen die (relativistische) Schrödingergleichung für das jeweilige Molekül oder den Molekülverband. Die Lösung der Schrödingergleichung liefert die sogenannten Elektronenwellenfunktionen, die Information über die Verteilung der Elektronen in den Molekülen enthalten. Unglücklicherweise lässt sich eine exakte Lösung für die Elektronenwellenfunktionen nur für eine geringe Anzahl von Atomen angeben. Bei anderen Atomen und insbesondere bei Molekülen wird die Wellenfunktion daher zusammengesetzt aus den exakten Lösungen für andere Atome. Die Beiträge der einzelnen exakten Lösungen zur Gesamtwellenfunktion werden dabei so gewählt, dass die sich aus der Rechnung ergebende Gesamtenergie einem Minimum zustrebt. Diese Methode wird als **ab-initio – Methode** bezeichnet. Sie setzt keinerlei Kenntnis über die genaue Geometrie des zu untersuchenden Moleküls voraus. Auch

die genauen Bindungen der Atome untereinander in den Molekülen werden erst durch die Rechnung bestimmt.

Wegen des hohen mit der Lösung der Schrödingergleichung verbundenen Rechenaufwandes sind Näherungsmethoden entwickelt worden.

3.3 *Semi-empirische Methoden*

In diesen Methoden werden ähnlich wie bei den ab-initio – Rechnungen die Elektronenwellenfunktionen aus den Lösungen für die exakt berechenbaren Atome zusammengesetzt. Nur bei der Berechnung besonders komplizierter Teilschritte werden Annahmen über die zu berechnende Teillösung gemacht und dabei eingeführte Parameter so bestimmt, dass das berechnete Gesamtergebnis mit Messergebnissen gut übereinstimmt. In anderen Fällen werden direkt Annahmen über den Verlauf der Elektronen-Wellenfunktionen getroffen; dies bedeutet, dass die Wellenfunktionen durch bestimmte analytische Funktionen angenähert werden und dabei auftretende Parameter wiederum durch Vergleich von berechneten Ergebnissen mit Messergebnissen bestimmt werden.

4 **Praktische Durchführung von Molekülberechnungen**

Für die Lösung der Schrödingergleichung von einfachen Molekülen (bis zu ca. 50 - 1000 Atomen) werden heute fertige Programme genutzt. Diese Programme werden kommerziell vertrieben oder sind von Forschungseinrichtungen in der Regel kostenfrei erhältlich. Nur geringe Unterschiede gibt es dabei hinsichtlich der anzuwendenden Rechenmethode – allenfalls hinsichtlich einzelner Näherungen oder Korrekturen auf Grund von systematischen Vernachlässigungen. Die Methoden zur Lösung der Schrödingergleichung sind sehr ähnlich. Unterschiede gibt es hinsichtlich der in die Berechnung einbezogenen Wechselwirkungen der Atome untereinander sowie der Moleküle untereinander.

Große Unterschiede gibt es allerdings hinsichtlich der Benutzerfreundlichkeit der Programme sowie hinsichtlich der Möglichkeit, die gewonnenen Ergebnisse in anderen Programmen weiterzuverarbeiten bzw. die Ergebnisse in Form von leicht verständlichen Grafiken und Schaubilder darzustellen. Vielfach sind aber heute in diese Berechnungsprogramme Zeichenprogramme zur ursprünglichen Darstellung von Molekülen sowie Anzeigeprogramme zur Darstellung von Rechenergebnissen integriert.

Denkbar ist natürlich auch, Rechenprogramme selbst zu programmieren. Praktisch scheidet dieses Möglichkeit aber aus, da der damit verbundene Zeit- und Geldaufwand die Nutzung der Möglichkeiten von „molecular modelling“ nur auf wenige Großfirmen – und natürlich auch staatlich geförderte Einrichtungen wie Hochschulinstitute - beschränken würde. Ein Einsatz in einer eher mittelständisch geprägten Industrie käme damit aber nicht in Frage.

Die einzelnen Schritte bei der Berechnung von Moleküleigenschaften lassen sich wie nachstehend beschreiben:

- Rohzeichnung eines Moleküls mit Hilfe eines geeigneten Editors (meist in das Berechnungsprogramm integriert)

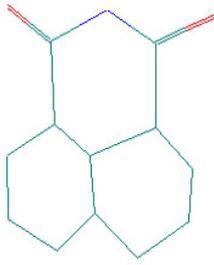


Abbildung 9: Rohzeichnung eines Moleküls

- Verbesserung der Molekülgeometrie durch Nutzung eines Geometrieprogramms, das typische Molekülkonfigurationen als Optimierungsvorlage nutzt.

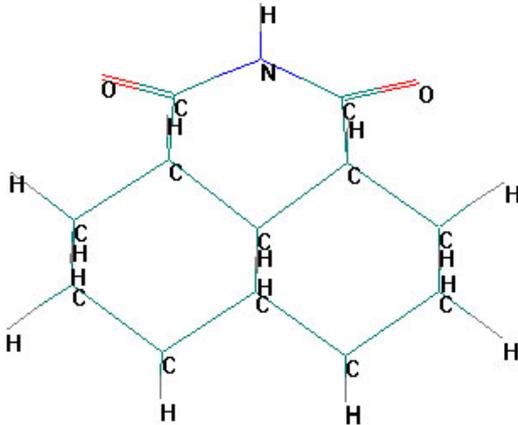


Abbildung 10: Verbesserung der Molekülgeometrie mit Geometrieprogramm

Bei diesem Schritt werden die noch fehlenden Wasserstoffatome hinzugefügt.

Eine genaue Molekülgeometrie wird erst erhalten, wenn man die Schrödingergleichung mit einem geeigneten Verfahren löst. In der Lösung sind auch die geometrischen Koordinaten für diejenige Molekülkonfiguration enthalten, die einem Energieminimum für das Gesamtmolekül entspricht.

- Berechnung der Molekülgeometrie durch Lösung der Schrödingergleichung Bei den meisten kommerziellen Berechnungsprogrammen erfolgt dieser Schritt ohne größere Eingriffe durch den Benutzer. Die vorstehend aufgeführten Schritte müssen allerdings durchgeführt worden sein. Je nach dem ausgewählten Berechnungsverfahren werden einige Angaben zu der angestrebten Genauigkeit, zu den zu nutzenden Basisfunktionen (aus denen dann die Wellenfunktion zusammengesetzt werden soll) und ähnliches mehr benötigt. Die Berechnung selbst erfolgt weitgehend automatisch.

Die Ergebnisse können in verschiedenen Formen angezeigt werden. Ein wesentliches Ergebnis ist die Molekülgeometrie.

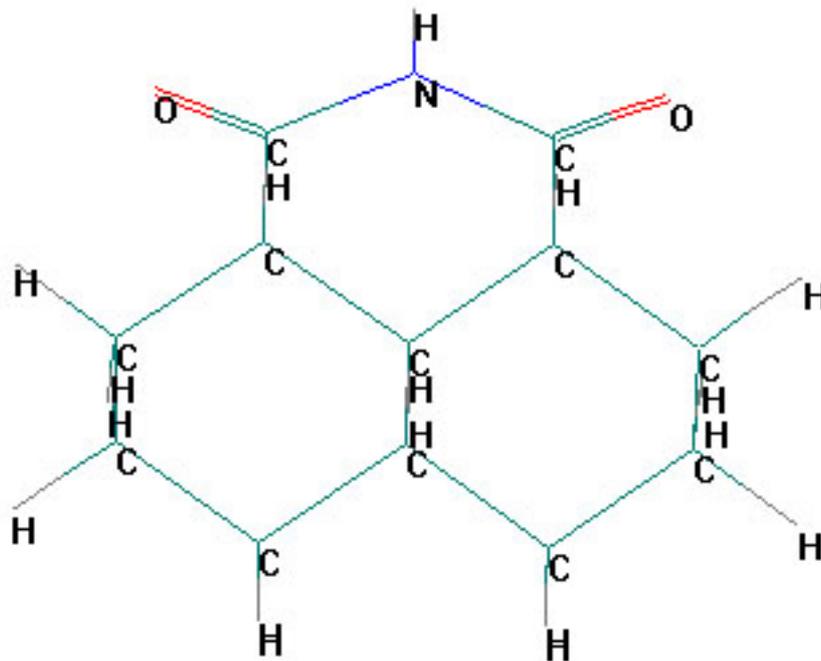


Abbildung 11: Berechnete Molekülgeometrie

Die Darstellung zeigt diejenige Molekülkonfiguration, die einem Minimum der Gesamtenergie entspricht. Häufig bieten kommerzielle Programme noch die Möglichkeit, bestimmte Parameter (Abstände einzelner Atome voneinander, Winkel zwischen drei Atomen etc.) direkt aus diesen Darstellungen zu entnehmen.

- Bestimmung der Elektronenverteilung, von Orbitalen

Wird die Berechnung mit Hilfe einer ab initio – Methode oder einer semiempirischen Methode durchgeführt, so wird eine Wellenfunktion bestimmt, die auch die Elektronenanteile enthält. Die Elektronendichte ergibt sich dann als Quadrat der Wellenfunktion. In den kommerziellen Programmen wird in der Regel eine Veranschaulichung dieser Elektronendichte angeboten, die häufig sogar mehrere Darstellungsoptionen umfasst.

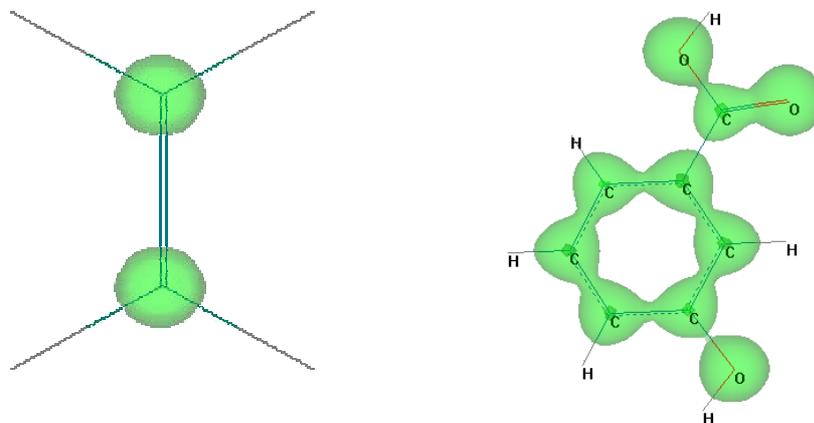


Abbildung 12: Elektronendichte beim Ethylen – Molekül sowie bei der 3-Hydroxybenzoesäure

Auch einzelne Orbitale können dargestellt werden. Die positiven und negativen Anteile der Wellenfunktionen werden in unterschiedlichen Farben dargestellt.

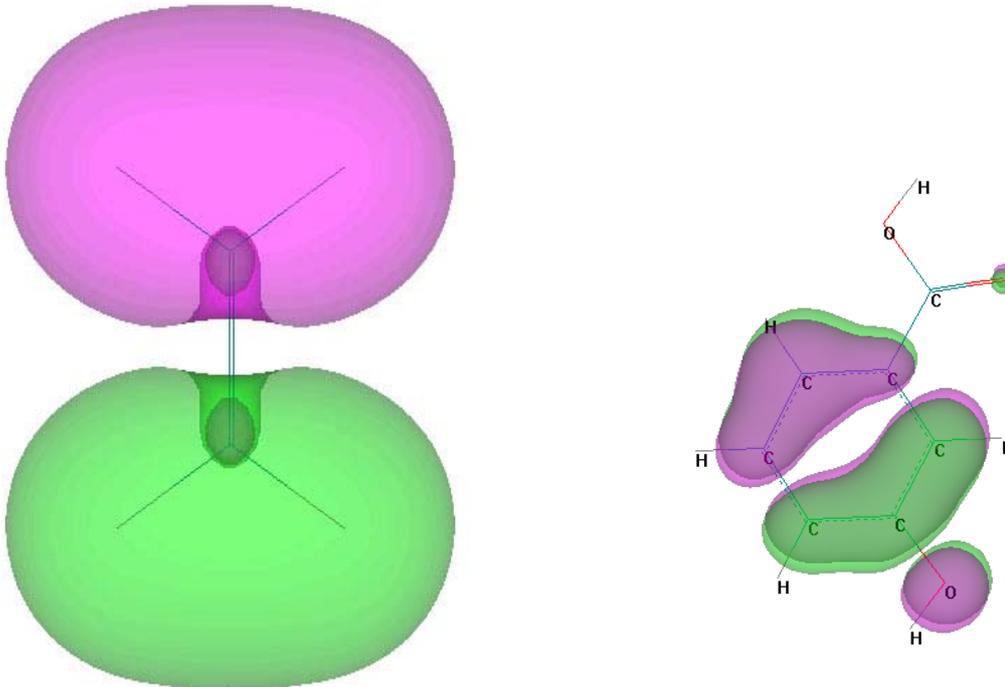


Abbildung 13 : Darstellung des niedrigsten, unbesetzten (LUMO) Orbitals bei Ethen und 3-Hydroxy-Benzoesäure

Eine große Bedeutung kommt der Darstellung von Elektronendichten zu. Hier interessiert insbesondere die Abhängigkeit dieser Dichte von der Geometrie des zu untersuchenden Moleküls sowie von der Entfernung von einzelnen Molekülteilen. Als Darstellungsmethode haben sich die so genannten isoelektrischen Flächen als geeignet erwiesen, bei denen Flächen gleicher Elektronendichte aus den Wellenfunktionen berechnet werden. Derartige Darstellungen können zusätzliche Hinweise auf die Ähnlichkeit von Molekülen geben – jedenfalls hinsichtlich ihres chemischen Reaktionsvermögens sowie ihrer Wechselwirkung mit Umgebungsmolekülen.

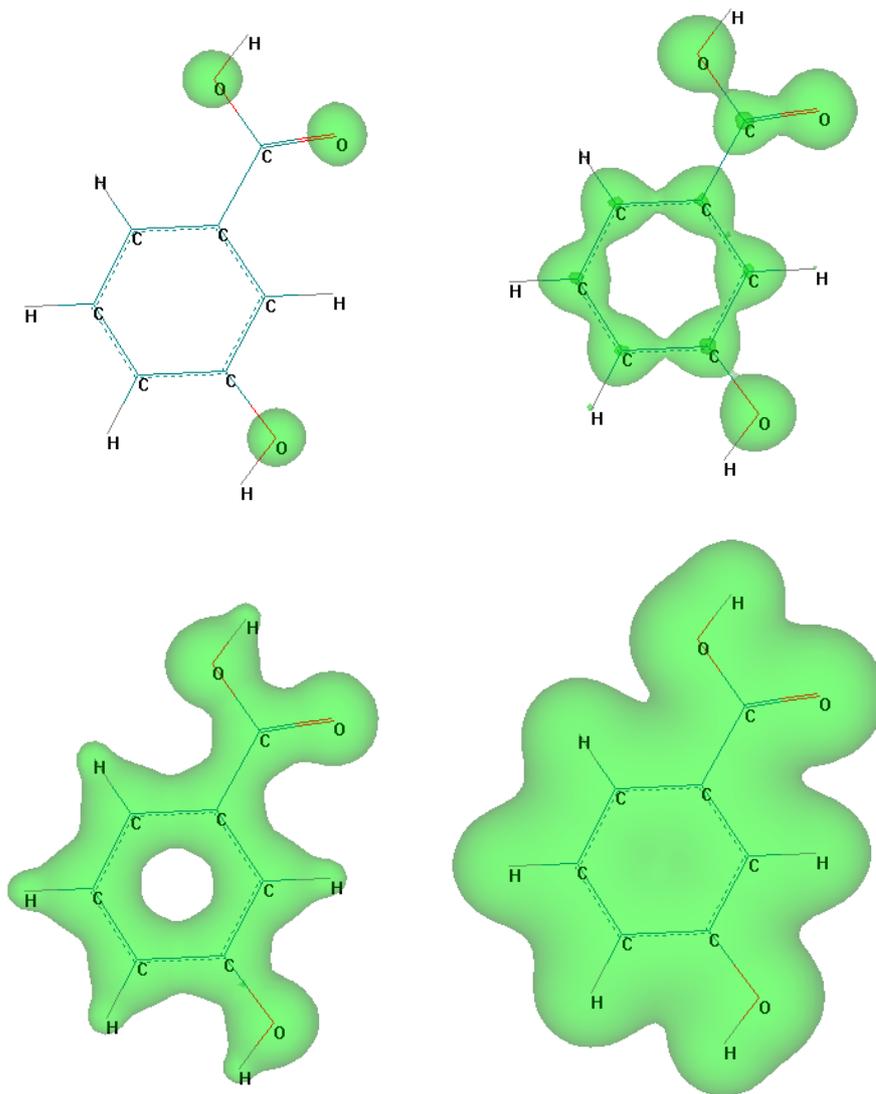


Abbildung 14 : Isoelektrische Oberflächen von 3-Hydroxy-Benzoessäure bei Ladungsdichten von 0,5, 0,21, 0,1 und 0,01 Ladungseinheiten

- Berechnung des elektrischen Potentials (MEP)

Das elektrische Potential gibt an, wie groß die Anziehungs- (bzw. Abstoßungs-) Kraft auf eine positive Probeladung in der Umgebung des zu untersuchenden Moleküls ist. Dabei kennzeichnen positive Werte des MEP eine Abstoßung, negative Werte eine Anziehung. Die Größe und der geometrische Verlauf des Potentials werden aus den Elektronenwellenfunktionen berechnet.

Man unterscheidet zwei Darstellungsformen.

Bei der ersten werden die elektrischen Kraftwirkungen auf einer Moleküloberfläche (van der Waals-, Connolly- Oberfläche etc.) berechnet und auf dieser Oberfläche durch unterschiedliche Farbkodierung sichtbar gemacht. Vorteil dieser Darstellungsform ist es, dass die elektrostatische Komplementarität von zwei Molekülen sich gut erkennen lässt. Als Nachteil muss aber aufgeführt werden, dass diese Darstellung den Eindruck vermittelt, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen sich hauptsächlich auf dieser gewählten Oberfläche abspielen würden. Tatsächlich reichen die elektrostatischen Wechselwirkungen aber weit in den Raum hinein.

Bei der zweiten Darstellungsmethode werden Flächen gleicher Kraftwirkung (Isopotentialflächen) berechnet. Diese Methode ist besonders gut geeignet, Vergleiche über die Wirkung von unterschiedlichen Molekülen hinsichtlich ihrer elektrostatischen Wechselwirkungen anzustellen. Die Reichweiten dieser Wechselwirkungen in den Raum um die Moleküle werden gut verdeutlicht.

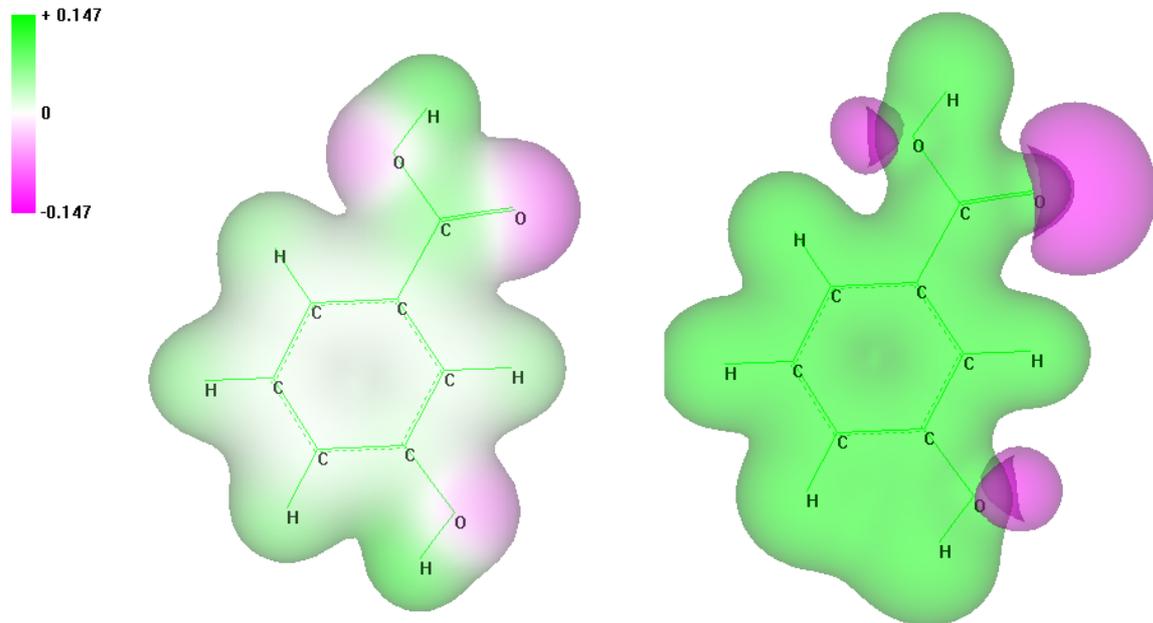


Abbildung 15: Darstellung des molekularen elektrostatischen Potentials (kodierte Moleküloberfläche und Isopotentialfläche)

- Berechnung von Momenten

Die elektrischen Momente stellen wichtige Informationen über die Ladungsverteilung in einem Molekül dar. Das wohl bekannteste Moment ist das Dipolmoment. Es ist definiert als Produkte der Ladungsmengen und den zugehörigen Entfernungen von einem gewählten Referenzpunkt: $D = \sum e r_i \cdot q_i$. Im einfachsten Fall eines Moleküls mit zwei Ladungen (positiv und negativ) kann das Molekül in der nachstehenden Weise dargestellt werden

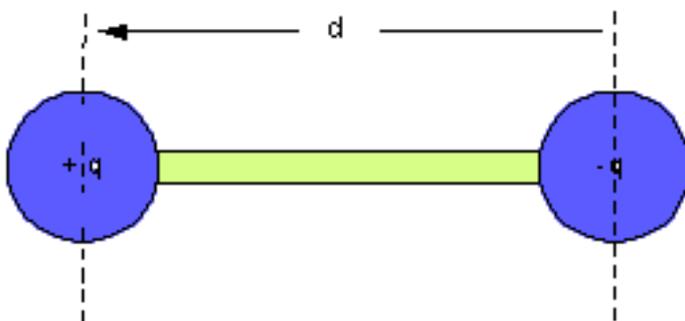


Abbildung 16: Definition des Dipolmoments

Das Dipolmoment ist als Vektorgröße definiert. In diesem Beispiel (zwei Ladungen gleicher Größe aber entgegengesetzten Vorzeichens) beträgt das Dipolmoment:

$$\vec{p} = q \cdot \vec{d}$$

[Ladungsgröße * Abstand der Ladungen]

(die positive Richtung ist jeweils in Richtung auf die positive Ladung definiert)

Auch für andere Moleküle (insbesondere aus mehr Atomen bestehende) ist die Berechnung des Dipolmoments sinnvoll, da seine Größe Information über die Asymmetrie der Ladungsverteilung in einem Molekül gibt.

Höhere Momente

Jede beliebige Ladungsverteilung kann man charakterisieren durch ihre Gesamtgröße, ihr Dipolmoment und durch Momente höherer Ordnung. Anschaulich gesprochen kann man jede Ladungsverteilung zusammengesetzt denken aus einer Punktladung, einem Dipol und aus Ladungsverteilungen höherer Ordnung (Quadrupol, Octopol, etc)

Ein Quadrupol kann aufgefasst werden als vier gleich große Ladungen (zwei positive und zwei negative), die jeweils an den Ecken eines Quadrats angebracht sind.

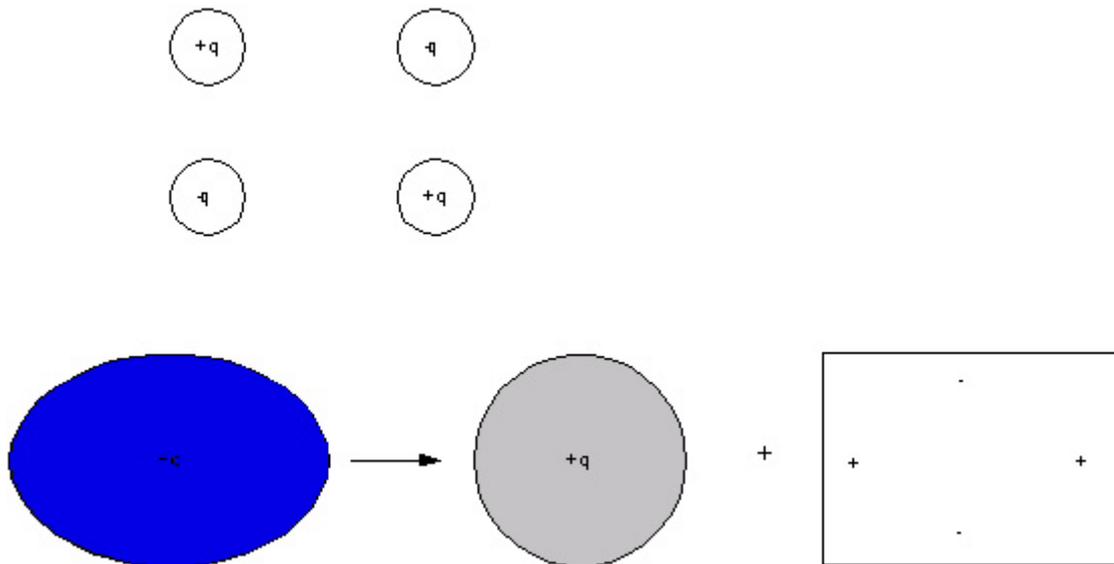


Abbildung 17: Definition des Quadrupolmoments

Eine elliptische Ladungsverteilung kann man sich zusammengesetzt denken aus einer Punktladung und einem Quadrupol.

Aus dieser Darstellung kann man auch unmittelbar entnehmen, dass eine räumlich symmetrische Ladungsverteilung kein Quadrupolmoment besitzt.

Ergebnisse von Berechnungen

Quadrupolmomente

CO ₂	XX: -14.3382	YY: -19.6599	ZZ: -14.4558
	XY: -1.1608	XZ: 0.0000	YZ: -0.0000
CF ₄	XX: -24.9379	YY: -24.9375	ZZ: --24.9376
	XY: 0.0003	XZ: -0.0002	YZ: 0.0001
CH ₄	XX: -8.359	YY: --8.359	ZZ: -8.359
	XY: 0	XZ: 0	YZ: 0
HCHO	XX: -11.4655	YY: -7.9109	ZZ: -11.5526
	XY: -2.4084	XZ: 0.0000	YZ: -0.0000
HCOOH			

5 Simulation von Molekülbewegungen

Nichtstatische makroskopische Eigenschaften können nicht durch die Eigenschaften der Moleküle allein beschrieben bzw. berechnet werden. Makroskopische Eigenschaften sind in jedem Fall Mittelwerte der zu betrachtenden Eigenschaft, die aus der Berechnung eines repräsentativen statistischen Ensembles gewonnen wurden. Die Molekülbewegungen bei einer gegebenen Temperatur liefern wesentliche Beiträge zur Ausprägung einer makroskopischen Eigenschaft.

Die Simulation der Bewegung von Molekülen erfordert die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Die hierfür notwendigen Berechnungsmethoden werden in kommerziellen Programmen angeboten. Allerdings ist der Rechenaufwand für eine ausreichende Anzahl von Molekülen sehr groß, sodass für mehr als 10 Atome (auf mehrere Moleküle verteilt) nur Näherungsverfahren in Frage kommen. Rein quantenmechanische Berechnungen sind aber möglich für die Simulation von Reaktionen, bei denen zwei oder mehr Partnermoleküle aufeinander treffen.

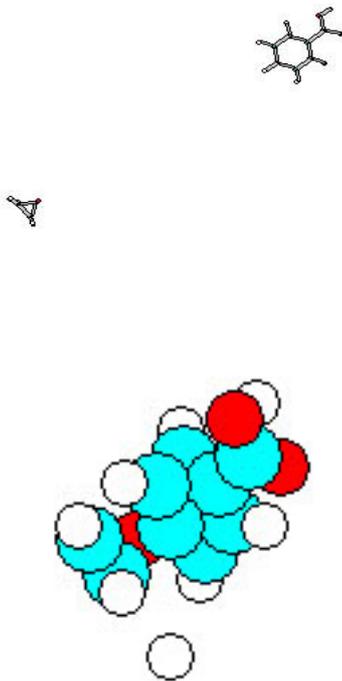
Ist die Berechnung einer makroskopischen Eigenschaft aus einem statistischen Ensemble erforderlich, so kommt als Näherungsmethode nur die Anwendung von Modellen der Molekülmechanik in Frage. Bei dieser Näherung werden die Atome als Kugeln angenommen, die in Molekülen durch Federn zusammengebunden sind. Relativ einfache analytischen Funktionen werden zur Beschreibung der potentiellen Energie der einzelnen Molekülbindungen sowie der elektrostatischen Potentiale herangezogen. Die Bewegung der Atome wird durch Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen aus einem gegebenen Ausgangszustand berechnet. Den Atomen werden in Abhängigkeit von der gewählten Simulationstemperatur Geschwindigkeiten zugeordnet.

Eine Rechtfertigung der Anwendung der Modelle aus der Molekülmechanik kann in dem Umstand gesehen werden, dass für viele makroskopische Eigenschaften die

Bewegungen der Atomkerne von Bedeutung ist, während die Bewegung der zugehörigen Elektronen unabhängig von den Kernen nicht die wesentliche Rolle spielt.

- Untersuchung der Bewegung mehrerer Moleküle

In den nachstehenden Bildern ist die Reaktion von Ethylenoxid mit Benzoessäure dargestellt.



Ausgangsstellung: Das Ethylenoxid-Molekül und das Molekül der Benzoessäure sind getrennt. Im Simulationsprogramm wird das Ethylenoxid - Molekül als beweglich definiert. Seine Bewegungsrichtung ist auf die Mitte des Benzoessäure-Moleküls gerichtet. Die Geschwindigkeit der Bewegung kann im Programm frei gewählt werden.

Zwischenstadium: Bei einer hinreichend hohen Geschwindigkeit des Ethylenoxid-Moleküls (bei zu kleinen Geschwindigkeiten finden nur elastische Stöße statt) wird von dem Ring der Benzoessäure ein Proton abgespalten und das Sauerstoffatom des Ethylenoxids lagert sich an seiner Stelle am Ring der Benzoessäure an.

Im Endstadium bleibt das Ethylenoxidmolekül fest mit der Benzoessäure verbunden - dies kann als ein Hinweis auf eine neu entstandene Bindung gewertet werden.

Für die Berechnung einer Reaktionskonstanten kann weiterhin eine Mittelung über unterschiedliche Bewegungsrichtungen und – geschwindigkeiten, die einer bestimmten Temperatur entsprechen, erfolgen.

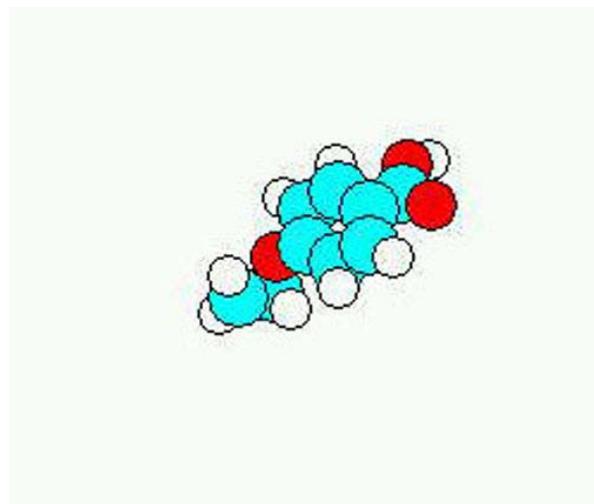
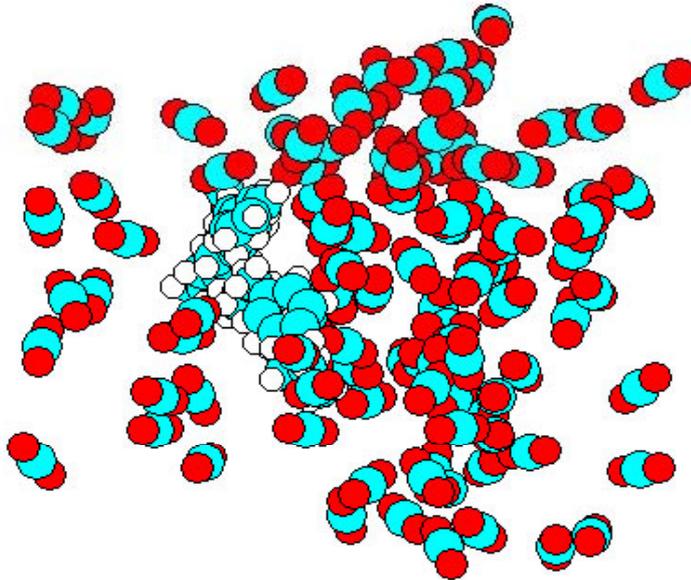


Abbildung 18: Reaktion Ethylenoxid und Benzoessäure

- Zur Untersuchung von Bewegungen in Gasen und Flüssigkeiten



Abbildung

19: Modelltensid und CO₂ - Moleküle in einem Testvolumen

Gase und Flüssigkeiten werden vorzugsweise so modelliert, dass ein repräsentatives Volumen abgebildet wird. Ein derartiges Volumen kann ein Würfel sein, aber auch ein Oktaeder oder ein Dodekaeder u.a.m. Die genaue Wahl hängt von den zu bestimmenden „periodischen Randbedingungen“ ab, die berücksichtigen, dass Moleküle aus dem repräsentativen Volumen austreten und andere aus der Umgebung eintreten können. Die Zahl der Moleküle in dem repräsentativen Volumen ist von der gewählten Dichte von Gas oder Flüssigkeit abhängig. Sie kann über die Beziehung

$$\text{Anzahl der Moleküle pro Testvolumen} = \frac{\text{Dichte [g/cm}^3\text{]} * \text{Volumen [cm}^3\text{]} * \text{Loschmidt'sche Zahl [1/mol]}}{\text{Molekulargewicht [g/mol]}}$$

ermittelt werden.

In dem vorstehenden Bild sind 2 Modell-Tensidmoleküle und eine Anzahl von CO₂-Molekülen dargestellt. Im Rahmen einer Simulation kann nun die Bewegung der Moleküle sichtbar gemacht werden. Hierbei ist insbesondere von Interesse, wie sich die Tensidmoleküle in dem gegebenen Volumen verteilen und wie viel CO₂-Moleküle

sich in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft der Tensidmoleküle befinden. Durch Aufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten kann die zeitliche Entwicklung deutlich gemacht werden.

Die Modelltenside haben dabei die nebenstehende Gestalt.

Aus der vorherigen Abbildung kann man entnehmen, dass die Modelltenside in der gewählten CO₂-Umgebung sich vorzugsweise gegeneinander annähern und sich nicht gleichmäßig im Raum verteilen

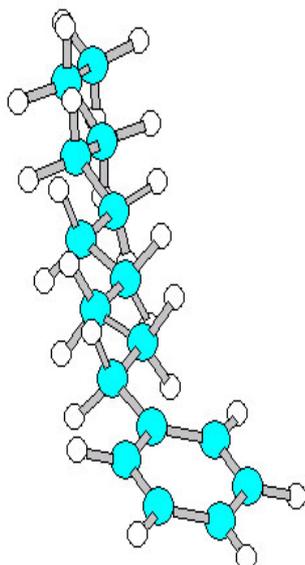


Abbildung 20: Modelltensid

- Ermittlung thermodynamischer Größen aus den Daten der Bewegung von vielen Molekülen

Aus den Daten der Bewegungen vieler Moleküle können nach der Theorie der statistischen Thermodynamik makroskopische Eigenschaften berechnet werden. Voraussetzung ist allerdings, dass das Wechselwirkungspotential zwischen den Molekülen relativ genau beschrieben werden kann. In der Praxis kommt für Simulationen von Flüssigkeiten nur das Verfahren der Molekülmechanik in Frage. Die quantenmechanischen Verfahren sind wegen ihres enormen Rechenaufwands derzeit nur auf Großrechnern anzuwenden.

Bei dem Verfahren der Molekülmechanik erfolgt die Berechnung thermodynamischer Größen in vier Schritten:

Zunächst ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen in Abhängigkeit von der Entfernung der Moleküle bestimmt. Eigentlich muss hier die Potentialfläche berechnet werden, d. h. es müssen auch für die unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle die entsprechenden Energien berücksichtigt werden. Derartige Berechnungen müssen mit der höchstmöglichen Genauigkeit durchgeführt werden, da sonst der geringe Betrag der Wechselwirkungsenergie nicht identifiziert werden kann.

Nachstehend sind die Ergebnisse von Rechnungen zu einem sogenannten Paarpotential, d. h. dem Potential zwischen zwei Molekülen für CO_2 dargestellt. Als Raumkoordinate wurde der Abstand der Kohlenstoffatome von zwei CO_2 -Molekülen gewählt. Unterschiedliche Orientierungen der Moleküle zueinander wurden nicht berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Rechnung zeigt die nachstehende Abbildung.

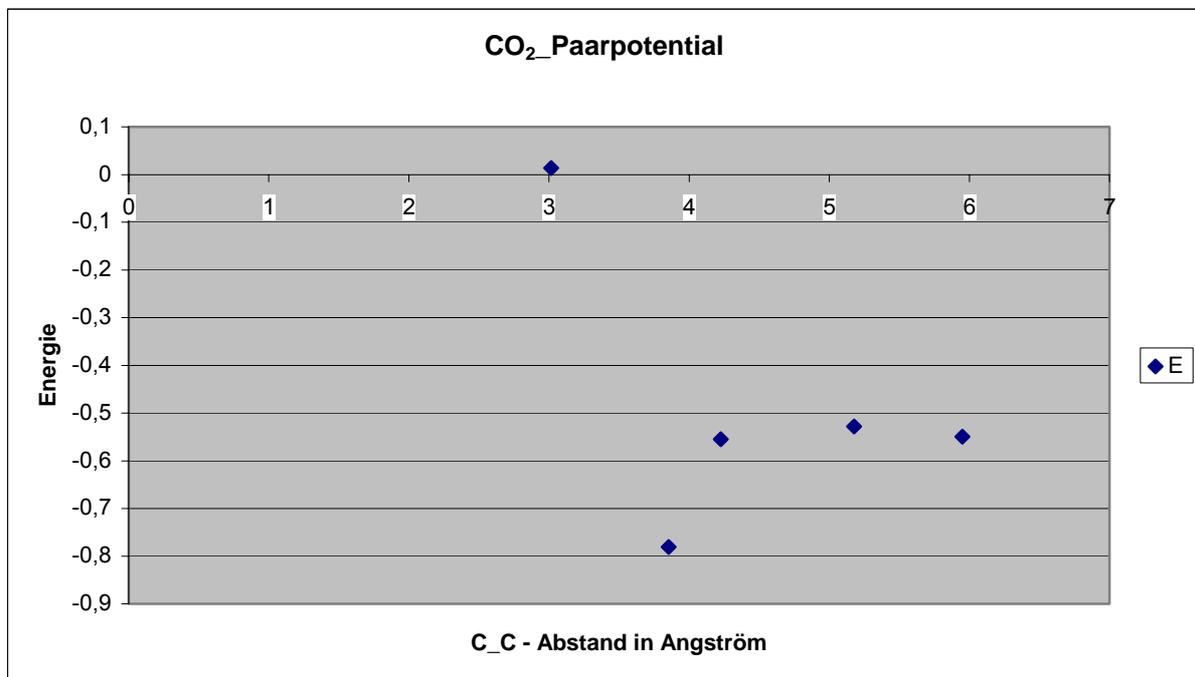


Abbildung 21: Potentialkurve des C-C – Abstandes bei CO_2 -Molekülen. Man kann dieser Grafik entnehmen, dass eine Potentialminimum für zwei CO_2 -Moleküle in einem gegenseitigen Abstand von ca. 3,5 Angström zu erwarten ist. Der Literaturwert beträgt 3,614 Angström (G. Steinebrunner, A.J. Dyson, B. Kirchner, HP. Huber, JCP, Vol 109, Nr. 8, S. 3153-3160, 1998).

Aufstellung einer analytischen Potentialfunktion bzw. Potential- (hyper) Fläche

In einem zweiten Schritt muss für dieses punktweise gewonnene Potential eine analytische Funktion aufgestellt werden. Eine derartige Funktion wird in den Programmen für die nachherige Simulation benötigt. Bei kommerziellen Programmen werden Funktionen angeboten, deren Parameter den berechneten Punktdaten angepasst werden müssen. Der Aufwand für diese Potentialgleichungen kann erheblich sein, wenn auch die unterschiedlichen Orientierungen der Moleküle zueinander berücksichtigt werden müssen. Man hat es dann mit einer mehrdimensionalen Potentialfläche zu tun.

6 Durchführung der Simulation

Grundsätzlich muss man zwei Arten von Simulationsrechnungen unterscheiden:

Moleküldynamik und Monte Carlo Methoden. Beide unterscheiden sich weitgehend im Vorgehen, liefern aber zum Teil ähnliche Ergebnisse.

Beim Verfahren *der Moleküldynamik* werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen für die einzelnen Atome integriert. Die an die Atome angreifenden Kräfte resultieren aus den Bindungen der Atome, Drehungen und Schwingungen von Molekülteilen, den Ladungen, von van der Waals Kräften und anderen Kräften, die von System zu System sehr unterschiedlich sein können. Diese Kräfte bewirken eine Beschleunigung (Verzögerung) der Atome. Daraus resultieren Orts- und Geschwindigkeitsveränderungen. In den Rechenprogrammen zur Molekülmechanik werden diese Orts- und Geschwindigkeitsveränderungen gemäß voreingestellten, aber frei wählbaren Schrittweiten (Zeitintervallen) ermittelt. Als Schrittweiten werden in der Regel diejenigen Zeitintervalle gewählt, die noch eine Abbildung der Bewegung der leichtesten Atome (der Wasserstoffatome) ermöglichen. Für die Schwingungsbewegungen der Wasserstoffatome liegen diese Intervalle im Femtosekundenbereich (10^{-15} sec).

Eine Simulationsrechnung der Molekülmechanik liefert als Ergebnis die Werte der Koordinaten jedes Atoms in den Abständen der voreingestellten Schrittweite bei der Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen (im Fall der Molekülmechanik) oder der zeitabhängigen Schrödingergleichung (bei den semiempirischen oder ab initio – Methoden). Dabei sind die quantenmechanischen Verfahren nur auf sehr leistungsfähigen Rechnern realisierbar. Aus den Koordinatenangaben lassen sich demnach die Bahnen jedes einzelnen Atoms (und damit auch der Moleküle) in Abhängigkeit von der Zeit bestimmen. Andere physikalische Eigenschaften lassen sich aus diesen Orts- und Geschwindigkeitsangaben berechnen. So ergibt sich zum Beispiel die Gesamtenergie durch Mittelwertbildung

Bei den *Monte Carlo-Verfahren* werden nach bestimmten Kriterien neue Zustände (d.i. geometrische Positionen und Geschwindigkeiten) mit Hilfe von Zufallszahlen erzeugt. Die Kriterien müssen dabei gewährleisten, dass die Wahrscheinlichkeit des Auftretens dieser neuen Konfiguration ihrem Boltzmann-Faktor $\exp(-V(r)/k_B T)$ entspricht. Dabei bedeutet $V(r)$ die n-dimensionale Potentialfunktion. Dieses Konstruktionsverfahren gewährleistet, dass Konfigurationen, die einer geringeren Energie entsprechen, mit einer höheren Wahrscheinlichkeit erzeugt werden als Konfigurationen mit einer höheren Energie. Die gewünschte makroskopische Eigenschaft kann dann aus einer Mittelwertbildung über diese Eigenschaften bei geeigneten Konfigurationen bestimmt werden.

Die Unterschiede zwischen beiden Methoden können kurz folgendermaßen zusammengefasst werden:

Die Moleküldynamik-Methode liefert Information über zeitliche Entwicklung des Systems und damit auch über die zeitliche Entwicklung interessierender makroskopischer Größen

Monte Carlo-Methoden liefern Informationen über zeitunabhängige (d.h. über die Zeit gemittelte) Größen – wie z. B. die potentielle Energie des Systems. Größen, für deren Berechnung die zeitliche Entwicklung des Systems benötigt wird, sind mit dieser Methode nicht berechenbar (wie z. B. Diffusion, Viskosität).

- Sammlung von Daten, Auswertung der Daten am Beispiel der Molekülmechanik-Methode,

Die praktische Durchführung einer Simulation erfolgt in vier Schritten:

Im ersten Schritt wird eine Ausgangskonfiguration erstellt. Dies bedeutet die Anweisung von räumliche Positionen für jedes zu betrachtende Atom. Praktisch geschieht dies mit Hilfe der schon früher erwähnten Editoren für Moleküldarstellungen. (Hierbei ist u. a. darauf zu achten, dass Atome als nicht zu nahe beieinander konfiguriert werden, da sonst große Abstoßungskräfte simuliert werden, die eine Instabilität des gesamten Systems während des Rechenvorgangs bewirken können).

Im zweiten Schritt wird die Erreichung eines angestrebten Gleichgewichtszustandes simuliert. Dies kann z. B. bedeuten, dass die Entwicklung eines Systems bei tiefer Temperatur zu einer angestrebten Gleichgewichtstemperatur verfolgt werden soll. In diesem Fall würde durch stufenweises Anpassen der Geschwindigkeiten der Atome die Temperatur erreicht werden.

In der dritten Phase nach Erreichen der Gleichgewichtskonfiguration (der eigentlichen produktiven Phase der Simulation) können Informationen vom System abgerufen werden, die eine Berechnung der gewünschten makroskopischen Eigenschaften erlauben.

In der vierten Phase - der Berechnungsphase - werden die abgerufenen Informationen ausgewertet.

Die abrufbaren Informationen unterscheiden sich bei den einzelnen angebotenen Programmpaketen. In praktisch allen Fällen sind jedoch die Werte der Koordinaten der einzelnen Atome zu den einzelnen Zeitpunkten (entsprechend der Schrittweiten des Integrationsalgorithmus) verfügbar.

Bei den modernen Programmen werden die Informationsabrufe mit Hilfe der interprozessualen Kommunikation bei laufenden Rechnerprozessen realisiert. Dies bedeutet, dass während einer Simulation an das ausführende Programm ein Befehl abgesetzt werden kann, der die Abspeicherung von Koordinatendaten bewirkt. Der Zeitpunkt, wann mit Sammlung der Daten begonnen werden soll, bleibt dem Benutzer überlassen.

Soll die Erreichung des Gleichgewichts verfolgt werden, wird man die Datensammlung in der zweiten Phase beginnen. Sollen dagegen Gleichgewichtseigenschaften ermittelt werden, so wird man dies erst in der dritten Phase unternehmen.

Im Endergebnis erhält man so eine Liste mit Daten über die Atompositionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Beispiel:

{coordinates(1, 1) = 6.985291, 2.854406, 2.4806 coordinates(2, 1) = 5.940553, 3.355338, 2.4993 coordinates(3, 1) = 4.953333, 3.941125, 2.387012 coordinates(1, 2) = -3.093737, -2.04946, -1.172728 coordinates(2, 2) = -3.657445, -3.051504, -1.259625 coordinates(3, 2) = -4.240241, -4.042168, -1.358667 coordinates(1, 3) = -2.155128, 1.339716, 1.557304 coordinates(2, 3) = -1.458567, 1.695693, 2.442902 coordinates(3, 3) = -0.7061452, 2.004608, 3.290671 coordinates(1, 4) = -3.692872, -8.675207, 6.289231 coordinates(2, 4) = -2.909639, -8.175011, 5.60679 coordinates(3, 4) = -2.065304, -7.694277, 4.929492 coordinates(1, 5) = 3.052733, 9.315301, 5.543786 coordinates(2, 5) = 2.661007, 8.680407, 4.633828 coordinates(3, 5) = 2.221732, 8.062574, 3.694693 coordinates(1, 6) = 7.064046, -0.2174552, -3.398964 coordinates(2, 6) = 7.723196, -0.3922499, -2.461455 coordinates(3, 6) = 8.465687, -0.5849512, -1.541849 coordinates(1, 7) = 9.138889, -3.476698, -4.749631 coordinates(2, 7) = 9.244665, -4.167239, -3.843886 coordinates(3, 7) = 9.306189, -4.786003, -2.881443 coordinates(1, 8) = -1.795579, -7.903934, 9.588962 coordinates(2, 8) = -1.380906, -8.608629, 8.752038 coordinates(3, 8) = -0.9522433, -9.301977, 7.927075 coordinates(1, 9) = -2.840744, -8.77918, -4.25998 coordinates(2, 9) = -2.569389, -7.647947, -4.029704 coordinates(3, 9) = -2.173031, -6.584862, -3.739546

In den Koordinatenangaben sind sowohl die Molekülnummer wie auch die Atomnummer enthalten.

Derartige Koordinatenlisten sind für sich genommen wenig aussagekräftig. Sie bedürfen in der Regel noch einer Aufbereitung. Die hierfür notwendigen Auswertungsprogramme müssen in der Regel von den Benutzern selbst entworfen werden. Auf der anderen Seite ist hierdurch auch eine gewisse Flexibilität in der Auswertung gewährleistet, da diese Auswertungsprogramme den spezifischen Interessen des Benutzers angepasst werden können.

Im Folgenden soll am Beispiel eines Auswertungsprogramms zur Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion wird das Vorgehen zur Herstellung derartiger Programme erläutert werden.

Die radiale Verteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Atom (bzw. Molekül) in einem bestimmten Abstand r von einem anderen Atom (bzw. Molekül) zu finden verglichen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit für ein ideales Gas. Für den letzteren Fall ist die radiale Verteilungsfunktion proportional dem Inhalt einer Kugelschale im Abstand r von dem Test-Atom und der Dicke dr . Sie ist damit eine stetig zunehmende Funktion des Abstandes r . Für die zu untersuchenden Fälle muss diese Wahrscheinlichkeit aus den Koordinatendaten bestimmt werden.

Bei Festkörpern besteht die radiale Verteilungsfunktion aus einer Folge von scharfen Maxima (an den Stellen, wo sich Atome befinden). Bei Flüssigkeiten werden auch noch Maxima entsprechend einer Nahordnung beobachtet. Mit zunehmendem Abstand r nähert sich die Verteilungsfunktion aber derjenigen des idealen Gases an.

Die einzelnen Schritte des Auswertungsprogramms für die Ermittlung der radialen Verteilungsfunktion von Kohlendioxid können in der nachstehenden Reihenfolge durchgeführt werden:

1. Einlesen der Koordinatensätze
2. Abspeichern der Koordinaten (an dieser Stelle kann eine Auswahl aus den Koordinaten vorgenommen werden; im Fall einer Simulation von Kohlendioxid in einem repräsentativen Volumen kann man sich auf die Koordinaten der Kohlenstoffatome beschränken) in geeigneten Matrizen jeweils für die drei Raumkoordinaten
3. Berechnung der Abstände der Atome (Moleküle) voneinander
4. Identifikation der Anzahl der Atome, die einen bestimmten Abstand voneinander haben; Zuweisung dieser Zahl zu der Abstandskordinate
5. Ordnen der Listen der Anzahlen der Atome (Moleküle) pro Abstandintervall nach steigenden Abständen
6. Normierung der Atom-Anzahlen durch Vergleich mit den Zahlen für die Verteilungsfunktion des idealen Gases
7. Ausgabe der Funktion in einem grafischen Anzeigeprogramm

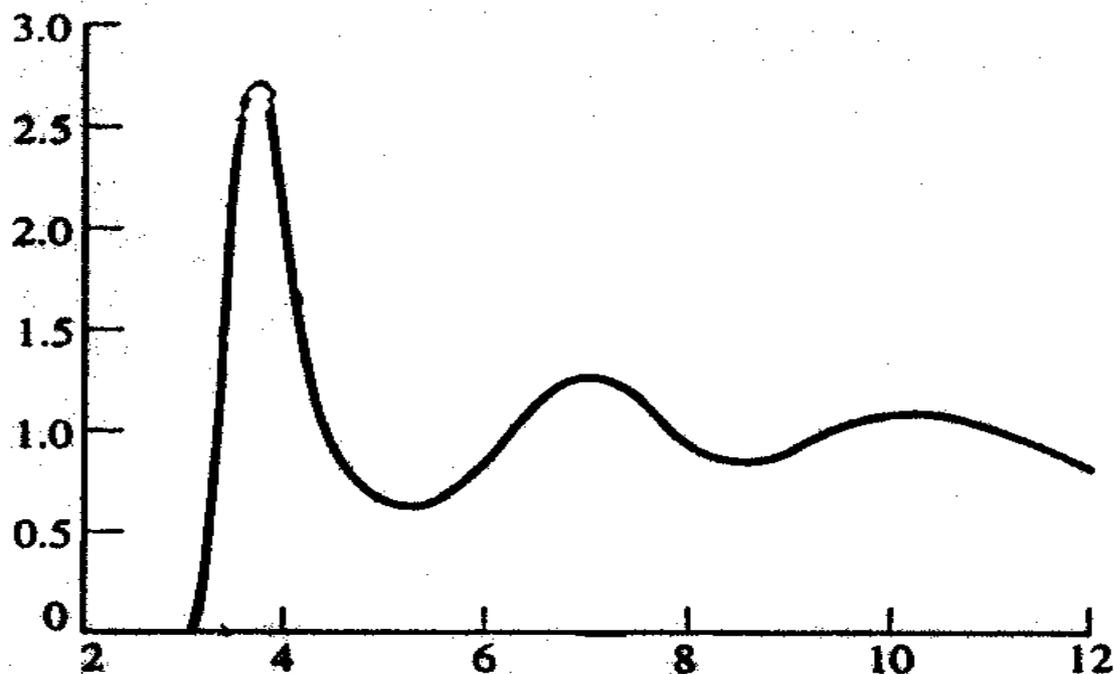


Abbildung 22: Radiale Verteilungsfunktion des C-C Abstandes

Das qualitative Aussehen einer so berechneten radialen Verteilungsfunktion zeigt die vorstehende Abbildung.

Man entnimmt aus dieser Grafik, dass in unmittelbarer Nähe von einem Molekül die Wahrscheinlichkeit, ein zweites zu finden, gleich Null ist. In etwas größerer Entfernung – hier bei dem Abszissenpunkt 4 – ist dagegen die Wahrscheinlichkeit groß, ebenso beiden Abszissenpunkten 7 und 10. Dies Verhalten der Verteilungsfunktion deutet darauf hin, dass bis zu den Punkten 7 und 10 noch von einer geringen Nahordnung der betrachteten Flüssigkeit gesprochen werden kann.

7 Anwendungen zum Design von CO₂ - Tensiden

7.1 Bisheriger Kenntnisstand über Tenside, die eingesetzt werden können

Für den Einsatz als Micellenbildner in CO₂ kommen nur nichtionische Tenside in Betracht (s. 1. Zwischenbericht zum Teilvorhaben 1, Verbundprojekt 2000). Andere Tensidsysteme weisen eine zu geringe Löslichkeit auf – dies legen jedenfalls die bekannt gewordenen Löslichkeitsdaten für die unterschiedlichsten Tenside nahe (Blasberg, 1998). Die gut löslichen Fluortenside kommen wegen ihrer geringen biologischen Abbaubarkeit und der hohen Kosten für ihre Herstellung nicht in Frage (Verbundprojekt, 2001). Erfolgreich waren Versuche mit Poly (dimethylsiloxanen) (da Rocha, 1999, Psathas, 2000). Für Tenside, deren hydrophober Teil aus reinen Kohlenwasserstoffen besteht, sind nur wenige erfolgreiche Versuche bekannt geworden.

Mit abnehmender Löslichkeit konnte als CO₂-lösliche Tenside die Reihe Dodecyloxethpropylat, Tridecyloxethylat und Nonylphenoloxethylat aus einer Anzahl von kommerziell vertriebenen Tensiden identifiziert werden (Blasberg, 1998). Dabei wird die Abnahme der Löslichkeit auf das Ersetzen von weniger polaren Oxypropylatgruppen durch Oxethylatgruppen sowie von längeren Alkylketten durch kürzere und Phe-

nylreste zurückgeführt. In der gleichen Arbeit konnten plausible Korrelationsrelationen zwischen Löslichkeit, Dichte und Temperatur von CO₂ bestimmt werden.

Johnston et al. (Johnston, 2001) berichten über ein Dreiblock Copolymer KW-Tensid, poly(propylene oxide-b-ethylene oxide-b-propylene oxide) mit dem Handelsnamen Pluronic 17R4. Mit diesem Tensid konnten Wasser/CO₂-Emulsionen stabilisiert werden. Dies berichten auch da Rocha et al., die den poly(propylenoxid)-Block als CO₂-phil einstufen, den poly(ethylenoxid)-Block dagegen als CO₂-phob (da Rocha, 1999). Sie finden auch, dass das Polymer PO₁₅EO₁₀PO₁₅ sich besser in CO₂ löst als PO₁₅EO₂₆PO₁₅ (PO-propylenoxid, EO = ethylenoxid) und führen dies auf den geringeren Gehalt von EO in der ersten Verbindung zurück.

Versuche mit AOT-TMH (sodium bis(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)sulfosuccinate) verliefen ebenfalls erfolgreich. Bei diesem Tensid wurden dem sonst häufig genutzten Tensid AOT (bis(2-ethyl-1-hexyl)sulfosuccinate) drei Methylgruppen hinzugefügt, was die Löslichkeit von AOT in CO₂ überhaupt erst ermöglichte⁵. Derart lösliche AOT-Derivate bilden auch Micellen, während für unsubstituiertes AOT dies nicht nachgewiesen werden konnte (Eastoe, 2001).

Liu et. al. (Liu, 2001) haben mit Dynol-604, einem nichtionischen Tensid, Untersuchungen zur Löslichkeit in sc-CO₂ und zum Micellenbildungsvermögen durchgeführt. Die Löslichkeit kann bis zu 5 % betragen. Eine Wasserphase in den Micellen konnte durch die Lösung von Methylorange, das weder in CO₂ noch in Dynol löslich ist, nachgewiesen werden (Auftreten charakteristischer Absorptionsbanden).

Sarbu, Styranec und Beckmann (Sarbu, 2000) berichten über einen Designansatz, der von spezifischen Eigenschaften der Bauelemente für die gewünschten Tenside ausgeht. Der CO₂-phile Teil soll nach ihren Überlegungen aus einer hochbeweglichen Kette aus Co-polymeren bestehen, um so die Mischungsentropie möglichst hoch werden zu lassen und somit die Wahrscheinlichkeit der Löslichkeit in CO₂ zu erhöhen. Außerdem sollte die Kohäsionsenergiedichte (Wechselwirkungsenergie zwischen den CO₂-philen Tensid-Teilen) möglichst gering sein, um so die Wahrscheinlichkeit für eine größere Löslichkeit zu erhöhen. Maßgeblich ist weiterhin der Einbau einer speziellen Gruppe, von der eine besondere Wechselwirkung mit CO₂ bekannt ist. Hierfür konnte die Carbonyl-Gruppe identifiziert werden. Allerdings muss das Verhältnis der Anzahlen der einzelnen Bauelemente ausgewogen sein, um zu verhindern, dass weder die Kohäsionsenergie zu groß wird noch die Beweglichkeit zu stark abnimmt.

8 Ergebnisse der bisherigen Anstrengungen zur Gewinnung von CO₂-löslichen Tensiden

Aus den bisherigen Versuchen zur Herstellung der gewünschten Tenside kann man folgende Schlüsse ziehen:

- a) Aufgrund der geringen Polarität und auch Polarisierbarkeit von CO₂ kommen nur nichtionische Tenside in Frage
- b) Sowohl Enthalpie- wie auch Entropieanteile der Wechselwirkung von Tensiden und CO₂ als Lösungsmittel bestimmen die Löslichkeit der Tenside.

- c) Der CO₂-phile Teil des Tensidmoleküls sollte flexibel (für eine möglichst große Mischungsentropie) sein und Gruppen enthalten, die mit CO₂ spezifische Wechselwirkungen eingehen können (z.B. Carbonyl-Gruppe)
- d) Zu große Wechselwirkungen der Tensidmoleküle untereinander verringern deren Löslichkeit
- e) Die Art der Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen bestimmt den Temperaturverlauf von deren Löslichkeit in CO₂. Elektrostatische Wechselwirkungen (Dipol- und Quadrupol – Wechselwirkungen) sind der inversen Temperatur proportional. Sie sind daher bei tieferen Temperaturen besonders wirksam und stellen die Ursache für ein Auskristallisieren der Tenside bei tiefen Temperaturen dar.
- f) Fluorierungen von Alkylketten erhöhen die Löslichkeit von Tensiden mit diesen Ketten. Allerdings darf diese Fluorierung nicht zu vollständig sein. Ein Rest an Polarität der Ketten ist für eine Wechselwirkung mit CO₂ erforderlich.
- g) Für die Beurteilung der Löslichkeit sind mindestens Kenntnisse zu drei Wechselwirkungen erforderlich

Solute-solute (Tensidmolekül – oder Teile davon zu Tensidmolekül)

Solute solvent (Tensidmolekül – CO₂)

Solvent-solvent (CO₂ Molekül – CO₂ Molekül)

9 Möglichkeiten der Untersuchung mit „Molecular modelling“

9.1 Wechselwirkung von Tensidmolekülen mit CO₂-Molekülen

Grundsätzlich können die Enthalpieanteile der Löslichkeit über Energieberechnungen bestimmt werden. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass die Ausbildung einer Solvathülle um die Tensidmoleküle mit einer Erniedrigung der Gesamtenergie (Summe aus Abstoßungsenergie der Atomkerne und Energie der Elektronen) verbunden ist. Diese Energieerniedrigung sollte sich aus Beiträgen der einzelnen CO₂-Moleküle in der Solvathülle zusammensetzen. Mit diesem Konzept kann man zwei Fragen untersuchen:

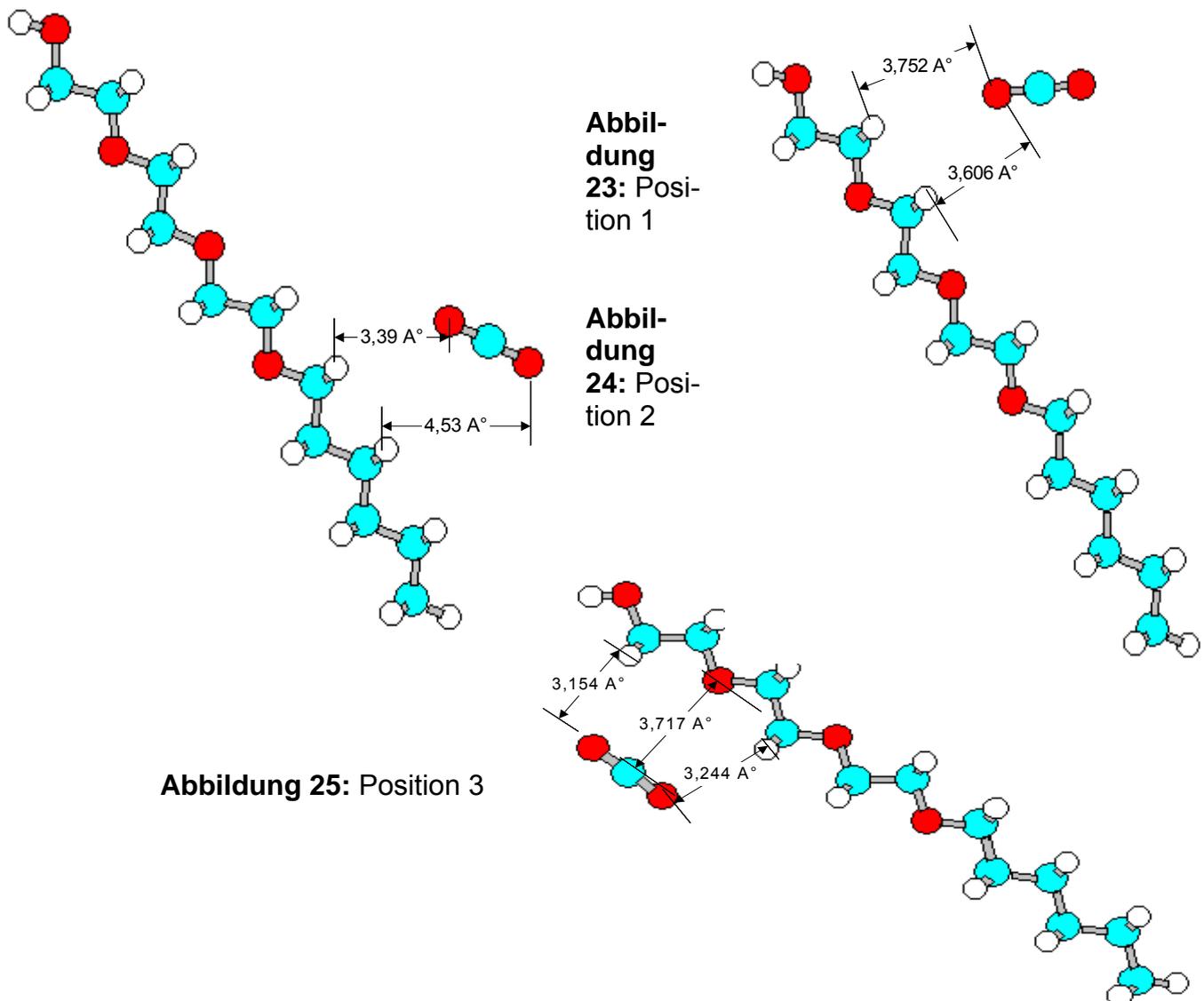
- a) An welchen Stellen des Tensidmoleküls lagern sich vorzugsweise die CO₂-Moleküle an?
- b) Wie hoch ist die Energiedifferenz pro Molekül? Diese Energiedifferenz ist zu vergleichen mit der Wechselwirkungsenergie von zwei CO₂-Molekülen.

Zu a)

Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Wechselwirkungsenergie von CO₂ mit Alkylketten und aromatischen Verbindungen sehr gering ist. Damit sind exakte Werte nur mit einem hohen Aufwand an Rechengenauigkeit bei Anwendung der differenziertesten Theorie zu erwarten. Derzeit erlaubt die zur Verfügung stehende Computer Hard- und Software nicht die Anwendung derartig differenzierter Modelle. Aber auch Modelle mit geringerer Genauigkeit erlauben zumindest qualitative Aussagen.

Üblicherweise werden quantenmechanische Modell in einer semi-empirischen Näherung benutzt, wenn Moleküle mit mehr als 10 Atomen berechnet werden sollen. (Exaktere ab initio-Verfahren benötigen eine enorme Rechenzeit – sie kann bis zu mehreren Tagen bei den hier zu betrachtenden Tensidmolekülen betragen) Dieses Verfahren wird auch hier verwendet. Um nun herauszufinden, an welchen Stellen des zu betrachtenden Tensidmoleküls sich CO₂-Moleküle bevorzugt anlagern, wurden die Gesamtenergien von Tensidmolekül und einem CO₂-Molekül für unterschiedliche Positionen des CO₂-Moleküls bestimmt.

Ergebnisse sind in den Abbildungen 23 - 27 dargestellt.



Zu b)

Die zugehörigen Zahlenwerte für die Energien - berechnet mit der semiempirischen Methode PM3 - sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen

Tabelle 1: Gesamtenergie von Einzelmolekülen und Molekülkombinationen

Molekül, Näherung	Position	Energie [E]	Differenz [E]
CO ₂ PM3		-375,0919	
2 CO ₂ PM3		-750,6	
Triethylenglycol PM3		-3841,127	
Triethylenglycol PM3 und 1 CO ₂	weit entfernt	-4215,9708	
Triethylenglycol +1 CO ₂ _1 PM3	1	-4213,3877	-2,31450
Triethylenglycol +1 CO ₂ _1 PM3	2	-4213,8066	-2,41030
Triethylenglycol +1 CO ₂ _1 PM3	3	-4214,1934	-1,77739
Triethylenglycol +1 CO ₂ _1 PM3	4	-4213,5605	-2,41030

Diese Tabelle enthält berechnete Energiewerte, die im Rahmen einer semiempirischen Näherung (PM3) gewonnen wurden. Die Zahlenwerte sind als Anhaltspunkte zu werten, und können nur zum Vergleich der Unterschiede der Wechselwirkungen bei den einzelnen Positionen von CO₂-Molekülen relativ zum Tensidmolekül herangezogen werden. Genauere Werte lassen sich erst mit Hilfe der exakten quantenmechanischen Verfahren bestimmen.

Qualitativ lässt sich diesen Zahlen aber entnehmen, dass die Wechselwirkungen zwischen zwei CO₂ – Molekülen sowie zwischen einem CO₂ Molekül und einem Tensidmolekül äußerst gering sind.

Andererseits sind die Beträge der Wechselwirkungsenergie aber von der geometrischen Stellung von CO₂ – Molekül und Tensidmolekül abhängig. Nach diesen Rechnungen sind die Abstände von CO₂-Atomen zu Tensidmolekül - Atomen am geringsten, wenn das CO₂-Molekül sich in einer Stellung parallel zum Ethoxy-Teil des Tensidmoleküls befindet (Abb. 3). Der zugehörige Energiewert unterscheidet sich allerdings am geringsten von demjenigen Wert, der bestimmte wurde, wenn CO₂-Molekül und Tensidmolekül sehr weit voneinander entfernt sind. Eigentlich wäre hier das umgekehrte Ergebnis zu erwarten. Bei großer Annäherung des CO₂-Moleküls an das Tensidmolekül sollte die Gesamtenergie geringer sein, als die Energie für sehr weit voneinander entfernte Moleküle. Erste Rechnungen mit einem exakt quantenmechanischen Verfahren bestätigen diese Vermutung.

Qualitativ richtig werden allerdings die Energiewerte für die einzelnen Positionen von CO₂-Molekül und Tensidmolekül untereinander (Abb. 1-4) berechnet. Die Gesamtenergien für die Positionen 1,2 und 4 sind deutlich höher (weniger negativ) als für die Position 3. Hieraus kann man schließen, dass die CO₂-Moleküle größere Wechselwirkungen mit dem Ethoxy-Teil des Tensidmoleküls aufweisen als mit dem Alkylrest.

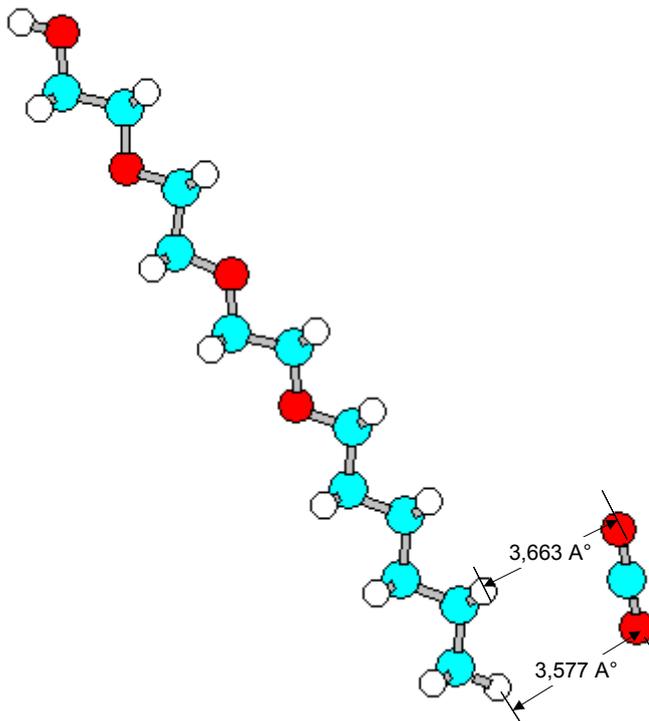


Abbildung 26: Position 4

9.2 Bestimmung des dynamischen Verhaltens von CO₂ - Molekülen

Die Lösemittel-Eigenschaften von CO₂ werden nur zum Teil durch die möglichen Wechselwirkungen mit den zu lösenden Substanzen bestimmt. Mindestens ebenso wichtig sind die dynamischen Gleichgewichte oder Konfigurationen, die sich als zeitliche Mittelwerte der CO₂-Molekülpositionen bestimmen lassen. Denn tatsächlich sind die Tensidmoleküle von einer Vielzahl von CO₂-Molekülen umgeben, deren Positionen durch die Temperaturbewegung sich dauernd ändern.

Zur Bestimmung der Mittelwerte dieser CO₂-Molekülpositionen wird im Rahmen des „molecular modelling“ ein kleines, für das Gesamtvolumen des Lösemittels aber repräsentatives Testvolumen betrachtet. Hier sind verschiedene geometrische Formen denkbar: Würfel, Oktaeder, Dodekaeder und andere. Üblicherweise wird eine Würfelgeometrie herangezogen.

Im Lauf einer Simulation der Molekülbewegungen kann es vorkommen, dass einzelne Moleküle dieses Testvolumen verlassen (ihre berechneten Positionen befinden sich außerhalb des Testvolumens). Durch technische Kunstgriffe im Berechnungsprogramm wird erreicht, dass nachdem ein Molekül das Testvolumen verlässt ein anderes in das Testvolumen eintritt (Spiegelung der Koordinaten). Im Ergebnis kann so die Zahl der Moleküle im Testvolumen konstant gehalten werden.

In den nachstehenden Abbildungen 5 und 6 sind zwei Simulationsergebnisse für 70 bzw. 500 Moleküle in einer würfelförmigen Box dargestellt.

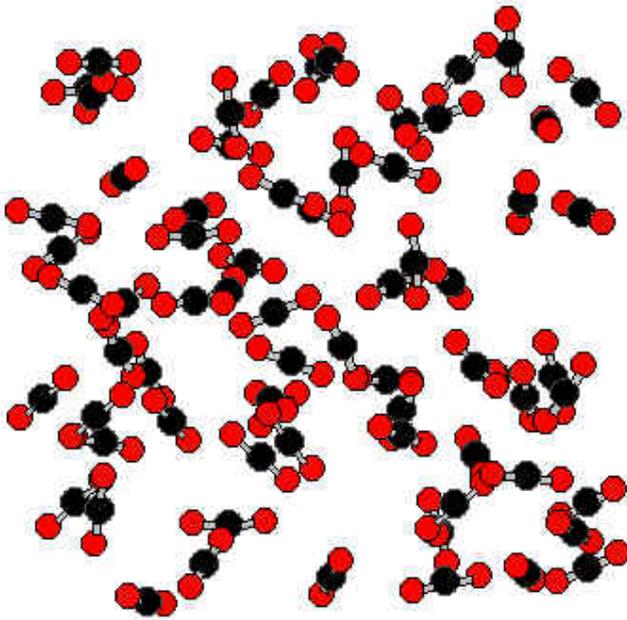


Abbildung 27: Konfiguration von 70 Molekülen in einem Testvolumen (Würfel)
(C- Atome schwarz, O-Atome rot)

Zunächst fällt auf, dass besondere Ordnungen zwischen den einzelnen Molekülen nicht erkennbar sind. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da erstens die Wechselwirkungen der CO₂-Moleküle untereinander sehr gering sind und zweitens die Temperaturbewegung (die Simulationen wurden bei T = 200 K durchgeführt) eine sichtbare Strukturbildung behindert. Allerdings bedeutet dies nicht, dass überhaupt keine Strukturen ausgebildet werden. Um dies letztlich entscheiden zu können, werden andere Untersuchungsmethoden benötigt. Im Prinzip laufen derartige differenziertere Methoden auf einen Vergleich mit Eigenschaften eines tatsächlich idealen Gases, wie es z. B. bei einigen Edelgasen angenommen werden kann, hinaus.

Bei diesen Gasen ist die Wechselwirkung der Moleküle oder Atome untereinander vernachlässigbar klein. Daraus folgt, dass die Dichte der Moleküle im gesamten Testvolumen überall gleich groß ist. Ein Beobachter auf einem CO₂-Molekül (Gedankenexperiment!) würde eine Zahl von Molekülen im Abstand r von seinem Standpunkt aus wahrnehmen, die mit zunehmendem Abstand monoton immer größer wird. Dies lässt sich durch eine kleine Rechnung veranschaulichen:

Die Zahl der Moleküle, die der gedachte Beobachter auf einem Molekül „sehen“ kann, ist gleich dem Volumen einer Kugelschale im Abstand r und der Dicke δr multipliziert mit der Dichte der Moleküle:

Anzahl der Moleküle im Abstand r = Dichte der Moleküle x Volumen der Kugelschale im Abstand r

$$Z = \rho \cdot 4 \cdot \rho \cdot [(r+\delta r)^3 - r^3]/3 \quad \rho = \rho \cdot 4 \cdot \rho \cdot r^2 \cdot \delta r$$

ρ = Dichte der Moleküle (Glieder mit höheren Potenzen von δr werden vernachlässigt!)

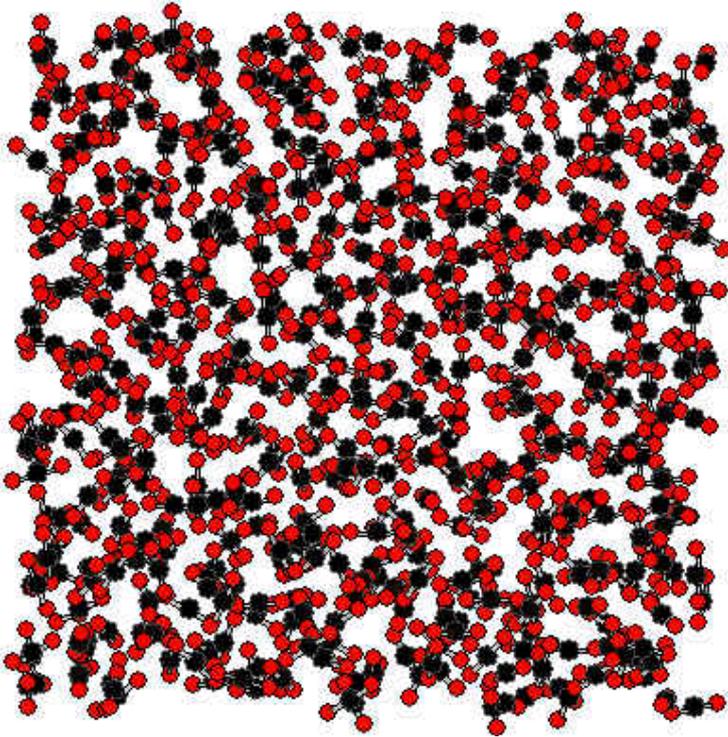


Abbildung 28: 500 Moleküle im Testvolumen (Würfel)

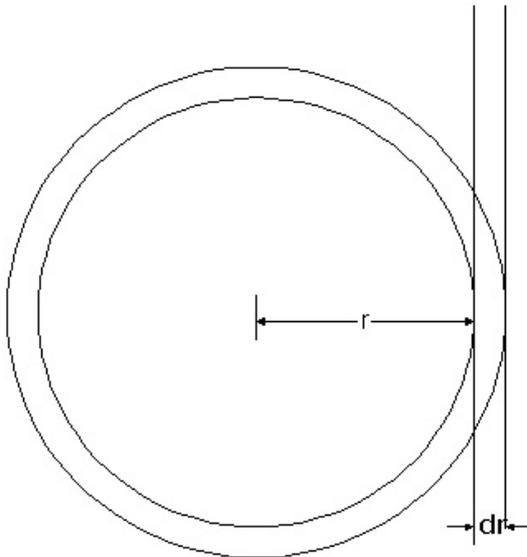


Abbildung 29: Berechnung von $Z(r)$.

Mit dieser „radialen Verteilungsfunktion“ für ideale Gase werden die Ergebnisse von Simulationsrechnungen verglichen.

Dies bedeutet zunächst, dass die geometrischen Koordinaten der Moleküle mit ihren einzelnen Atomen vom Simulationsprogramm ausgegeben werden müssen. Zweckmäßigerweise wird man dies mehrfach (zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Simulation) vornehmen, um eine Mittelung der Ergebnisse vornehmen zu können. Anschließend ist aus diesen Angaben die zugehörige Verteilungsfunktion zu konstruieren.

Dies geschieht im Prinzip dadurch, dass man die Abstände der einzelnen Moleküle voneinander berechnet (hier wurden die Abstände der Kohlenstoffatome voneinander als Molekülabstände aufgefasst!) und die berechneten Abstände geeignet klassifiziert (wie viel mal tritt ein bestimmter Abstand auf?). Man erhält schließlich eine neue Funktion $Z_1(r)$, die angibt, wie viel Moleküle den Abstand r voneinander haben.

Für die Darstellung von Simulationsergebnissen hat es sich als praktisch erwiesen, den Quotienten aus beiden Funktionen aufzuzeichnen, also

$$Z_v(r) = Z(r)/Z_1(r)$$

Ein Beispiel für eine derartige Auswertung einer Simulation von 190 CO_2 -Molekülen in einer Box von 30 Angström Kantenlänge und bei einer Temperatur von 200 °K zeigt die nachstehende Abbildung 30:

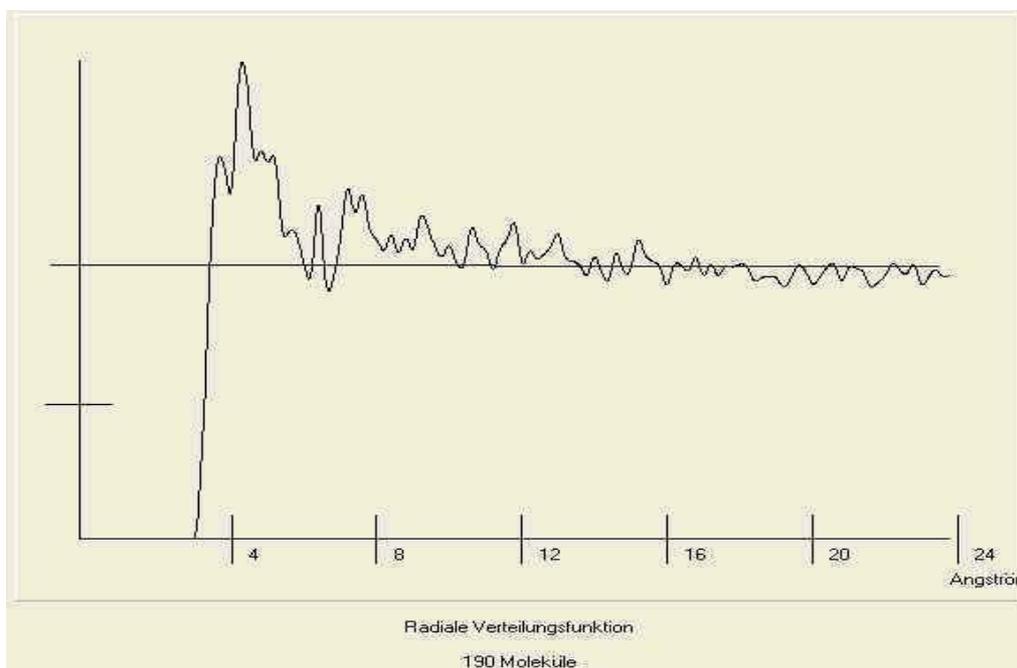


Abbildung 30: Simulation von 190 CO_2 -Molekülen

Auf der Ordinatenachse ist eine Markierung angebracht, die den Wert 1 kennzeichnet. Ohne weiteres kann man der Abbildung entnehmen, dass in größeren Entfernungen der Moleküle voneinander (oder um im Bild des gedachten Beobachters auf einem Molekül zu bleiben: in größerer Entfernung von dem Beobachter) nähert sich der Wert der berechneten Verteilungsfunktion dem Wert 1 an. Dies bedeutet, dass bei größeren Abständen der Moleküle voneinander (in diesem Beispiel bei mehr als 10 Angström) die Verteilung der CO_2 -Moleküle mit derjenigen des idealen Gases praktisch übereinstimmt. Im Nahbereich (bis ca. 8 Angström) ergeben sich aber signifikante Unterschiede. Zunächst sind bis ca. 3 Angström überhaupt keine CO_2 -Moleküle zu finden; dies bedeutet, dass die CO_2 -Moleküle sich bei derartig kleinen Abständen voneinander abstoßen. Bei ungefähr 4 Angström liegt der Wert für die Verteilungsfunktion deutlich über dem Wert 1 (dargestellt durch die parallel zur Abszisse durchgezogene Linie) und gibt damit an, dass in dieser Entfernung mehr CO_2 -Moleküle zu finden sind als es der Verteilung des idealen Gases entspricht. Dies kann als eine Anziehung der CO_2 -Moleküle untereinander gedeutet werden. Ein weiteres Maximum lässt sich bei ca. 8 Angström ausmachen, was wiederum auf eine

Anziehung in dieser größeren Entfernung zurück zu führen ist. (Nebenbemerkung: Bei vollkommenen geometrischen Ordnungen der Moleküle, wie sie z.B. im Festkörper – Kristall – anzutreffen sind, sind in der Verteilungsfunktion eine Reihe von Maxima in regelmäßiger Reihenfolge angeordnet).

9.3 Untersuchungsmöglichkeiten mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktion

Mit Hilfe dieser Verteilungsfunktion lassen sich nun relativ einfach Untersuchungen über die Zustände und Eigenschaften von Kohlendioxid und Tensiden durchführen. Dies wird am Beispiel der Abhängigkeit der CO₂-Struktur von der Dichte in den nachstehenden Darlegungen gezeigt.

Zur Simulation unterschiedlicher Dichten werden in das repräsentative Probevolumen unterschiedliche Anzahlen von Molekülen eingebracht. Tabelle 2 zeigt die Molekülzahlen für eine Würfel-Box von 30 Angström Kantenlänge, die verschiedenen Dichten entsprechen.

Druck in bar = 0,1 MPa	Dichte in mol/l	Zahl der Moleküle in der Box = Dichte [mol/l] x Boxvolumen x Avogadro'sche Zahl
67	5,99	97,4
70	16,077	261
80	17,134	279
90	17,764	289
100	18,232	296

Tabelle 2: Molekülzahlen und Dichte bei einer Würfelbox mit 30 Å Kantenlänge

Die Verteilungsfunktionen für unterschiedliche Molekülzahlen sind in den nachstehenden Abbildungen dargestellt.

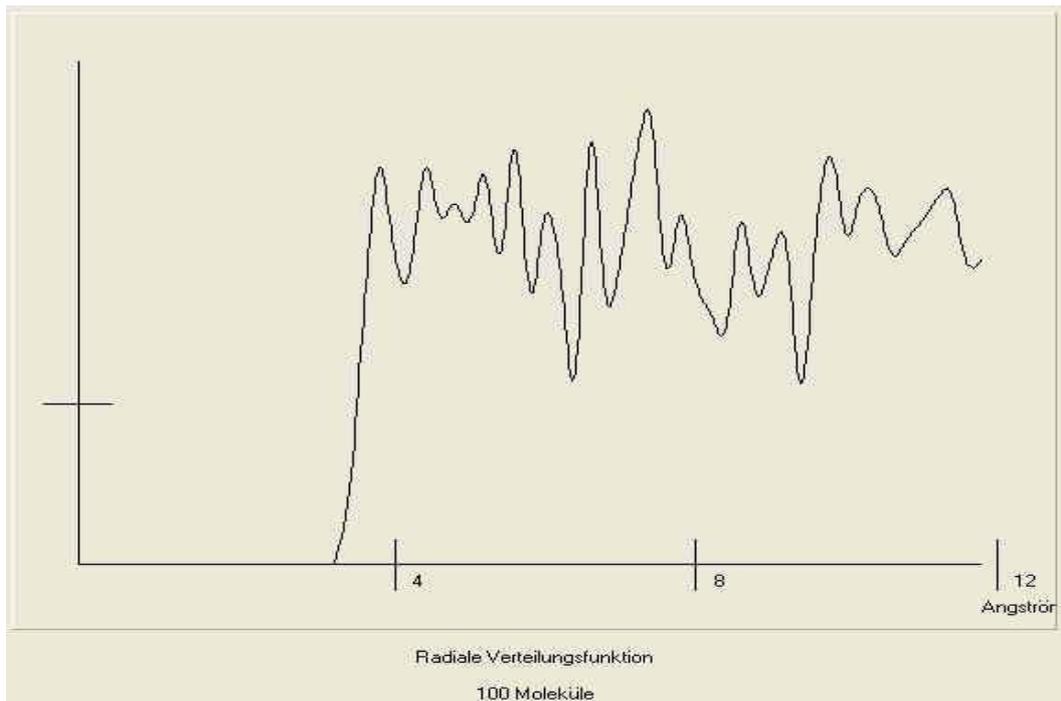


Abbildung 31: Verteilungsfunktion für 100 Moleküle in einer Box von 30 Å Kantenlänge

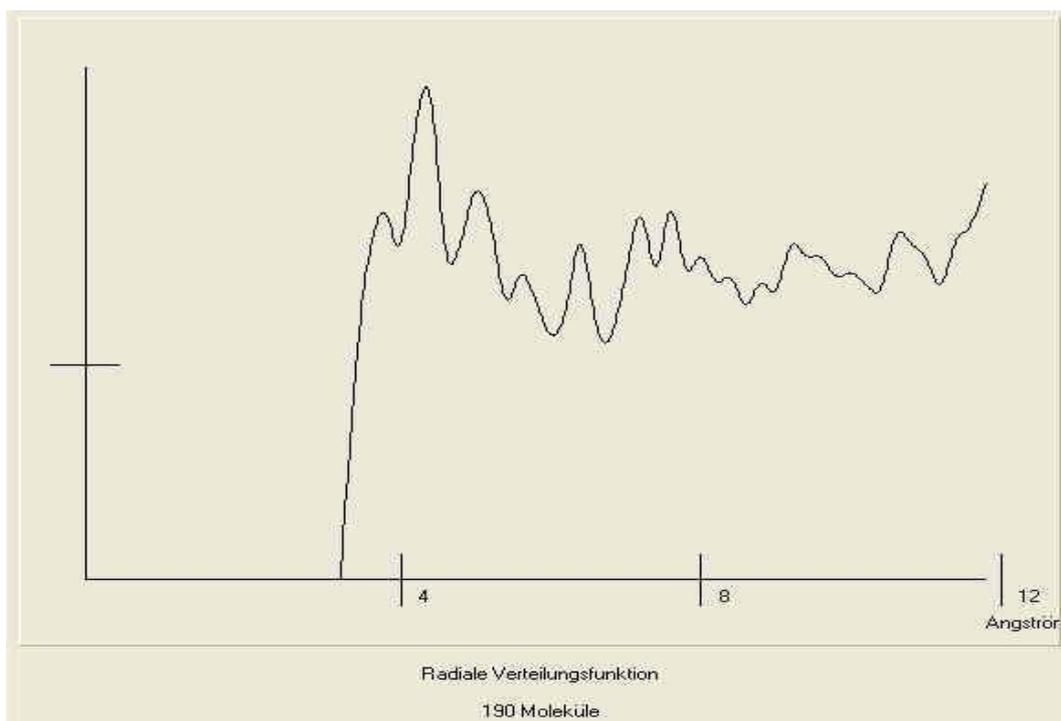


Abbildung 32: Verteilungsfunktion für 190 Moleküle in einer Box von 30 Å Kantenlänge

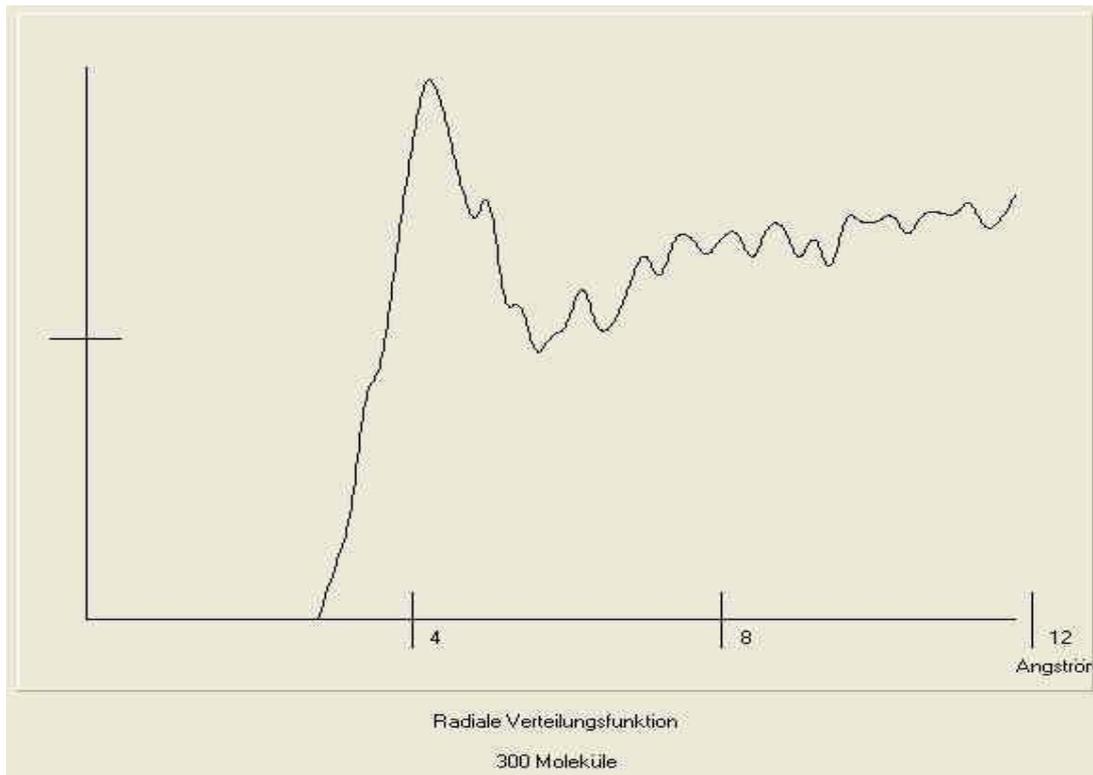


Abbildung 33: Verteilungsfunktion für 300 Moleküle in einer Box von 30 Å Kantenlänge

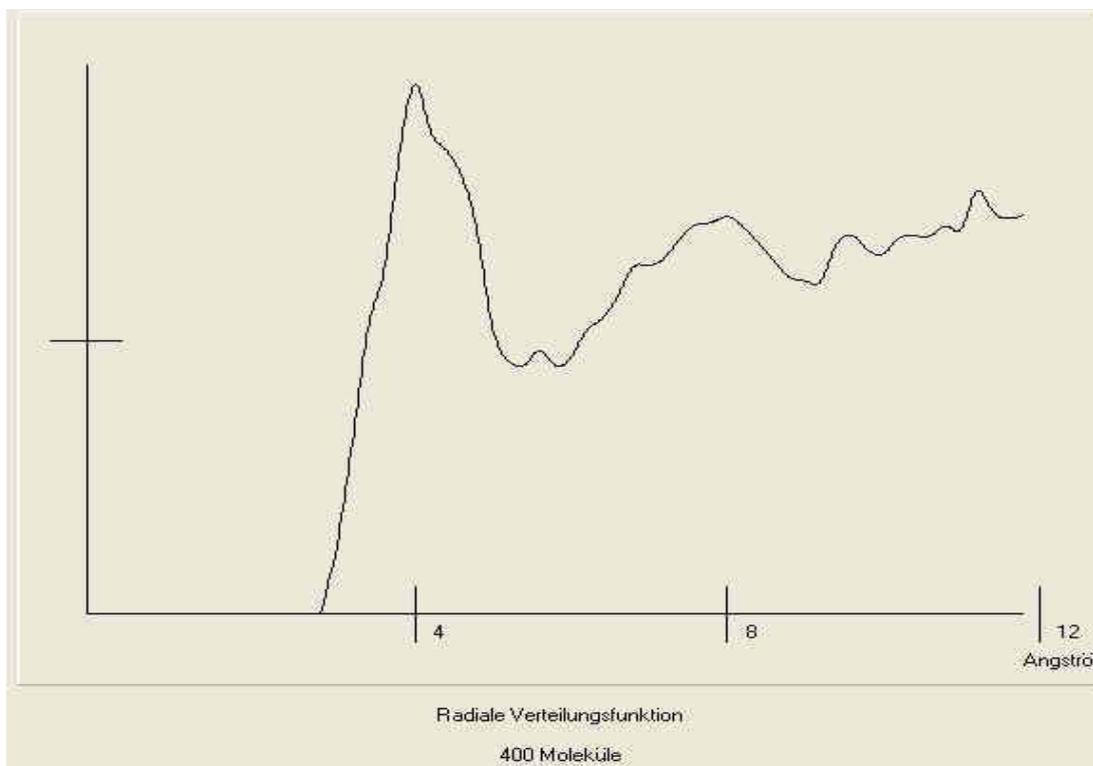


Abbildung 34: Verteilungsfunktion für 400 Moleküle in einer Box von 30 Å Kantenlänge

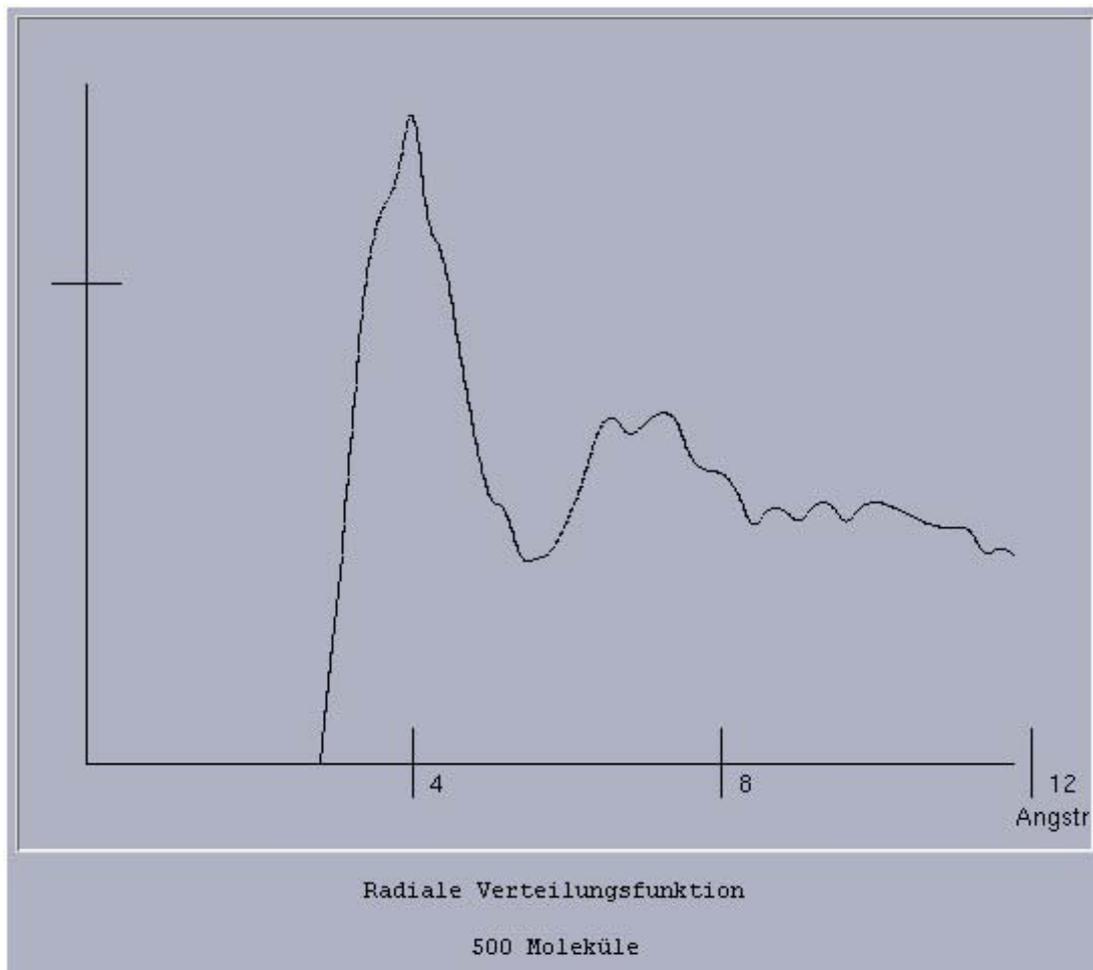


Abbildung 35: Verteilungsfunktion für 500 Moleküle in einer Box von 30 Å Kantenlänge

Aus den vorstehenden Abbildungen lassen sich folgende Informationen entnehmen:

- bei kleinen Dichten zeigt die Verteilungsfunktion einen sehr unstrukturierten Verlauf mit vielen Maxima, die sich um eine gedachte Parallele zur Abszisse anordnen.
- mit zunehmender Dichte wird ein Maximum bei 4 Ångström immer ausgeprägter, das gleich gilt für ein Maximum bei 8 Ångström.
- Ab etwa 400 Molekülen in der Box verschwinden die vielen kleineren Maxima; die Verteilungsfunktion bekommt eine deutliche Struktur mit einem ausgeprägten Maximum bei 4 Ångström und einem weiteren bei 8 Ångström.
- Der Beginn der Verteilungsfunktion verschiebt sich mit zunehmender Anzahl der Moleküle in der Box zu kleineren Abszissenwerten; dies dürfte einer allgemeinen Kompression der Moleküle entsprechen.

Aus diesen Simulationsergebnissen kann man schließen, dass der Ordnungszustand von CO_2 mit zunehmender Dichte immer größer wird und sich tendenziell einer kristallähnlichen Struktur annähert.

Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass mit möglichst vielen Molekülen gerechnet werden sollte, um so ein realistisches Bild von Mittelwerten zu bekommen. Die vielen Maxima bei kleinen Dichten sind wohl auf die verhältnismäßig geringe Zahl von Molekülen zurückzuführen, die naturgemäß die Mittelwertbildung beeinträchtigt.

10 Weitere Möglichkeiten

Eine andere Untersuchungsmöglichkeit ergibt sich durch die Berechnung der Verteilungsfunktionen für zwei verschiedene Atompositionen eines Tensidmoleküls. Hierzu wird die Simulation eines Tensidmoleküls zusammen mit einer bestimmten Anzahl von CO_2 -Molekülen durchgeführt. Ausgewertet werden dann die Abstände von CO_2 -Molekülen von bestimmten Stellen innerhalb des Tensidmoleküls. Diesem Verfahren liegt folgende Überlegung zu Grunde: Das Tensidmolekül besteht aus zwei strukturell unterschiedlichen Teilen, einem hydrophobe und einem hydrophilen Teil. Wenn man nun die Verteilungsfunktionen der CO_2 -Moleküle für zwei Positionen des Tensidgesamt-moleküls berechnet, so müsste man charakteristische Unterschiede feststellen, die Hinweise für die unterschiedliche Löslichkeit der Tensidteile in CO_2 geben könnten. In den folgenden Beispielen sind für das nachstehend aufgeführte Tensidmolekül (Tetraethylenglycol) die Verteilungsfunktionen für die Atompositionen 3 (hydrophober Teil) und 16 (eher hydrophiler Teil – und damit eventuell CO_2 -phob) berechnet worden.

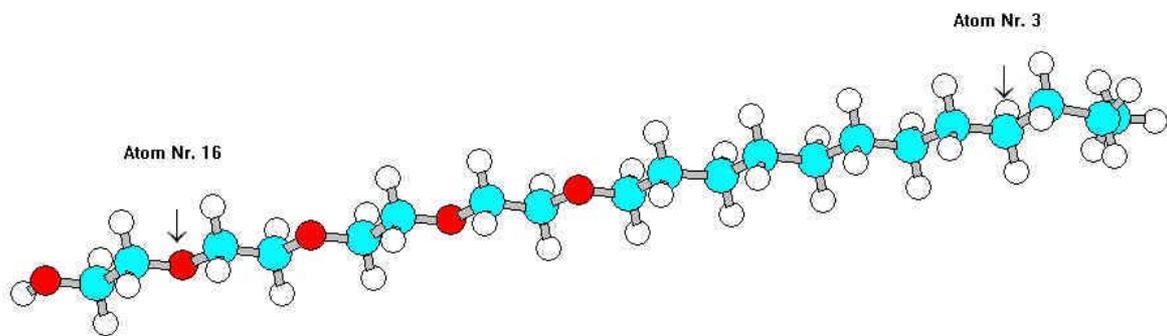


Abbildung 36: Tensidmolekül mit Bezugspositionen für die Berechnung der Verteilungsfunktion

Für die beiden in der vorstehenden Abbildung dargestellten Positionen wurden die CO_2 -Molekül-Verteilungsfunktionen berechnet. Praktisch bedeutet dies, dass die Abstände der C-Atome von den einzelnen Atompositionen bestimmt und die Häufigkeit ihres Auftretens geeignet klassifiziert wurden.

Die Auswahl der Atompositionen ist zunächst willkürlich. Hier ging es zunächst darum, das Verfahren zu erläutern um dann später geeignete Modifikationen vornehmen zu können. Denkbar ist z. B. dass man für mehrere Positionen die Verteilungsfunktionen ermittelt und dann Mittelwerte bildet.

Eine andere Möglichkeit besteht auch darin, dass man die Verteilung der CO₂-Molekül-Einstellungen relativ zum Tensidmolekül bestimmt und damit über die Bestimmung der Entfernungen hinaus weitere Einsicht in die Struktur der CO₂-Umgebung um die Tensidmoleküle gewinnt.

Die nachstehenden Berechnungen sind als erste Hinweise zu werten. Insbesondere der teilweise unruhige Verlauf der Verteilungsfunktionen rühren wohl von der relativ geringen Zahl der zur Berechnung herangezogenen Moleküle her.

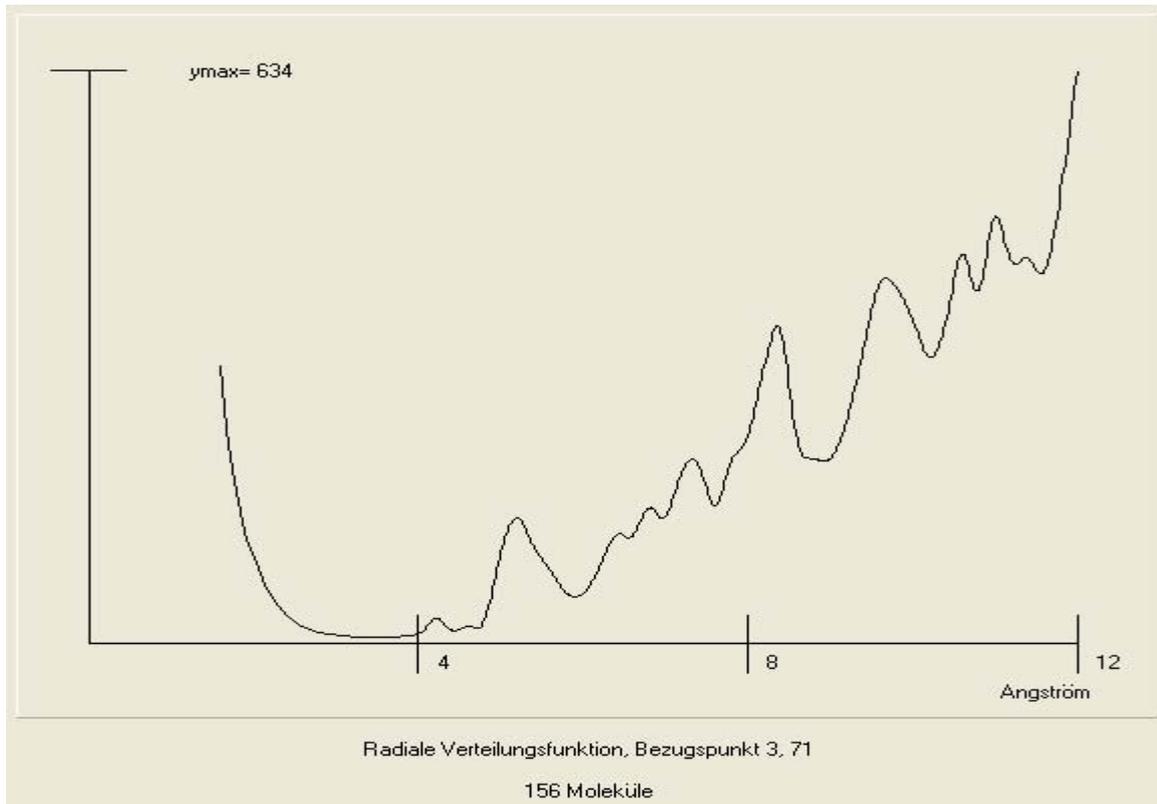


Abbildung 37: Verteilungsfunktion für 156 Moleküle in der Box, Bezugsposition 3

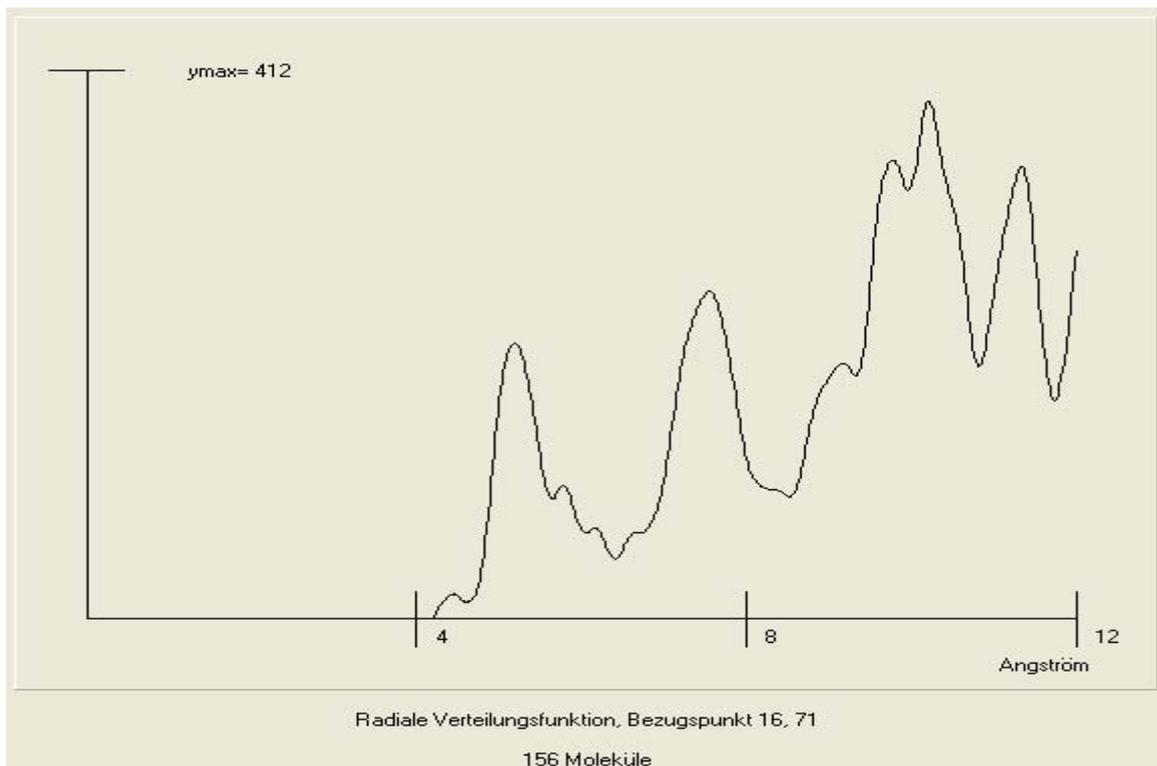


Abbildung 38: Verteilungsfunktion für 156 Moleküle in der Box, Bezugsposition

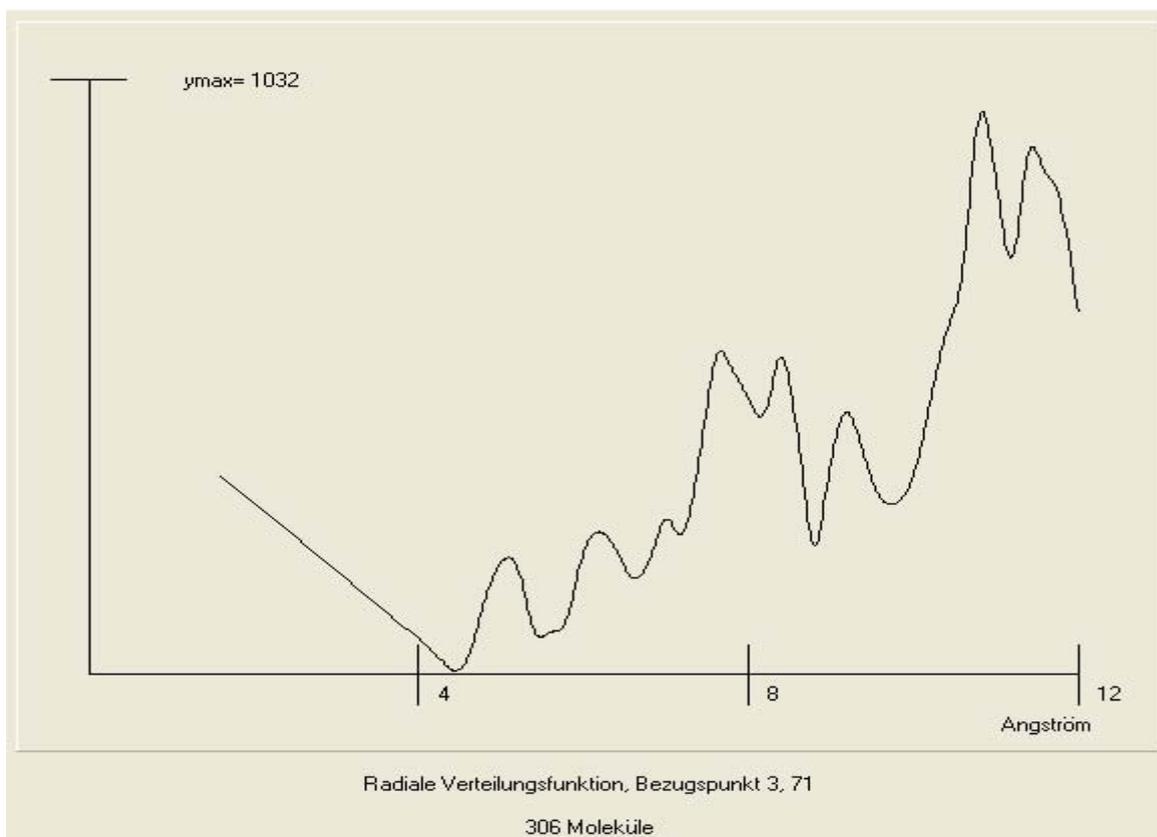


Abbildung 39: Verteilungsfunktion für 306 Moleküle in der Box, Bezugsposition 3

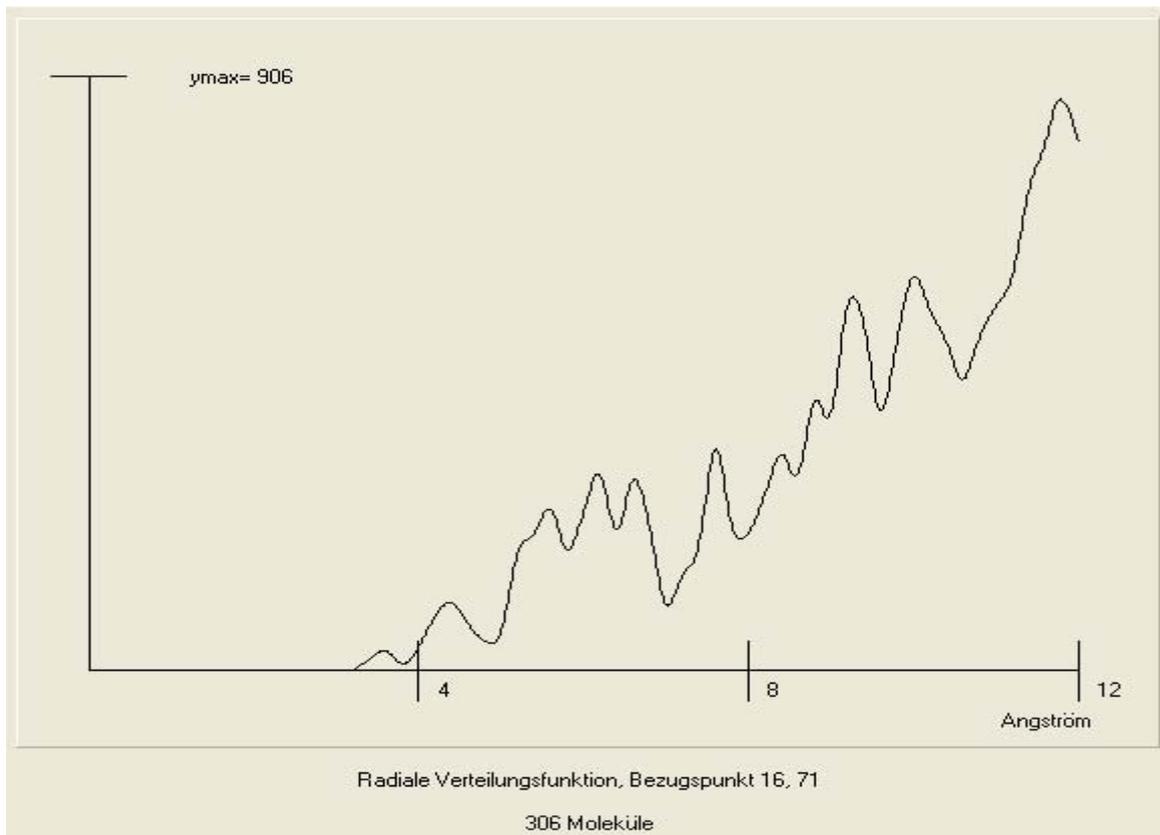


Abbildung 40: Verteilungsfunktion für 306 Moleküle in der Box, Bezugsposition 16

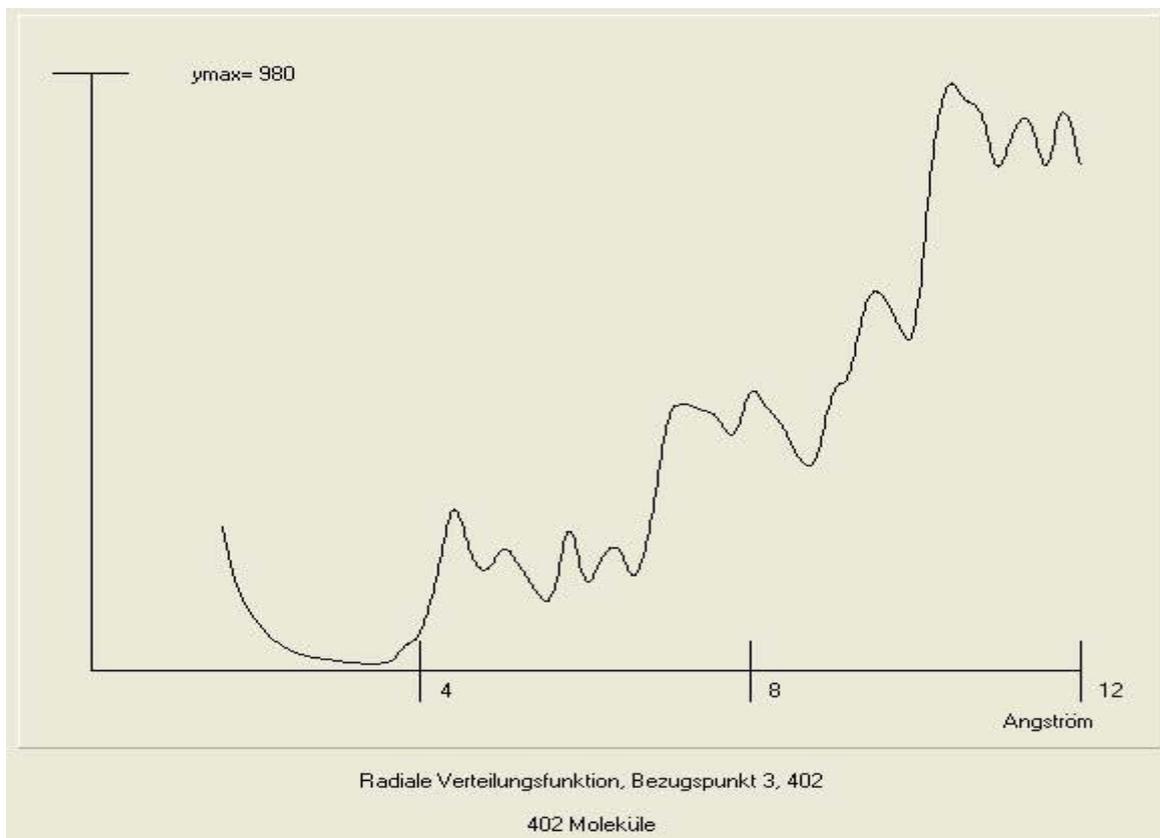


Abbildung 41: Verteilungsfunktion für 401 Moleküle in der Box, Bezugsposition 3

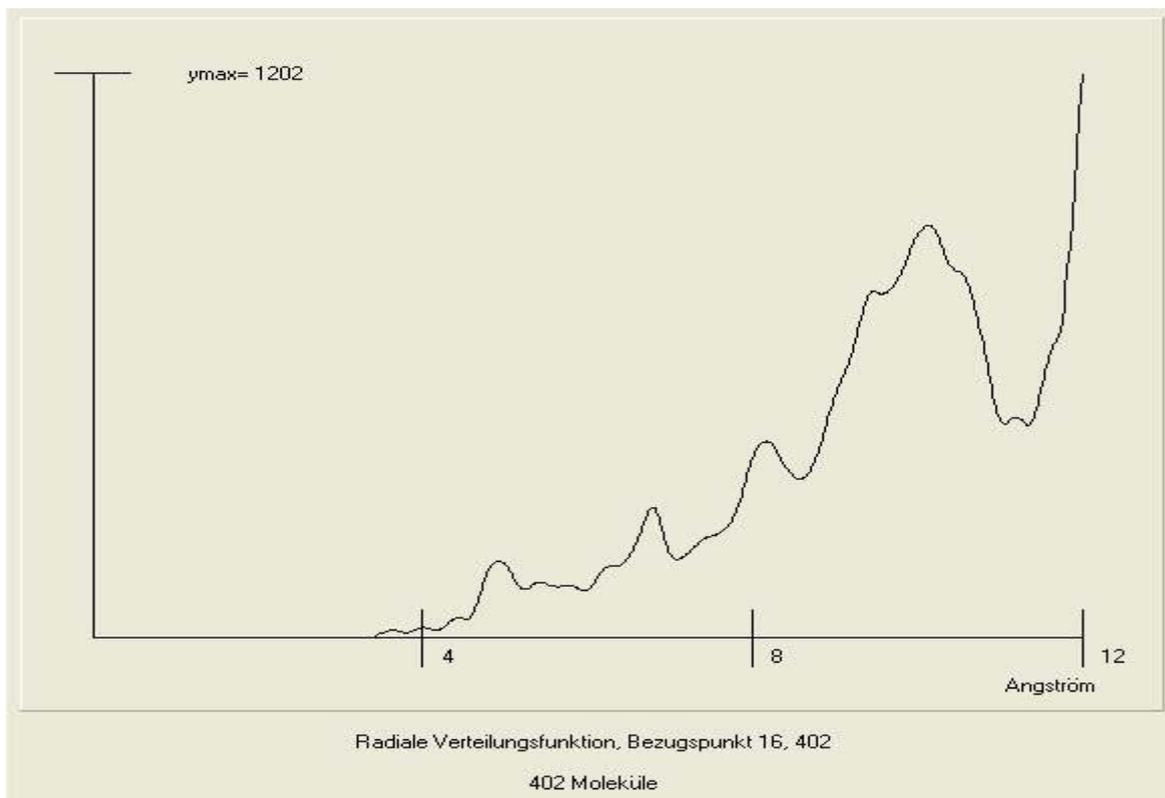


Abbildung 42: Verteilungsfunktion für 401 Moleküle in der Box, Bezugsposition 16

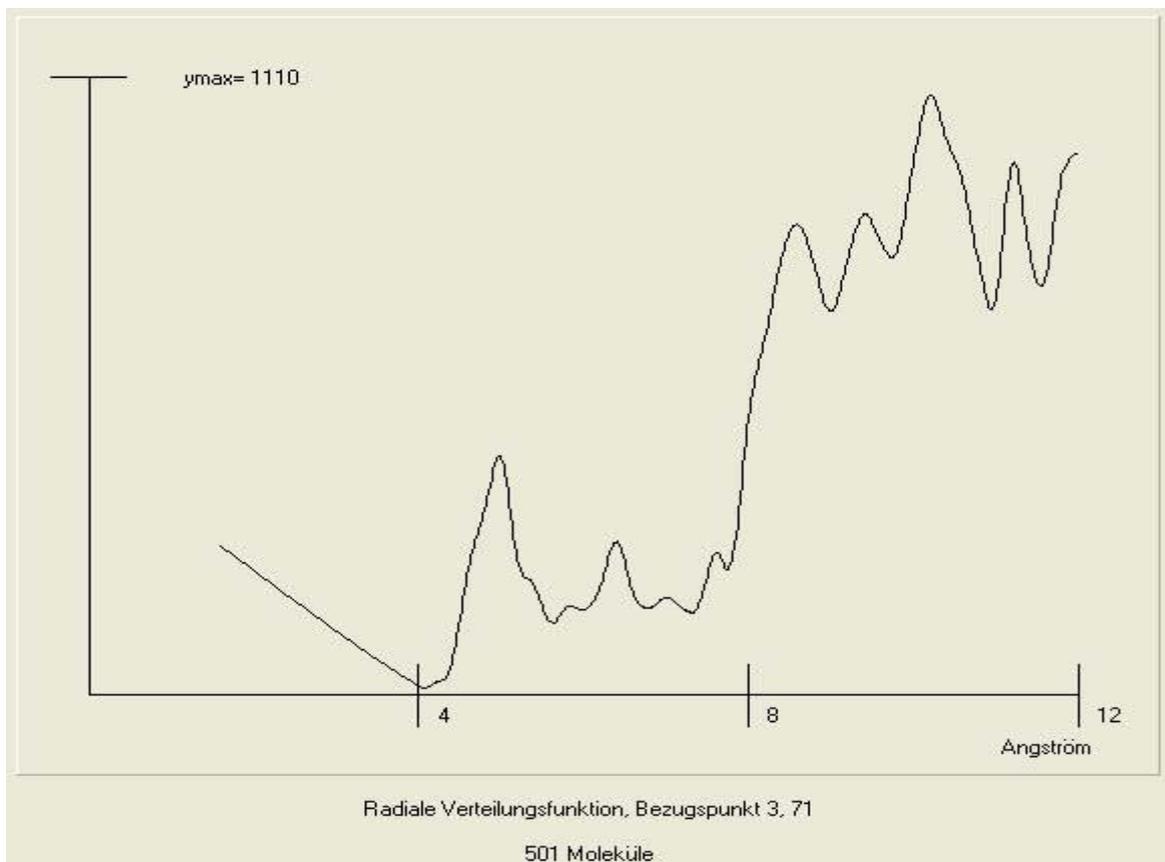


Abbildung 43: Verteilungsfunktion für 501 Moleküle in der Box, Bezugsposition 3

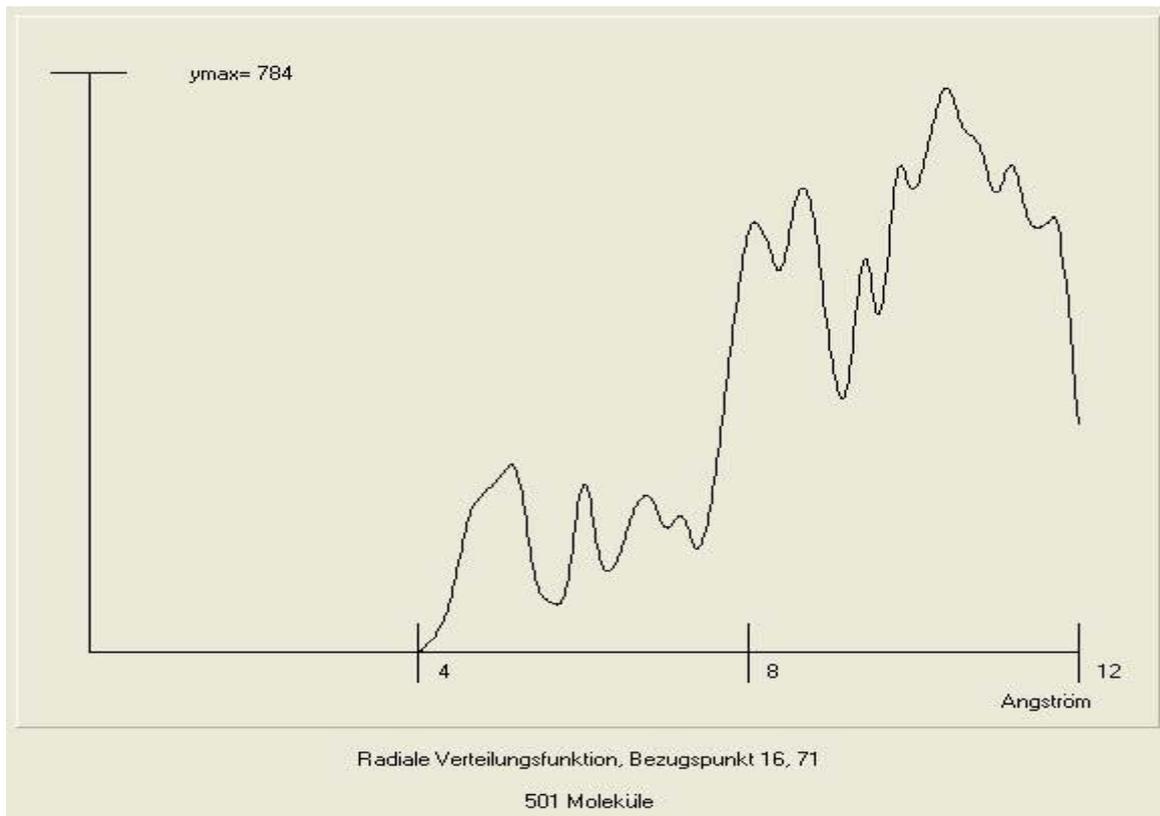


Abbildung 44: Verteilungsfunktion für 501 Moleküle in der Box, Bezugsposition 16

Aus diesen Berechnungen kann man zunächst entnehmen, dass für die beiden Bezugspositionen unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Unterschiede finden sich im Ausmaß der Strukturierung der Verteilungsfunktion sowie hinsichtlich der relativen Verteilung der CO₂-Moleküle in Abhängigkeit von der Entfernung zum Bezugsmolekül bzw. der jeweiligen Bezugsposition. Genauere Schlüsse können aus diesen Berechnungen aber noch nicht gezogen werden, da derzeit ein Vergleich der Berechnungsergebnisse mit experimentellen Ergebnissen noch nicht möglich ist.

Auffällig ist allerdings, dass die Kurvenverläufe sich bei zunehmender Zahl der Moleküle in der Box für beide Positionen immer ähnlicher werden. Hier könnte eine Mittelung von Verteilungskurven von mehreren Atompositionen mehr Aufklärung bringen.

Literatur:

1. Leach, A. R., Molecular Modelling. Principles and Applications, Longman, 1996. ISBN 0-582-23933-8
2. Jensen, Frank, [Introduction to Computational Chemistry](#), Wiley, 1999, ISBN 0-471-98425-6.
3. Jorgensen, William L., Jenson Corky, Temperature Dependence of TIP3P, SPC and TIP4P Water from NPT Monte Carlo Simulations: Seeking Temperatures of Maximum Density, Journal of Computational Chemistry, Vol. 19 No. 10, 1179-1186, 1998
4. Dillen, Jan L. M., An Empirical Force Field, I. Alkanes, Journal of Computational Chemistry, Vol. 16, No. 5, 595-609, 1995
5. Verbundprojekt „Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Tensiden zur Reinigung von Textilien in komprimiertem Kohlendioxid“, 1. Zwischenbericht zum Teilvorhaben 1 „Entwicklung und Herstellung von Tensiden für die Reinigung in komprimiertem CO₂“ für den Zeitraum vom 1.5.00 bis 31.12.00
6. Verbundprojekt „Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Tensiden zur Reinigung von Textilien in komprimiertem Kohlendioxid“, Bericht zur Zwischenpräsentation der Ergebnisse der Tensidentwicklung für den Zeitraum vom 1.4.00 bis 15.10.01
7. Blasberg, L.; Harting, P. und Quitzsch, K.; Tenside Srf. Det. 1998, 35, 439-447
8. da Rocha, S.R.P.; Harrison, K.L.; Johnston, K.P. *Langmuir* 1999, 15, 419-428
9. Psathas, P.A.; da Rocha, S.R.P.; Lee, C.T.; Johnston, K.P.; Lim, K. T.; Webber, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2655-2664
10. Johnston, K.P.; Cho, Dongman; da Rocha, S. R. P.; Psathas, P.A.; Ryo, Won, Webber, S.E.; Eastoe, J.; Dupont, A., Steytler, D.C. *Langmuir* 2001, 17, 7191-7193
11. Liu, J.; Han, B.; Li, G.; Zahng, X.; He, J.; Liu, Z. *Langmuir* 2001, 17, 8040-8043
12. Eastoe, J.; Paul, A.; Nave, S.; Steydtler D.C.; Robinson, B.H.; Rumsey, E.; Thorpe, M.; Heenan, R.K., *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 988-989
13. O'Neill, M.L.; Cao, M.F.; Johnston, K.P.; Wilkinson, S.P.; Smith, C.D.; Kerschner, J.L.; Jureller, S.H. *Ind. Chem. Res.* 1998, 37, 3067-3079
14. Blasberg, L.; Harting, P. und Quitzsch K.; Tenside Srf. Det. 1998, 35, 439-447
15. Sarbu, T.; Styrane, Th.; Beckmann E. J.; *Nature*, 2000, 405, 165-168
16. [Molecular Modelling](#) Workbook for Organic Chemistry, W. J. Hehre, A. J. Shusterman and J. E. Nelson, 1998 *Molecular Modelling for Organic Chemistry*
17. <<http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/mod/>> [Henry Rzepa](#), at the Department of Chemistry, Imperial College.