

# Molekulare Modellierung und Simulation von Molekülen mit inneren Freiheitsgraden

Ekaterina Elts\*, Hans Hasse\*\*, Jadran Vrabec\*\*\* und Hans-Joachim Bungartz\*

\* – TU München; \*\* – TU Kaiserslautern; \*\*\* – Universität Paderborn

email: elts@in.tum.de, hans.hasse@mv.uni-kl.de, jadran.vrabec@upb.de, bungartz@in.tum.de

## Einleitung

Das Programm *ms2* besitzt einen umfassenden Funktionsumfang für die molekulare Simulation von thermodynamischen Stoffeigenschaften für Reinstoffe und Mischungen, die für die verfahrenstechnische Industrie relevant sind [1].

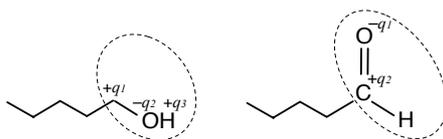
Die Anwendungen beschränkten sich bisher auf kleine Moleküle, bei denen die inneren Freiheitsgrade eine untergeordnete Rolle spielen und so vernachlässigt werden können.

Von Bedeutung für eine Vielzahl von anderen Anwendungen sind jedoch größere Moleküle, wie z.B. länger-kettige Alkane, bei denen die inneren Freiheitsgrade zu berücksichtigen sind.

## Vorteile

Im Unterschied zu anderen Programmen wie GROMACS oder NAMD, ist es möglich eine Atomgruppe aus *mehreren* Sites als eine starre Untereinheit zu definieren, was zu neuen Molekülmodellen führt. Die Verwendung von solchen molekularen Modellen ist für Simulationen attraktiv und vorteilhaft.

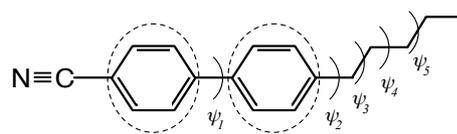
Modelle für polare Moleküle können so aufgebaut werden, dass alle Untereinheiten der Moleküle elektroneutral sind und statt der Gittersummennethoden, die deutlich schnellere und einfachere Reaktionsfeldmethode für die elektrostatischen Wechselwirkungen verwendet werden kann.



Strukturbilder eines Alkohols (Pentanol, links) und eines Aldehyds (Pentanal, rechts). Punktladungen sind mit  $q$  bezeichnet, wobei für jedes Molekül  $\sum q_i = 0$  ist. Die Ellipsen markieren die atomaren Gruppen, die als starre mehrzentrische Untereinheiten angesehen werden können.

Wenn Konformationsänderungen von bestimmten Winkeln von Interesse sind, die restlichen jedoch nicht, kann dies beim Modellaufbau berücksichtigt werden.

Der Einsatz des Starrkörper Ansatzes reduziert den Rechenaufwand erheblich.



Strukturbild von 5CB (4-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl). Die Ellipsen markieren die atomaren Gruppen (hier Benzolringe), die als starre mehrzentrische Untereinheiten angesehen werden können. Mit  $\psi_i$  sind Torsionswinkel bezeichnet, die bei den Untersuchungen relevant sind [2].

## Ziel

Das Ziel ist die Erweiterung von *ms2* hinsichtlich der molekulardynamischen Simulation von Molekülen mit inneren Freiheitsgraden.

## Konzept

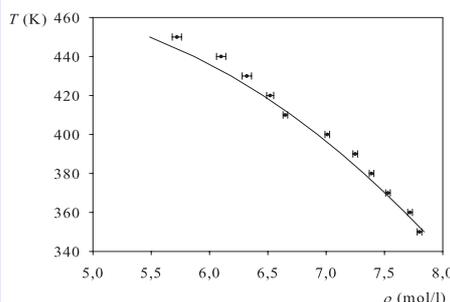
Nach dem hier zugrundeliegenden Konzept besteht ein Molekül aus starren Untereinheiten, die jeweils aus mehreren Wechselwirkungszentren (Sites) bestehen können.

Die Anzahl der Untereinheiten kann von 1 bis  $N$  variiert werden, wobei  $N$  die Anzahl der Sites im betrachteten Molekül ist.

Dadurch ist eine Reihe von Modellen unterschiedlichen Typs darstellbar, von gänzlich starren molekularen Modellen über teilweise flexible, aus mehreren starren Untereinheiten bestehende Modelle bis hin zu voll flexiblen All-Atom-Modellen.

## Erste Simulationsergebnisse

Bei den Simulationen von Pentan wurde ein United-Atom-Modell eingesetzt, wobei die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu Pseudoatomen zusammengefasst wurden, die mittels Bindungs-, Winkel- und Torsionswinkelpotentialen zu Ketten zusammengefügt wurden. Die verwendeten Potentialparameter (OPLS-Kraftfeld) sind in der Literatur [3, 4] zu finden. Die Simulationen der Flüssigkeit wurden in  $NpT$ -Ensemble für eine Reihe von Zustandspunkten (Siedepunkte für unterschiedliche Temperaturen) aus der Datenbank REFPROP [5] durchgeführt.



Temperatur  $T$  über der Siededichte  $\rho$  für Pentan. Die Simulationsergebnisse (Punkte) sind den Werten der REFPROP Datenbank [5] (Linie) gegenübergestellt.

## Bewertung

Die Simulationen lieferten recht gute Ergebnisse. Die berechneten Siededichten weichen von den experimentellen Werten nur wenig ab. Der Unterschied beträgt ca. 1% für niedrigere und erreicht maximal ca. 5% für höhere Temperaturen. Die Zunahme der Abweichungen für höhere Temperaturen entspricht den Schlussfolgerungen aus [3] und ist auf das molekulare Modell zurückzuführen.

## Literatur

1. Doublein, S., Eckl, B., Lischuk, S. V., Guevara-Carrion, G., Glass, C. W., Merker, T., Berreuther, M., Hasse, H. und Vrabec, J. ms2: A Molecular Simulation Tool for Thermodynamic Properties. *Computer Physics Communications*, eingereicht (2010).
2. Elts, E., Komolkin, A., Kutulya, L. und Pivnenko, N. The mutual influence of a liquid crystalline medium and chiral dopants of 1r, 4r-n-mentane-3-one 2-arylidene derivatives dissolved in it. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 81, 1804–1809 (2007).
3. Martin, M. G. und Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B* 102, 2569–2577 (1998).
4. Lee, S. H., Lee, H., Pak, H. und Rasaiah, J. C. Molecular Dynamics Simulation of Liquid Alkanes. I. Thermodynamics and Structures of Normal Alkanes: n-butane to n-heptadecane. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 17, 735–744 (1996).
5. NIST Standard Reference Database 23, Programm REFPROP (REference fluid PROPERTIES), Version 8.0, 2007.