

Monte-Carlo-Simulationen von Alkanen unter
Verwendung des
TraPPE-United-Atom-Kraftfelds und
Untersuchung des Einflusses von
Konformationen auf die thermodynamischen
Eigenschaften

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Mark Dörrstein

aus Köln

Köln 2020

Berichterstatter: Prof. Dr. Ulrich K. Deiters
Priv.-Doz. Dr. Thomas Kraska

Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.2019

meinen Eltern
meiner Schwester

Abstract

The Metropolis Monte Carlo method is an efficient algorithm to determine thermodynamic properties of rigid molecules in canonic and isobaric-isothermal ensembles. However, the conformations must be chosen before the simulation. The influence of these conformations on the simulation results is often unclear. In this work thermodynamic properties of eight normal alkanes (C_nH_{2n+2} mit $n = 3-9$ und $n = 12$) and two branched alkanes (2-methylpropane and dimethylpropane) were computed by Monte Carlo simulation in the liquid phase, at temperatures up to 423,15 K and pressures up to 100 MPa. Especially energies and densities of rigid models with different conformations were compared to the flexible TraPPE-united-atom-model. For the latter the simulations were carried out with the configurational-bias algorithms of Siepmann et al. and Maginn et al. . The results for normal alkanes with at least four carbon atoms deviate for the three different models. The densities of the rigid models in the all-trans-conformation deviate from the flexible model in most cases by 0.3–0.6% only. The thermodynamic data obtained with these models are often closer to the reference data than those obtained with flexible models. For n-Nonan this behaviour changes drastically. The densities deviate both for the all-trans-conformation and the all-gauche-conformation from the flexible model up to 2%. The deviations of the rigid structures deviate from reference data even more, namely up to 4%. The residual energy of the models in the all-trans-conformation is in most cases as high as the energy from all Lennard-Jones contributions of the flexible models. The densities and residual energies do not deviate between the rigid and flexible models for methylpropane and propane. But deviations exist in the case of dimethylpropane.

Furthermore this work shows that the torsion angles for the flexible models are predominantly in the trans- and gauche-conformations. For butane

the distribution of the torsion angles can be easily calculated by the boltzmann formula. Moreover the results of simulations of flexible models could be reproduced by mixtures of rigid structures. The torsion angles of these mixtures must only represent the torsion angles of the flexible model statistically.

Furthermore it is shown that heat capacities of rigid and flexible structures are different. Furthermore, the heat capacities of the rigid models for n-butan in the trans- and gauche-conformation are compared. The heat capacity of the trans-gauche-transition was estimated from the difference of the heat capacities of the gauche- and the trans-models. For more accurate results more simulations are needed.

Zusammenfassung

Die Metropolis-Monte-Carlo-Methode ist ein effizienter Algorithmus zur Bestimmung von thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen starrer Moleküle im kanonischen sowie isobar-isothermen Ensemble. Allerdings müssen dabei vor der Simulation die Konformationen der Moleküle festgelegt werden. Die Auswirkungen dieser Wahl bei der Bestimmung thermodynamischer Größen sind meist unklar. Um den Einfluss der Konformationen zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit Monte-Carlo-Simulationen im NpT-Ensemble in der flüssigen Phase für acht unverzweigte Alkane (C_nH_{2n+2} mit $n = 3-9$ und $n = 12$) und die verzweigten Alkane Methylpropan sowie Dimethylpropan durchgeführt, für Temperaturen bis 423,15 K und Drücke bis zu 100 MPa. Dabei wurden insbesondere Dichten und Energien starrer Modelle mit verschiedenen Konformationen mit den Ergebnissen des flexiblen TraPPE-United-Atom-Modells verglichen. Die Simulationen des flexiblen Modells erfolgten dabei mit den Configurational-Bias-Algorithmen von Siepmann et al. und Maginn et al. Für die unverzweigten Alkane mit mindestens vier C-Atomen unterscheiden sich die Ergebnisse der starren Modelle sowohl untereinander als auch von denen des flexiblen Modells. Die Dichten der all-trans-Konformationen und des flexiblen Modells weichen für unverzweigte Alkane mit einer Kettenlänge $n = 4-8$ für die untersuchten Zustände in den meisten Fällen nur geringfügig um 0,3–0,6% voneinander ab. Die starre Gasphasenkonformation liegt hier meistens sogar näher an den Referenzwerten als das komplexere flexible Modell. Dieses Verhalten ändert sich für n-Nonan schlagartig. Dabei unterscheiden sich die Dichten der all-trans-Konformation sowie der all-gauche-Konformation von denen des flexiblen Modells um bis zu 2%. Die Abweichung der starren Modelle zu Referenzwerten steigt sogar auf bis zu 4% an. Die residuelle Energie der starren Modelle entspricht für n-Nonan der Energie aller Lennard-Jones-Beiträge des flexiblen Modells.

Für n-Propan und Methylpropan gibt es bezüglich der residuellen Energie sowie der Dichte keine Abweichungen zwischen dem starren und dem flexiblen Modell. Allerdings treten Abweichungen bei Dimethylpropan auf. Ferner stellte sich in der Arbeit heraus, dass die Simulationen mit dem flexiblen Modell nahezu vollständig zu Diederwinkeln in der trans- und gauche-Konformationen führen. Dabei kann die trans-gauche-Verteilung für n-Butan mit der Boltzmann-Verteilung bestimmt werden. Simulationen von Mischungen starrer Moleküle, deren Konformationen die statistische Verteilung der Konformationen der flexiblen Moleküle wiedergeben, konnten die Ergebnisse der Simulationen mit dem flexiblen Modell annähern oder innerhalb der Fehlergrenzen reproduzieren.

Des Weiteren zeigte sich in der Arbeit, dass sich erwartungsgemäß die Wärmekapazitäten der starren und flexiblen Modelle voneinander unterscheiden. Außerdem wurden in dieser Arbeit die Wärmekapazitäten zweier starrer Modelle in der trans- und gauche Konformation für n-Butan verglichen. Über die Differenz der beiden starren Modelle lässt sich dabei die Wärmekapazität der trans-gauche-Umwandlung abschätzen. Für genauere Werte sind aber zusätzliche Simulationen notwendig.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Die Monte-Carlo-Methode	11
2.1	Grundlagen	11
2.1.1	Metropolis-Algorithmus	12
2.1.2	Kanonisches NVT -Ensemble	15
2.1.3	Isobar-isothermes NpT -Ensemble	16
2.2	Bewegungen	17
2.2.1	Translationsbewegungen	17
2.2.2	Rotationsbewegungen starrer Moleküle	18
2.2.3	Konformationsänderungen	19
2.3	Biased Sampling	20
2.3.1	Configurational-Bias Monte-Carlo	22
2.3.2	Erzeugung der Versuchskonformationen	26
2.3.3	Coupled-Decoupled-Algorithmus	28
2.3.4	Beliebige Verteilungsfunktion zur Erzeugung der Versuchskonformationen	33
2.3.5	Dual-Cutoff	33
2.3.6	Bibliothekorientierter Ansatz	33
2.3.7	Erzeugung einer Fragment-Bibliothek	34
2.3.8	Der CBMC-Algorithmus mit der Bibliothek	35

3	Das Simulationsensemble und dessen Randbedingungen	37
3.1	Periodische Randbedingungen und Cutoff	37
3.2	Minimum-Image-Convention	39
3.3	Die Simulationsbox	39
4	Kraftfelder	41
4.1	Das TraPPE-United-Atom-Kraftfeld	44
4.1.1	Nichtbindende Wechselwirkungen	44
4.1.2	Bindungsschwingungspotential	47
4.1.3	Bindungswinkelpotential	47
4.1.4	Torsionspotential	48
5	Berechnung thermophysikalischer Größen	50
5.1	Innere Energie	50
5.2	Enthalpie	51
5.3	Isotherme Kompressibilität κ_T	51
5.4	Residuelle Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p^{res}	52
5.5	Das chemische Potential μ	53
6	Simulationen und Software	55
6.1	Die Simulationen dieser Arbeit im Überblick	55
6.2	Die Monte-Carlo-Programme	58
6.2.1	mc++	58
6.2.2	MCCCS-Towhee	59
6.2.3	Cassandra	60
6.2.4	Warum wurden diese Programme verwendet?	61
7	Ergebnisse und Diskussion	63
7.1	Überblick	63
7.2	n-Butan	70
7.2.1	Vergleich mit Cassandra-Simulationen	77
7.2.2	Untersuchung der Diederwinkel	81

7.2.3	Mischungen	86
7.2.4	Liegt eine Boltzmann-Verteilung vor?	92
7.2.5	Energie	93
7.3	n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan	97
7.3.1	Dichte	97
7.3.2	Energie	109
7.3.3	Beschreibung der Dieder- und Bindungswinkel	115
7.4	n-Nonan	120
7.4.1	Dichte	120
7.4.2	Beschreibung der Dieder- und Bindungswinkel von n- Nonan	125
7.4.3	Mischungen	137
7.4.4	Energie	144
7.5	n-Propan, 2-Methylpropan und 2,3-Dimethylpropan	149
7.6	Wärmekapazität	154
7.6.1	n-Butan	154
7.6.2	Wärmekapazität der trans-gauche-Umwandlung von n- Butan	158
7.7	Chemisches Potential	159
7.7.1	n-Octan	159
7.8	Kompressibilität	160
7.8.1	n-Butan	160
8	Zusammenfassung und Ausblick	162
	Anhang	179
A	Ergebnisse der Simulationen	180
A.1	n-Propan	180
A.2	n-Butan	182
A.3	Methylpropan	191

A.4 n-Pentan	192
A.5 n-Hexan	197
A.6 Dimethylpropan	202
A.7 n-Heptan	204
A.8 n-Octan	209
A.9 n-Nonan	214
A.10 n-Dodecan	223
B Konstanten	227
Symbolverzeichnis	228

Kapitel 1

Einleitung

Unter den molekularen Simulationen ist die Monte-Carlo-Methode ein statistisches Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer Gleichgewichtsgrößen. Dabei wird eine Vielzahl repräsentativer Konfigurationen eines Ensembles mit dem Metropolis-Algorithmus [1] zufällig erzeugt und daraus Ensemble-Mittelwerte berechnet. Erstmals wurde eine Monte-Carlo-Studie einer Flüssigkeit im Jahre 1953 an den Los Alamos National Laboratories durchgeführt. Dabei wurden bereits jene Techniken entwickelt, auf denen noch heute viele Arbeiten basieren. Die andere wichtige molekulare Simulationemethode ist die molekulardynamische Simulation. Dabei werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst, um die Trajektorien der einzelnen Teilchen verfolgen zu können. Sie hat den Vorteil auch dynamische Größen wie die Viskosität untersuchen zu können. Alder und Wainwright [2] führten zum ersten Mal 1957 eine molekulardynamische Simulation einer Flüssigkeit durch.

Anfangs wurden die Atome oder Moleküle einer Flüssigkeit zunächst als harte Kugeln ohne Wechselwirkung beschrieben. Wood und Parker [3] führten dann 1957 das Lennard-Jones-Potential zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ein. In einer molekulardynamischen gelang es dann Harp und Berne [4] 1968 erstmals ein Zwei-Zentren-Modell

zur Simulation von Kohlenmonoxid einzusetzen. Ende der Sechziger Jahre wendeten sich die Forscher vermehrt den polaren Fluiden zu. Insbesondere Wasser ist eines der am häufigsten simulierten Moleküle und wurde erstmals 1969 [4] mit einer Monte-Carlo-Simulation und 1971 mit einer molekulardynamischen Simulation untersucht [5]. Weitere Simulationen mit polaren Fluiden folgten [6–8]. In diesen Arbeiten wurden auch die Grundlagen der Beschreibung der langreichweitigen Wechselwirkungen mit der Reaktionsfeldmethode [9] und der Ewald-Summation [10] gelegt, welche bis heute immer noch verwendet werden.

In den letzten Jahren konnten durch immer schnellere Computersysteme die Ensemblegrößen immer weiter vergrößert werden und komplexere Systeme mit aufwendigeren Potentialen simuliert werden. Mit verbreiteten Programmen wie GROMACS [11] oder LAMMPS [12] ist es beispielsweise unter Verwendung parallelisierter Algorithmen möglich, Simulationen mit tausenden Teilchen an Großrechnern durchzuführen. Damit hat sich die molekulare Simulation zu einem wichtigen Forschungszweig und zu einer Brücke zwischen Theorie und Experiment entwickelt. Außerdem können Simulationen ergänzend zu Experimenten eingesetzt werden. In der Erforschung neuer Wirkstoffe ist es mittlerweile üblich eine Vorauswahl am Computer zu treffen und anschließend mit einigen aussichtsreichen Substanzen ins Labor zu gehen. Dies führt zu einer erheblichen Zeit- und Kostenersparnis. Computersimulationen können darüber hinaus für die Erforschung gesundheitsgefährdender Substanzen oder bei extremen Bedingungen eingesetzt werden, welche unter normalen Laborbedingungen nur unter erheblichem Aufwand möglich sind.

Auf dem Gebiet der Monte-Carlo-Forschung wurden in den letzten Jahren zahlreiche neue Algorithmen entwickelt. Mittlerweile gibt es auch Kinetische Monte-Carlo-Algorithmen, welche auch die Bestimmung dynamischer

Größen ermöglichen [13].

Seit Anfang der Neunziger Jahre werden insbesondere Algorithmen und Programme zur Simulation flexibler Moleküle entwickelt. Mit dem klassischen Metropolis-Algorithmus ist die Simulation starrer Moleküle meist problemlos möglich. Allerdings wird diese Methode ineffizient, wenn während der Simulation die Konformation eines Moleküls verändert werden soll. Zu diesem Zweck wurde der Configurational-Bias-Algorithmus [14] entwickelt, welcher einen zusätzlichen Bewegungsschritt als Erweiterung des klassischen Monte-Carlo-Algorithmus enthält. Dabei werden Moleküle „Stück für Stück“ zusammengesetzt und in eine passende Lücke in einer bestehenden Konfiguration eingefügt. Besondere Bedeutung haben dabei die beiden Configurational-Bias-Algorithmen von Siepmann et al. [15] und Maginn et al. [16]. Diese Algorithmen vereinfachen die Simulation des Gibbs-Ensembles [17] erheblich bzw. machen sie erst möglich, da hier ganze Moleküle in eine bestehende Konfiguration eingesetzt werden müssen. Außerdem können die Konformationen der Moleküle mit einem bestimmten Kraftfeld untersucht werden.

Der Nachteil dieser Methode ist aber die steigende Komplexität des Algorithmus, der wesentlich größeren Aufwand bei der Implementierung in ein Programm und eine längere Simulationszeit. Deswegen gibt es noch viele Monte-Carlo-Programme mit dem rein klassischen Algorithmus. Im kanonischen sowie isobar-isothermen Ensemble sind zur Bestimmung der thermodynamischen Größen keine Einsetzungen von Molekülen notwendig, außer bei der Bestimmung des chemischen Potentials mit der Widom-Methode. Meist werden die Auswirkungen der Vernachlässigung von Konformationsänderungen auf die Ergebnisse einer Simulation gefühlsmäßig abgeschätzt und/oder die Simulationen mit schlechtem Gewissen durchgeführt.

Es stellt sich aber die Frage: Inwieweit beeinflusst die Vernachlässigung der Flexibilität bei einem Molekülmodell die Ergebnisse thermodynamischer Größen im kanonischen oder isobar-isothermen Ensemble?

Deshalb werden in dieser Arbeit am Beispiel des unpolaren TraPPE-UA-Kraftfelds für acht verschiedene n-Alkane (n-Propan bis hin zu n-Dodecan) und für zwei verzweigte Alkane (2-Methylpropan und 2,3-Dimethylpropan) die Simulationsergebnisse eines flexiblen und eines starren Molekülmodells miteinander verglichen. Als Vergleichsgrößen dienen dabei hauptsächlich die Dichte und die Energie. Daneben werden für n-Butan die Wärmekapazitäten sowie die Kompressibilitäten miteinander verglichen. Die Simulationen erfolgen dabei alle im isobar-isothermen Ensemble bei Temperaturen bis zu 423,15 K und Drücken bis zu 100 MPa. Dabei soll geklärt werden, ob es Temperatur- und Druckabhängigkeiten gibt. Bei einem starren Molekülmodell muss eine Konformation vor der Simulation festgelegt werden. In dieser Dissertation werden dafür (all-)trans- und (all-)gauche Konformationen verwendet. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Bestimmung der Energie und der Dichte mit Mischungen starrer Moleküle verschiedener Konformationen. Können diese Mischungen die Ergebnisse flexibler Simulationen annähern? Dabei wird auf eine ausführliche Beschreibung der Dieder- und Bindungswinkelverteilungen der flexiblen Simulationen zurückgegriffen. Auf dieser Grundlage werden dann die Konformationsverhältnisse für die starren Mischungen festgelegt. Neben diesen Fragestellungen soll auch am Beispiel von n-Octan die Abschätzung des chemischen Potentials über eine Integration von simulierten Dichtedaten vorgestellt. Prinzipiell wäre es möglich diesen Vergleich auch mit molekulardynamischen Simulationen durchzuführen. Beide Methoden sollten zu den gleichen Ergebnissen führen. Allerdings ist es in der Praxis bei vielen molekulardynamischen Simulationsprogrammen nicht oder nur unter erheblichen Schwierigkeiten möglich, Bindungswinkel, Diederwinkel und Bindungslängen

gleichzeitig konstant zu halten. Außerdem kann bei molekulardynamischen Simulationen, insbesondere bei hohen Drücken, die Äquilibration ausgehend von einer Startkonfigurationen Schwierigkeiten bereiten. Dagegen ist die Äquilibration mit dem Monte-Carlo-Verfahren meist schnell und zuverlässig möglich.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

In **Kapitel 2** wird der Metropolis-Algorithmus für das kanonische und isobar-isotherme Ensemble beschrieben. Darüber hinaus werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Configurational-Bias-Algorithmen detailliert erklärt: Der Coupled-Decoupled-Algorithmus von Martin und Siepmann und ein bibliotheksorientierter Algorithmus von Maginn und Macedonia.

In **Kapitel 3** werden zusätzliche Simulationstechniken wie periodische Randbedingungen, Minimum-Image-Convention und Potential-Cutoff beschrieben. Diese sind notwendig, da Computersimulationen nur mit einer verhältnismäßig kleinen Anzahl von Teilchen auskommen müssen.

In **Kapitel 4** werden die in dieser Arbeit bestimmten thermodynamischen Größen und die dafür verwendeten Methoden vorgestellt.

Kapitel 5 beschreibt die drei verwendeten Monte-Carlo-Programme und den Ablauf der Simulationen. Darüber hinaus werden die unterschiedlichen Molekülmodelle in dieser Arbeit ausführlich diskutiert.

Kapitel 6 zeigt die Ergebnisse der flexiblen und starren Modelle im Vergleich.

Kapitel 7 bietet eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick.

Im Anhang befinden sich die Ergebnisse der Simulationen der verschiedenen Modelle und Mischungen. Für das flexible Modell sind die Dichte, die Gesamtenergie sowie ihre einzelnen Teilbeträge angegeben. Für die starren Modelle sind die Dichten, die residuellen Energien, die residuellen Enthalpien, die Kompressibilitäten und residuellen Wärmekapazitäten aller starren Modelle und Mischungen aufgelistet. Auch wenn es nicht das Ziel dieser Arbeit war Referenzwerte zu erzeugen, können diese Daten womöglich als Vergleich für eigene Simulation dienen.

Kapitel 2

Die Monte-Carlo-Methode

2.1 Grundlagen

In der statistischen Thermodynamik steht man vor dem Problem, Ensemble-Mittelwerte einer thermodynamischen Größe A durch Integration über alle möglichen Konfigurationen des Systems berechnen zu müssen:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{R}) \rho^{\text{Ens}}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (2.1)$$

$\rho^{\text{Ens}}(\mathbf{R})$ steht für die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Konfiguration \mathbf{R} eines Ensembles. Im kanonischen Ensemble gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho^{\text{Ens}}(\mathbf{R}) = \rho^{NVT}(\mathbf{R}) = \frac{\exp[-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{R})]}{\int \exp[-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{R})] d\mathbf{R}}. \quad (2.2)$$

Dabei steht β für $1/k_{\text{B}}T$ mit der Boltzmann-Konstanten k_{B} und $U_{\text{pot}}(\mathbf{R})$ für die potentielle Energie einer Konfiguration \mathbf{R} . Setzt man nun Gleichung (2) in (1) ein, so folgt

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int A(\mathbf{R}) \exp[-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{R})] d\mathbf{R}}{\int \exp[-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{R})] d\mathbf{R}}. \quad (2.3)$$

Gleichung 2.3 ist zwar exakt gültig, da hier der Mittelwert über alle Konfigu-

rationen \mathbf{R} gebildet wird, allerdings lässt sie sich nicht analytisch auswerten. Da die Integrale mehrdimensional sind (in der Regel über 100) scheitern auch konventionelle numerische Integrationsmethoden bei der Bestimmung von $\langle A \rangle$. Das Ziel einer molekularen Monte-Carlo-Simulation liegt nun darin, eine ausreichend große Zahl n an Konfigurationen zu erzeugen und die Integrale in Gleichung (3) durch Summen zu ersetzen

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^n A(\mathbf{R}_i) \exp[-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_i)]}{\sum_{i=1}^n \exp[-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_i)]}. \quad (2.4)$$

Mit zunehmender Anzahl n nähert man sich statistisch dem gesuchten Mittelwert. Für einen effizienten Monte-Carlo-Algorithmus ist entscheidend, auf welche Weise die Konfigurationen bestimmt werden. Ein rein zufälliges Ermitteln der Konfigurationen, würde in angemessener Zeit nicht zu einer Lösung führen, da viele Konfigurationen wegen Überlappungen eine hohe potentielle Energie besitzen. Sie haben einen kleinen Boltzmann-Faktor und tragen deshalb nur sehr wenig zum Mittelwert bei. Eine sehr große Anzahl n von Konfigurationen wäre notwendig, um wenigstens einige zu erhalten, die einen bedeutenden Beitrag zum Mittelwert haben. Es bedarf daher spezieller Verfahren, um für ein bestimmtes Ensemble möglichst repräsentative Konfigurationen zu erzeugen, die dann eine genaue Abschätzung der Ensemble-Mittelwerte ermöglichen. In der Praxis wird der Metropolis-Algorithmus genutzt, welcher auf dem Importance-Sampling beruht. Eine Konfiguration entsteht dabei durch geringfügige Veränderung einer günstigen, bereits akzeptierten Konfiguration.

2.1.1 Metropolis-Algorithmus

Importance-Sampling ist eine Technik zur Erzeugung von Konfigurationen gemäß einer bestimmten statistisch-mechanischen Verteilung, zur Steigerung der Effizienz von Monte-Carlo-Simulationen [18]. Zu diesem Zweck wird ein zusätzliches Akzeptanzkriterium für die Bewegung der Moleküle eingeführt,

das eine häufigere Entstehung der wichtigen Zustände ermöglicht. Zustände mit höherer Wahrscheinlichkeit kommen im Laufe der Simulation demnach häufiger vor als Zustände mit niedrigerer Wahrscheinlichkeit. Eine übliche Methode ist der Metropolis-Algorithmus aus dem Jahre 1955 [1]. Dabei wird für den Übergang von einem alten Zustand \mathbf{a} zu einem neuen Zustand \mathbf{n} , eine Übergangswahrscheinlichkeit $\pi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n})$ eingeführt. Dementsprechend gibt $\pi(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a})$ die Wahrscheinlichkeit für den umgekehrten Übergang von \mathbf{n} zu \mathbf{a} an. Die Wahl der Übergangswahrscheinlichkeit ist dabei beliebig, solange die Bedingung des Detailed Balance [18] erfüllt ist

$$\rho(\mathbf{a})\pi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = \rho(\mathbf{n})\pi(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a}). \quad (2.5)$$

Hier stehen $\rho(\mathbf{a})$ und $\rho(\mathbf{n})$ für die Wahrscheinlichkeitsdichten der Zustände \mathbf{a} und \mathbf{n} . Detailed Balance fordert, dass im Gleichgewicht die Häufigkeit des Übergangs von \mathbf{a} zu \mathbf{n} gleich der Häufigkeit des umgekehrten Übergangs sein soll. Die Übergangswahrscheinlichkeit muss nun so modifiziert werden, dass die entsprechende Grenzverteilung erzeugt wird. Dazu wird ein zusätzliches Akzeptanzkriterium eingeführt, welches die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Übergang zwischen zwei Zuständen akzeptiert wird. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten gilt dann

$$\pi(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n})\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) \quad (2.6)$$

und

$$\pi(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a}) = \alpha(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a})\text{acc}(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a}). \quad (2.7)$$

Dabei stehen $\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n})$ und $\text{acc}(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a})$ für die Akzeptanzkriterien der Übergänge von \mathbf{a} nach \mathbf{n} und \mathbf{n} nach \mathbf{a} . Mit $\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n})$ und $\alpha(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a})$ für \mathbf{n} werden die Wahrscheinlichkeiten beschrieben, einen Übergangsversuch vor Anwendung des Akzeptanzkriteriums zu erzeugen. Allgemein wird eine symmetrische Matrix α gewählt, da hier die Bedingung des Detailed Balance

stets erfüllt ist. Für α gilt somit

$$\alpha(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a}) = \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}). \quad (2.8)$$

Setzt man nun die Gleichungen 2.6 und 2.7 in Gleichung 2.5 ein, so folgt:

$$\rho(\mathbf{a})\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = \rho(\mathbf{n})\text{acc}(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a}) \rightarrow \frac{\text{acc}(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a})}{\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n})} = \frac{\rho(\mathbf{a})}{\rho(\mathbf{n})}. \quad (2.9)$$

Beim Metropolis-Algorithmus gilt für das Akzeptanzkriterium:

$$\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = \begin{cases} 1 & \text{für } \rho(\mathbf{n}) \geq \rho(\mathbf{a}) \\ \frac{\rho(\mathbf{n})}{\rho(\mathbf{a})} & \text{für } \rho(\mathbf{n}) < \rho(\mathbf{a}), \end{cases} \quad (2.10)$$

zusammengefasst $\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = \min[1, \frac{\rho(\mathbf{n})}{\rho(\mathbf{a})}]$;

das heißt:

- Für $\rho(\mathbf{n}) \geq \rho(\mathbf{a}) \rightarrow$ Die neue Konfiguration wird immer akzeptiert.
- Für $\rho(\mathbf{n}) < \rho(\mathbf{a}) \rightarrow$ Die neue Konfiguration wird nur mit der Wahrscheinlichkeit $\rho(\mathbf{n})/\rho(\mathbf{a})$ akzeptiert. In diesem Fall wird durch Vergleich mit einer gleichverteilten Zufallszahl ξ zwischen 0 und 1 entschieden, ob der Übergang von \mathbf{a} zu \mathbf{n} dann angenommen oder abgelehnt wird. Ist das Akzeptanzkriterium aus Gleichung (10) nicht erfüllt, so wird der alte Zustand \mathbf{a} als neuer Zustand \mathbf{n} angenommen.

Der Metropolis-Algorithmus erlaubt es also, basierend auf dem Quotienten $\rho(\mathbf{n})/\rho(\mathbf{a})$, Zustände mit einer gewünschten Verteilung zu erzeugen. Die Größe $\langle A \rangle$ kann nun über eine einfache Mittelwertbildung der n Zustände bestimmt werden

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\mathbf{R}_i), \quad (2.11)$$

da diese bereits einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsverteilung entsprechen.

2.1.2 Kanonisches NVT -Ensemble

Im kanonischen Ensemble gilt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho^{NVT} \propto \exp[-\beta U_{\text{pot}}(\mathbf{R})]. \quad (2.12)$$

Für den Quotienten aus der Wahrscheinlichkeitsdichte des neuen Zustands \mathbf{n} und des alten Zustands \mathbf{a} folgt

$$\frac{\rho(\mathbf{R}_n)}{\rho(\mathbf{R}_a)} = \exp(-\beta[U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_n) - U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_a)]). \quad (2.13)$$

In der praktischen Umsetzung gilt dann für den Metropolis-Algorithmus im kanonischen Ensemble:

1. Die potentielle Energie $U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_a)$ einer bestehenden Konfiguration \mathbf{R}_a wird bestimmt.
2. Eine neue Konfiguration \mathbf{R}_n wird durch zufällige Rotation oder Translation eines Moleküls j erzeugt.
3. Die potentielle Energie $U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_n)$ der neuen Konfiguration \mathbf{R}_n wird bestimmt.
4. Die neue Konfiguration \mathbf{R}_n wird mit der Wahrscheinlichkeit $\text{acc}(\mathbf{R}_a \rightarrow \mathbf{R}_n) = \min[1, \exp(-\beta[U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_n) - U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_a)])]$ akzeptiert, anders ausgedrückt

$$\text{acc}(\mathbf{R}_a \rightarrow \mathbf{R}_n) = \begin{cases} 1 & \text{für } U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_a) \geq U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_n) \\ \exp[-\beta \Delta U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_a \rightarrow \mathbf{R}_n)] & \text{für } U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_a) < U_{\text{pot}}(\mathbf{R}_n). \end{cases} \quad (2.14)$$

Demnach wird eine neue Konfiguration akzeptiert, wenn sie energetisch niedriger als die Ausgangskonfiguration ist. Ist die Energie der neuen Konfigurationen höher, so wird diese Konfiguration mit einer Wahrscheinlichkeit von

$\exp[-\beta\Delta U_{\text{pot}}]$ angenommen. Ansonsten wird die alte Konfiguration \mathbf{R}_a zur neuen Konfiguration \mathbf{R}_n .

2.1.3 Isobar-isothermes NpT -Ensemble

In dieser Arbeit werden alle Simulationen im NpT -Ensemble durchgeführt. Hierbei ist das Volumen variabel, während Druck, Temperatur und Teilchenzahl festgelegt sind. Im NpT -Ensemble findet demnach neben den Translations- und Rotationsverschiebungen, auch eine Volumenänderung der Simulationsbox statt. Im Gegensatz zum kanonischen Ensemble, ist die potentielle Energie des Systems nun auch eine Funktion des Volumens. Zur Vereinfachung der Berechnung der potentiellen Energie einer neuen Konfiguration, werden in der folgenden Betrachtung die Koordinaten der Teilchen skaliert. Die Relativkoordinaten \mathbf{s}_i eines Moleküls i in einer kubischen Simulationsbox mit der Seitenlänge L lassen sich über

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{r}_i/L \quad (2.15)$$

bestimmen. Hier steht \mathbf{r}_i für die unskalierten Koordinaten des i -ten Moleküls. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung im NpT -Ensemble ist durch

$$\rho^{NpT} \propto V^N \exp[-\beta(U_{\text{pot}}(\mathbf{s}^N; V) + pV)] \quad (2.16)$$

gegeben. Diese Verteilung kann ebenfalls mit dem Metropolis-Algorithmus erzeugt werden. Der Algorithmus soll hier für den Fall einer kubischen Simulationsbox der Seitenlänge L beschrieben werden:

1. Es wird die potentielle Energie $U_{\text{pot}}^{\text{alt}}((\mathbf{s}^N; V^{\text{alt}}))$ einer Konfiguration mit dem Volumen V^{alt} bestimmt.
2. Ein neues Volumen V^{neu} wird durch

$$V^{\text{neu}} = V^{\text{alt}} + (2\xi - 1)\delta V_{\text{max}} \quad (2.17)$$

erzeugt. ξ ist hier wieder eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1. Für die Koordinaten des Moleküls i gilt dann

$$\mathbf{r}_i^{\text{neu}} = \gamma \mathbf{r}_i^{\text{alt}} \quad \text{mit} \quad \gamma = \left(\frac{L^{\text{neu}}}{L^{\text{alt}}} \right) \quad (2.18)$$

3. Es wird die potentielle Energie $U_{\text{pot}}^{\text{neu}}(\mathbf{s}^N; V^{\text{neu}})$ der Konfiguration mit dem neuen Volumen bestimmt.
4. Die neue Konfiguration mit dem Volumen V^{neu} wird akzeptiert, wenn

$$\min(1, \exp[-\beta(U_{\text{pot}}^{\text{neu}} - U_{\text{pot}}^{\text{alt}} + p(V^{\text{neu}} - V^{\text{alt}})) + N \ln(\frac{V^{\text{neu}}}{V^{\text{alt}}})]) \geq \xi. \quad (2.19)$$

Volumenveränderungen sind rechnerisch aufwendiger als gewöhnliche Translations- und Rotationsverschiebungen, da hier alle Wechselwirkungen zwischen den Teilchen neu berechnet werden müssen. Allerdings genügen in der Regel wesentlich weniger Volumenbewegungen als Teilchenbewegungen. Bei einer Simulation mit N Molekülen ist ein Verhältnis von Teilchen- zu Volumenbewegungen von $N : 1$ oft ausreichend.

2.2 Bewegungen

2.2.1 Translationsbewegungen

Eine neue Konfiguration des Systems \mathbf{n} kann durch Translation eines zufällig gewählten Teilchens i erzeugt werden. Für die Verschiebung eines Teilchens i mit den Ortskoordinaten $\mathbf{r}_i^{\text{alt}}$ in der alten Konfiguration \mathbf{R}_a , gilt dann

$$\mathbf{r}_i^{\text{neu}} = \mathbf{r}_i^{\text{alt}} + \delta \mathbf{r} \quad (2.20)$$

mit

$$\delta \mathbf{r} = (2\xi - 1) \delta \mathbf{r}_{\text{max}}. \quad (2.21)$$

Dabei steht ξ wieder für eine Zufallszahl zwischen 0 und 1. Die Variable $\delta\mathbf{r}_{\max}$ ist der Verschiebungsparameter und gibt die maximale Verschiebung des Teilchens an. Der Verschiebungsparameter ist wichtig für die Effizienz einer Metropolis-Monte-Carlo-Simulation.

Wählt man ein kleines $\delta\mathbf{r}_{\max}$, so werden zwar viele neue Konfigurationen akzeptiert, allerdings unterscheiden sich diese nur sehr geringfügig von der alten Konfiguration. Zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften bedarf es dann längerer Simulationszeiten, bis eine repräsentative Zahl von Konfigurationen durchlaufen wäre.

Ein zu großes $\delta\mathbf{r}_{\max}$ führt dagegen zu häufigen Ablehnungen der neuen Konfigurationen, aufgrund von Teilchenüberlappungen. Die Wahl der maximalen Schrittweite ist dichteabhängig und muss bei jeder Simulation optimiert werden. So können in der Gasphase eher größere Werte für $\delta\mathbf{r}_{\max}$ gewählt werden. In dichten Systemen werden eher kleinere Schrittweiten gewählt, um Überlappungen zu vermeiden. Die Optimierung kann automatisiert ablaufen. Während der Simulation wird die Akzeptanzrate, also der Quotient aus Anzahl der akzeptierten Konfigurationen und Anzahl der neu erzeugten Konfigurationen, berechnet. Ist die Akzeptanzrate sehr hoch, so muss $\delta\mathbf{r}_{\max}$ erhöht werden, bis eine gewünschte Akzeptanz erreicht ist und umgekehrt. Die Wahl der optimalen Akzeptanzrate ist systemsabhängig und liegt eher als Faustregel zwischen 20–50%.

2.2.2 Rotationsbewegungen starrer Moleküle

Es gibt zahlreiche Algorithmen für die Rotation eines Moleküls in Monte-Carlo-Simulation. Es hängt ab von den verwendeten Molekültypen, welche Algorithmen verwendet werden. Verschiedene Strategien für Rotationsbewegungen werden ausführlich von Allen und Tildesley [19] diskutiert.

Folgender Algorithmus ist eine Möglichkeit für die Rotationsbewegung eines starren und nicht linearen Moleküls:

1. Es wird zufällig eine raumfeste Achse x,y oder z gewählt.
2. Es wird eine zufällige Winkelveränderung $\delta\theta$ aus $[-\delta\theta_{\max}, \delta\theta_{\max}]$ gewählt, um die das Molekül gedreht werden soll. Dabei gibt $\delta\theta_{\max}$ den maximalen Drehwinkel um die gewählte Achse an. Sie wird vor der Simulation bestimmt und während der Simulation aktualisiert.
3. Das Molekül wird nun um einen Vektor parallel zur gewählten Achse und um den Massenschwerpunkt rotiert.

Die verwendeten Monte-Carlo-Programme in dieser Arbeit haben den Algorithmus implementiert.

2.2.3 Konformationsänderungen

Im Falle flexibler Moleküle, wie beispielsweise Alkane, reichen allein Translations- und Rotationsbewegungen nicht mehr aus. Es müssen auch Bewegungen ausgeführt werden, welche die Konformationen der Moleküle verändern. Beispiele sind

- „flip moves“, bei denen ein zufällig gewähltes Atom innerhalb der Kette um eine Achse gedreht wird, welche direkt durch die beiden benachbarten Atome gebildet wird [20]. Allerdings lassen sich auf diese Weise keine terminalen oder sekundäre C-Atome bewegen.
- Reptations-Bewegungen ermöglichen Konformationsänderungen langer linearer Ketten [21]. Ein Bereich der Kette mit mindestens einem Atom wird gelöscht und am anderen Ende mit zufälliger Position wieder eingesetzt.

- Pivot-Bewegungen eignen sich für verzweigte Moleküle [22]. Dabei wird ein ganzer Teil eines Moleküls um ein zufällig gewähltes Atom gedreht.

Diese Bewegungen werden meist mit dem gewöhnlichen Metropolis-Akzeptanzkriterium genutzt.

In den Simulationen dieser Arbeit, wurden hingegen Konformationsänderungen mit Configurational-Bias-Algorithmen erzeugt, bei denen Moleküle teilweise oder komplett neu aufgebaut werden. Das Akzeptanzkriterium weicht dabei vom klassischen Metropolis-Akzeptanzkriterium ab. Sie basieren auf dem Biased Sampling und werden im folgenden Abschnitt 2.3 diskutiert.

2.3 Biased Sampling

Der konventionelle Metropolis-Algorithmus scheitert insbesondere für komplexere Moleküle bei Verfahren, die vom erfolgreichen Einsetzen in die Simulationsbox abhängig sind.

Beispiele sind die Widom-Testteilchen-Methode zur Bestimmung des chemischen Potentials [23] oder die Simulation des Gibbs-Ensembles zur Untersuchung von Phasengleichgewichten [17, 24, 25].

Zufälliges Einsetzen der Moleküle in die Box führt fast immer zu Überlappungen mit der bestehenden Konfiguration, wodurch Simulationen ineffizient bzw. unmöglich werden. Außerdem können sich die Konformationen der Moleküle von denen in der Gasphase unterscheiden. Aus diesem Grund wurde die herkömmliche Monte-Carlo-Methode um Bewegungen erweitert, die nicht mehr völlig zufällig erfolgen, sondern konfigurationsabhängig. Solche Biased-Sampling-Techniken lenken die Wahl möglicher Testpositionen bevorzugt in Richtung niedrigerer Gesamtenergie. Es werden demnach Konformationen erzeugt, die eine erhöhte Wahrscheinlichkeit besitzen in eine bestehende Konfiguration zu passen. Bei konventionellen Monte-Carlo-Verfahren erfolgen die Testverschiebungen dagegen ohne

Berücksichtigung der erzeugten Konfigurationen. Erst bei der Entscheidung über die Annahme oder Ablehnung der Monte-Carlo-Bewegung wird die potentielle Energie der neuen Konfiguration als Information genutzt. Wegen der Bevorzugung von Molekülbewegungen, die zu einer niedrigeren Energie führen, liegt keine symmetrische Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix α mehr vor

$$\alpha(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a}) \neq \alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}). \quad (2.22)$$

Es ist damit auch nicht mehr direkt gewährleistet, dass die Bedingung für Detailed Balance erfüllt ist. Um trotzdem eine korrekte Boltzmann-Verteilung zu erzeugen, muss das Akzeptanzkriterium angepasst werden. Das grundlegende Prinzip soll kurz erläutert werden: Beim Biased Sampling ist die Wahrscheinlichkeit $\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n})$ für den Übergang zu einem neuen Zustand \mathbf{n} von der potentiellen Energie dieses Zustandes \mathbf{n} abhängig:

$$\alpha(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = f[U_{\text{pot}}(\mathbf{n})]. \quad (2.23)$$

Umgekehrt gilt für den Übergang von \mathbf{n} nach \mathbf{a} :

$$\alpha(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a}) = f[U_{\text{pot}}(\mathbf{a})]. \quad (2.24)$$

Setzt man die beiden Gleichungen in die Bedingung für Detailed Balance (Gleichung 2.5) ein, so folgt:

$$\frac{\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n})}{\text{acc}(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{a})} = \frac{f[U_{\text{pot}}(\mathbf{a})]}{f[U_{\text{pot}}(\mathbf{n})]} \exp(-\beta[U_{\text{pot}}(\mathbf{n}) - U_{\text{pot}}(\mathbf{a})]). \quad (2.25)$$

Ein mögliches Akzeptanzkriterium, welches obige Bedingung erfüllt, ist

$$\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = \min\left[1, \frac{f[U_{\text{pot}}(\mathbf{a})]}{f[U_{\text{pot}}(\mathbf{n})]} \exp(-\beta[U_{\text{pot}}(\mathbf{n}) - U_{\text{pot}}(\mathbf{a})])\right]. \quad (2.26)$$

Wenn man also eine beliebige Wichtungsfunktion $f(U_{\text{pot}})$ in den Algorithmus einführt, um die die Testbewegungen in Richtung erhöhter Akzeptanzwahrscheinlichkeiten zu lenken, kann man trotzdem eine korrekte

Boltzmann-Verteilung der Konfiguration erhalten. Das Akzeptanzkriterium muss dafür nur so angepasst werden, dass diese Bevorzugung entfernt wird und so die Bedingung des Detailed Balance erfüllt wird.

Eine Variante des Biased-Samplings ist Configurational-Bias Monte-Carlo (kurz CBMC), welches eine Methode zur Erzeugung von Konformationen langkettiger Moleküle ist. Das Prinzip ist in Abbildung 2.1 skizziert. Ausgehend von einer Startkonfiguration werden ganze Moleküle, oder auch nur ein Teil, „step-by-step“ [26] neu aufgebaut.

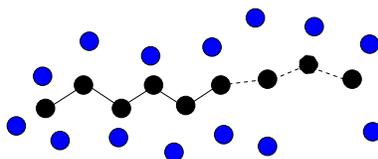


Abbildung 2.1: Configurational-Bias Monte-Carlo: Innerhalb einer bestehenden Konfiguration wird eine Kette neu aufgebaut.

Configurational-Bias Monte-Carlo (CBMC) basiert auf dem Rosenbluth-Algorithmus aus dem Jahre 1955 [27] und wurde ursprünglich zur Bestimmung des chemischen Potentials mit der Widom-Methode [23] auf einem dichtbesetzten Gitter entwickelt [14]. Später wurde diese Methode für Kontinuumsmodelle erweitert [28, 29] und ebenfalls zur Bestimmung des chemischen Potentials angewendet [30]. Mooij et al. kombinierten [30] Configurational-Bias dann mit dem Gibbs-Ensemble [17, 24, 25]. Im folgenden Abschnitt 2.3.1 soll das Prinzip des CBMC-Algorithmus erläutert werden.

2.3.1 Configurational-Bias Monte-Carlo

In der folgenden Betrachtung soll ein semiflexibles Molekül aus l Segmenten mit Hilfe des Configurational-Bias-Algorithmus aufgebaut werden. Dabei können sich nur die Dieder- und Bindungswinkel ändern. Die Bindungslängen

seien hingegen konstant. Diese Vereinfachung ist für viele Kraftfelder üblich, aber für den CBMC-Algorithmus allgemein nicht notwendig. Beim CBMC-Algorithmus trennt man die potentielle Energie einer Versuchskonformation in zwei Beiträge [18]:

- a) Die interne potentielle Energie u^{int} besteht aus allen Beiträgen, die durch intramolekulare, bindende Wechselwirkungen entstehen. Mit dem Winkelpotential u_{bend} und dem Diederpotential u_{tors} folgt

$$u^{\text{int}} = \sum u_{\text{bend}}(\theta) + \sum u_{\text{tors}}(\phi). \quad (2.27)$$

- b) Die externe potentielle Energie u^{ext} umfasst alle inter- und intramolekularen nicht-bindenden Wechselwirkungen. Beispielsweise können das Wechselwirkungen durch van-der-Waals oder Coulomb-Kräfte sein. Bezeichnet man das intramolekulare, nichtbindende Potential mit u^{intra} und das intermolekulare, nichtbindende Potential mit u^{inter} , so folgt

$$u^{\text{ext}} = \sum u^{\text{intra}} + \sum u^{\text{inter}}. \quad (2.28)$$

Diese Trennung ist allgemein für den CBMC-Algorithmus üblich, kann aber in speziellen Fällen auch anders erfolgen. Mit dem folgenden CBMC-Algorithmus kann nun ein zufällig gewähltes Molekül segmentweise neu aufgebaut werden, um eine neue Konformation \mathbf{n} zu erzeugen [18]:

1. Für das erste Segment $i = 1$ werden f mögliche Testpositionen zufällig in der Simulationsbox gewählt, die mit

$$\{\mathbf{s}\}_f = \{\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_f\} \quad (2.29)$$

bezeichnet werden. Eine Position \mathbf{s}_n für das erste Segment $i = 1$ wird dann mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_{i=1}^{\text{select}}(\mathbf{s}_n) = \frac{\exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(\mathbf{s}_n)]}{\sum_{j=1}^f \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(\mathbf{s}_j)]} \quad (2.30)$$

gewählt. Dabei ist u_1^{ext} die externe potentielle Energie des ersten Segments. Interne Wechselwirkungen kommen noch nicht vor. Der Nenner in Gleichung 2.30 ist der Rosenbluth-Faktor des ersten Segments

$$w_1^{\text{ext}}(\mathbf{n}) = \sum_{j=1}^f \exp[-\beta u_1^{\text{ext}}(\mathbf{s}_j)]. \quad (2.31)$$

2. Für die übrigen Segmente l des Moleküls werden jeweils k Versuchspositionen $\{\mathbf{b}\}_k = \{\mathbf{b}_1, \dots, \mathbf{b}_k\}$ erzeugt. Das Prinzip ist in Abbildung 2.2 an einem konkreten Beispiel veranschaulicht, wobei bereits $l - 1$ Segmente erzeugt wurden und nun ein weiteres Segment i hinzugefügt werden soll. Die Orientierungen der k Versuchssegmente sind dabei boltzmannverteilt bezüglich des internen Potentials u_i^{int} . Für die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen Versuchskonformation \mathbf{b} gilt demnach

$$p_i^{\text{test}}(\mathbf{b})d\mathbf{b} = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{int}}(\mathbf{b})]d\mathbf{b}}{\int \exp[-\beta u_i^{\text{int}}(\mathbf{b})]d\mathbf{b}}. \quad (2.32)$$

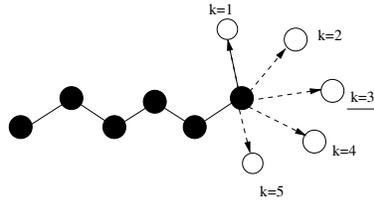


Abbildung 2.2: Erzeugung von k Versuchspositionen. Es werden keine externen Wechselwirkungen berücksichtigt.

3. Für alle k Versuchspositionen werden die externen Boltzmann-Faktoren $\exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(\mathbf{b}_j)]$ bestimmt und aus diesen

eine Versuchskonformation n mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_i^{\text{select}}(\mathbf{b}_n) = \frac{\exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(\mathbf{b}_n)]}{\sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(\mathbf{b}_j)]} \quad (2.33)$$

gewählt. Der Nenner in Gleichung 2.33 ist der externe Rosenbluth-Faktor w_i^{ext} des i -ten Segments

$$w_i^{\text{ext}}(\mathbf{n}) = \sum_{j=1}^k \exp[-\beta u_i^{\text{ext}}(\mathbf{b}_j)]. \quad (2.34)$$

4. Das ausgewählte Segment n wird zum i -ten Segment der Versuchskonformation \mathbf{n} der Kette.

Wenn die gesamte Kette entstanden ist, gilt für den gesamten Rosenbluth-Faktor W^{ext} der neuen Kette \mathbf{n}

$$W^{\text{ext}}(\mathbf{n}) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(\mathbf{n}). \quad (2.35)$$

Der Rosenbluth-Faktor der alten Konformation $W^{\text{ext}}(\mathbf{a})$, wird in einem ähnlichen Verfahren durch „Nachverfolgen“ [31, S. 335] bestimmt. Eine der vorliegenden Konformationen \mathbf{a} wird zufällig gewählt.

Es werden aber nur $f - 1$ Testpositionen für die Position des ersten Segments erzeugt. Für die übrigen Segmente werden jeweils $k - 1$ Versuchskonformationen gemäß Gleichung 2.32 neu bestimmt. Die alte Konformation ist dann die f -te Position des ersten Segments und die jeweils k -te Position der übrigen Segmente. Für den den Rosenbluth-Faktor der alten Konformation gilt dann

$$W^{\text{ext}}(\mathbf{a}) = \prod_{i=1}^l w_i^{\text{ext}}(\mathbf{a}). \quad (2.36)$$

Um nun die Bedingung für Detailed Balance zu erfüllen, wird der neue Zustand \mathbf{n} mit der Wahrscheinlichkeit

$$\text{acc}(\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{n}) = \min \left[1, \frac{W^{\text{ext}}(\mathbf{a})}{W^{\text{ext}}(\mathbf{n})} \right] \quad (2.37)$$

angenommen.

2.3.2 Erzeugung der Versuchskonformationen

Ein beliebtes Verfahren zur Erzeugung der Versuchskonformationen gemäß der Verteilung $\exp[-\beta u_i^{\text{int}}]$ ist die Boltzmann-Verwerfungsmethode (Boltzmann-Rejection-Scheme) [15, 32, 33]. Dabei wird auf einer Kugeloberfläche zufällig ein Vektor erzeugt und die zugehörige Bindungs- und Diederwinkelenergie berechnet. Der Vektor wird akzeptiert, wenn eine Zufallszahl ξ zwischen 0 und 1 kleiner als der Boltzmann-Faktor ist. Dieses Verfahren wird solange wiederholt, bis k Vektoren erzeugt worden sind. Die Vektoren werden hier nacheinander erzeugt. Allerdings wird dieses Verfahren insbesondere bei einer schmalen Verteilung ineffizient, wie zum Beispiel bei niedrigen Temperaturen und/oder verzweigten Molekülen.

Es werden hier viele Testkonformationen erzeugt, die abgelehnt werden.

Vlugt und Smit zeigten außerdem, dass mit der Verwerfungsmethode die Winkelverteilung für verzweigte Moleküle nicht immer korrekt erzeugt werden kann [34].

Möchte man, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, ausgehend von einer Kette C1-C2-C3-C4 zwei weitere an C4 verknüpfte Einheiten B1 und B2 erzeugen, so müssen die beiden Vektoren für die Positionen B1 und B2 gleichzeitig entstehen und nicht nacheinander [18].

Aus diesem Grund wurden zwei weitere Verfahren entwickelt:

- a) Die Vektoren für die Testpositionen werden alle vom Verzweigungspunkt aus simultan erzeugt. Anschließend wird wieder die konventionelle Verwerfungsmethode angewendet, allerdings mit den gleichen Nachteilen bezüglich der Ineffizienz bei schmalen Verteilungen [35].

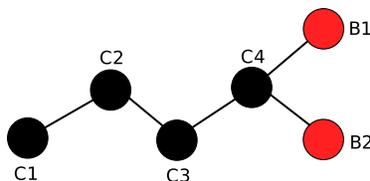


Abbildung 2.3: Erzeugung von k Versuchskonformationen. Es werden keine externen Wechselwirkungen berücksichtigt.

- b) Es wird eine zusätzliche MC-Simulation durchgeführt, um die korrekte Winkelverteilung zu erhalten [34]. Alle vom Verzweigungspunkt ausgehenden Einheiten werden wieder gleichzeitig erzeugt und dann gegeneinander zufällig verschoben. Anschließend erfolgt die Entscheidung über die Annahme oder Ablehnung der Versuchskonformation über ein Akzeptanzkriterium.

Beide Verfahren scheitern bei der Erzeugung der korrekten Verteilung, wenn mehrere Diederwinkel vorliegen, die sich dieselben beiden Zentralatome teilen (z.B. 2,3-Dimethylbutan) [18]. Hier sind Dieder- und Bindungswinkel nicht mehr unabhängig voneinander.

Alle Atome, die mit diesen Zentralatomen verbunden sind, müssten nun simultan erzeugt werden. Für ein Molekül wie 2,3-Dimethylbutan müsste eine Konformation des ganzen Moleküls in einem einzigen Schritt entstehen. Um das gleichzeitige Einsetzen vieler Einheiten zu vermeiden, wurden zwei Methoden entwickelt, die beide auf einer weiteren Trennung des internen Potentials in den Winkel- und Diederanteil beruhen.

- Beim Coupled-Decoupled-Ansatz von Martin und Siepmann [36] erfolgt die Erzeugung der Versuchskonformationen über jeweils einen getrennten CBMC-Schritt für die Bindungslängen, Bindungswinkel, Diederwinkel und nichtbindende Wechselwirkungen. Eine ausführlichere Beschreibung bietet Abschnitt 2.3.3.
- Beim Ansatz von Macedonia und Maginn [16] werden komplexe Mo-

leküle in Fragmente gespalten. In einer Vorsimulation werden dann Winkel für jedes Fragment mit der korrekten Winkelverteilung erzeugt, die dann in einer Fragmentbibliotheken gespeichert werden. Diese Bibliotheken werden dann bei der eigentlichen Hauptsimulation für die Versuchskonformationen genutzt. Dieser Ansatz wird in Abschnitt 2.3.6 genauer erläutert.

2.3.3 Coupled-Decoupled-Algorithmus

Die Moleküle seien in der folgenden Betrachtung, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, semiflexibel. Die Erzeugung der Versuchskonformationen verläuft nun über eine Trennung der einzelnen Komponenten: in Bindungswinkel, Diederwinkel und Dispersionswechselwirkungen. Die Dispersionswechselwirkungen bzw. externen Wechselwirkungen werden dabei mit dem Lennard-Jones-Potential u_{LJ} (siehe Abschnitt 4.1.1) beschrieben. Für jeden Freiheitsgrad erfolgt ein separater CBMC-Schritt.

Nach dem Konzept von Martin und Siepmann können die einzelnen CBMC-Schritte in verschiedenen Abhängigkeiten zueinander stehen [36]:

Entkopplung von Winkel-, Dieder- und LJ-Beiträgen: Die Wahl der einzelnen Freiheitsgrade erfolgt unabhängig voneinander.

Im ersten CBMC-Schritt werden zunächst n_{chbend} Bindungswinkel erzeugt und ein Winkel gewählt. Mit diesem festgelegten Bindungswinkel werden in einem weiteren CBMC-Schritt, n_{chtors} Diederwinkel erzeugt und ein Diederwinkel bestimmt. Im letzten CBMC-Schritt werden dann die die externen Wechselwirkungen bzw. Lennard-Jones-Wechselwirkungen berücksichtigt.

Allerdings hat die vollständige Entkopplung den Nachteil, dass sobald Bindungs- und Diederwinkel festgelegt sind, nur noch *eine* mögliche Versuchskonformation für den letzten CBMC-Schritt vorliegt ($n_{\text{chLJ}} = 1$). Für die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Versuchskonformation

mit der Kettenlänge l , gilt bei der Entkopplung aller Freiheitsgrade

$$\mathcal{P}_{gen} = \prod_{s=1}^l \left[\frac{\exp[-\beta u_{LJ}(i)]}{w_s^L} \right] \left[\frac{\exp[-\beta u_{tors}(j)]}{w_s^B} \right] \left[\frac{\exp[-\beta u_{bend}(k)]}{w_s^T} \right]. \quad (2.38)$$

Hier steht w_s^L für den Rosenbluth-Faktor des CBMC-Schritts zur Bestimmung der Lennard-Jones-Wechselwirkungen des Segment s

$$w_s^L = \sum_{i=1}^{n_{chLJ}} \exp[-\beta u_{LJ}(i)], \quad (2.39)$$

w_s^T steht für den Rosenbluth-Faktor des CBMC-Schritts zur Bestimmung der Diederwinkel des Segment s

$$w_s^T = \sum_{j=1}^{n_{chtors}} \exp[-\beta u_{tors}(j)] \quad (2.40)$$

und w_s^B für den Rosenbluth-Faktor des CBMC-Schritts zur Bestimmung der Bindungswinkel des Segments s

$$w_s^B = \sum_{k=1}^{n_{chbend}} \exp[-\beta u_{bend}(k)]. \quad (2.41)$$

Die neue Kette n wird akzeptiert mit der Wahrscheinlichkeit

$$acc = \min \left(1, \frac{\prod_{s=1}^l w_s^L(n) w_s^T(n) w_s^B(n)}{\prod_{s=1}^l w_s^L(a) w_s^T(a) w_s^B(a)} \right). \quad (2.42)$$

Kopplung der Energiebeiträge: Die Bestimmung der Freiheitsgrade erfolgt nicht mehr unabhängig voneinander. Jeder CBMC-Schritt schiekt mehrere mögliche Konformationen in den jeweils nächsten Schritt.

Terme gelten als gekoppelt, wenn der Rosenbluth-Faktor des ersten Terms, im Rosenbluth-Faktor des zweiten Terms auftaucht.

Im ersten CBMC-Schritt werden n_{chbend} Bindungswinkel bestimmt und an den nachfolgenden gekoppelten CBMC-Schritt weitergegeben. Zur Bestimmung von n_{chLJ} Testkonformationen wird dann jeweils eine CBMC-Wahl der Diederwinkel durchgeführt. Im letzten CBMC-Schritt wird aus den n_{chLJ} Positionen eine Versuchskonformation unter Berücksichtigung der Lennard-Jones-Wechselwirkungen gewählt.

Für die Wahrscheinlichkeit einer Versuchskonformation erhält man

$$\mathcal{P}_{\text{gen}} = \prod_{s=1}^l \left[\frac{\exp[-\beta u_{\text{LJ}}(i)] w_i^T}{w_s^L} \right] \left[\frac{\exp[-\beta u_{\text{tors}}(j)] w_j^B}{w_i^T} \right] \left[\frac{\exp[-\beta u_{\text{bend}}(k)]}{w_j^B} \right]. \quad (2.43)$$

mit den gekoppelten Rosenbluth-Faktoren

$$w_s^L = \sum_{i=1}^{n_{\text{chLJ}}} \exp[-\beta u_{\text{LJ}}(i)] w_i^T \quad (2.44)$$

$$w_i^T = \sum_{j=1}^{n_{\text{chtors}}} \exp[-\beta u_{\text{tors}}(j)] w_j^B \quad (2.45)$$

$$w_j^B = \sum_{k=1}^{n_{\text{chbend}}} \exp[-\beta u_{\text{bend}}(k)]. \quad (2.46)$$

Die neue Kette wird akzeptiert mit der Wahrscheinlichkeit

$$\text{acc} = \min \left(1, \frac{\prod_{s=1}^l w_s^L(\text{n})}{\prod_{s=1}^l w_s^L(\text{a})} \right). \quad (2.47)$$

Der Nachteil der Kopplung aller Energiebeiträge liegt in der Notwendigkeit $n_{\text{chLJ}} n_{\text{chbend}} n_{\text{chtors}}$ Vektoren erzeugen zu müssen.

Coupled-Decoupled-Ansatz: Bei diesem Coupled-Decoupled-Ansatz sind die CBMC-Schritte zur Wahl der Torsionswinkel und der Lennard-Jones-Sites gekoppelt, während die CBMC-Wahl der Bindungswinkel in zwei entkoppelte Teile A und B getrennt ist.

Das Prinzip kann mit Abbildung 2.3 veranschaulicht werden: Ausgehend von Atom C4 sollen wieder zwei weitere Atome B1 und B2 erzeugt werden. In Teil A der Winkelauswahl, werden über eine CBMC-Wahl die Bindungswinkel $\Theta_{C3,C4,B1}$ und $\Theta_{C3,C4,B2}$ bestimmt. Bei diesem Schritt werden nur die Bindungswinkelenergien $u_{\text{bend}}^{[a]}(\Theta_{C3,C4,B1})$ und $u_{\text{bend}}^{[a]}(\Theta_{C3,C4,B2})$ beachtet. Mit den Winkeln $\Theta_{C3,C4,B1}$ und $\Theta_{C3,C4,B2}$ werden nun im entkoppelten Teil B, n_{chbend} Pseudo-Diederwinkel erzeugt. Dabei werden die Atome B1 und B2 um die Achse C3–C4 gedreht. Ein Winkel wird dann mit einem CBMC-Schritt, unter Berücksichtigung der Bindungswinkelenergie $u_{\text{bend}}^{[b]}(\Theta_{B1,C4,B2})$, gewählt. Anschließend werden in einer weiteren CBMC-Wahl, n_{chLJ} Torsionswinkel $\phi_{C2,C3,C4,B1}$ zwischen den Atomen C2,C3,C4 und einem neu erzeugten Atom B1 (oder auch B2) bestimmt. Dafür werden für jeden der zu bestimmenden n_{chLJ} Torsionswinkel, n_{chtor} zufällige Orientierungen auf einem Kegel entlang der Achse C3–C4 ermittelt und jeweils ein Torsionswinkel gewählt. Diese n_{chLJ} Versuchskonformationen werden in den letzten gekoppelten CBMC-Schritt geschickt. In diesem Fall gilt für die Wahrscheinlichkeit einer Konformation

$$\mathcal{P}_{\text{gen}} = \prod_{s=1}^l \left[\frac{\exp[-\beta u_{\text{LJ}}(i)] w_i^T}{w_s^{\text{L}}} \right] \left[\frac{\exp[-\beta u_{\text{tors}}(j)]}{w_i^T} \right] B(n) \quad (2.48)$$

mit

$$B(n) = \left(\prod_{a=1}^2 \left[\frac{\exp[-\beta u_{\text{bend}}^{[a]}(k)]}{w_s^{[a]}} \right] \right) \left[\frac{\exp[-\beta u_{\text{bend}}^{[b]}(k)]}{w_s^{[b]}} \right]. \quad (2.49)$$

Für die gekoppelten Rosenbluthfaktoren der CBMC-Schritte zur Bestimmung der Diederwinkel und LJ-Wechselwirkungen gilt

$$w_s^L = \sum_{i=1}^{n_{\text{chLJ}}} \exp[-\beta u_{\text{LJ}}(i)] w_i^T \quad (2.50)$$

$$w_i^T = \sum_{j=1}^{n_{\text{chtor}}} \exp[-\beta u_{\text{tors}}(j)]. \quad (2.51)$$

$$(2.52)$$

Für die Rosenbluthfaktoren der entkoppelten CBMC-Schritte zur Bestimmung der Bindungswinkel gilt

$$w_s^{[x]} = \sum_{i=1}^{n_{\text{chbend}}} \exp[-\beta u_{\text{bend}}^{[x]}(k)], \quad (2.53)$$

wobei x für einen der beiden Teile A oder B steht.

Mit

$$w_s^B = \left(\prod_{a=1}^2 w_s^{[A]} \right) \left(w_s^{[B]} \right) \quad (2.54)$$

folgt für die Wahrscheinlichkeit der Annahme der neuen Konformation \mathbf{n}

$$\text{acc} = \min \left(1, \frac{\prod_{s=1}^l w_s^L(\mathbf{n}) w_s^B(\mathbf{n})}{\prod_{s=1}^l w_s^L(\mathbf{a}) w_s^B(\mathbf{a})} \right). \quad (2.55)$$

Eine genaue Herleitung ist in [36] angegeben.

2.3.4 Beliebige Verteilungsfunktion zur Erzeugung der Versuchskonformationen

Ursprünglich wurden die Versuchsposition für Bindungswinkel und Diederwinkel mit einer idealen Verteilung erzeugt. Martin und Frischknecht [37] führten, auf einer Idee von Snurr et al. [38] basierend, das Konzept einer beliebigen Verteilungsfunktion ein. Diese Verteilungsfunktion muss lediglich positiv sein und bei Integration über den gesamten Raum 1 ergeben. So lässt sich die Effizienz eines CBMC-Algorithmus bei intelligenter Wahl der Verteilungsfunktion steigern. Es zeigte sich, dass eine gaußartige Verteilung zu einer höheren Akzeptanzrate der Versuchskonformationen führt und demnach weniger Versuchsorientierungen generiert werden müssen.

2.3.5 Dual-Cutoff

Vlugt et al. entwickelten 1998 eine weniger rechenintensive Version des CBMC-Algorithmus [39]. Dabei wird während des Wachstums der Kette ein kleinerer Cutoff für die nichtbindenden Wechselwirkungen gewählt. Der komplette Cutoff wird erst bei der Berechnung der Gesamtenergie der finalen Struktur bestimmt. Da sich die Energien der finalen Kette und der Kette während des Wachstums unterscheiden, muss das Akzeptanzkriterium allerdings angepasst werden.

2.3.6 Bibliotheksorientierter Ansatz

Maginn und Macedonia [16] entwickelten einen alternativen bibliotheksorientierten Ansatz zum Coupled-Decoupled-Algorithmus [36].

Dieser basiert ebenfalls auf einer Unterscheidung der einzelnen Freiheitsgrade. Die Bindungswinkel werden allerdings vor der eigentlichen Hauptsimulation mit der korrekten Boltzmann-Verteilung generiert. Dafür werden die Moleküle in Fragmente gespalten. Ein Fragment besteht aus einer zentralen

Wechselwirkungseinheit, die mit mindestens zwei weiteren Sites verbunden ist (siehe Abbildung 2.4).

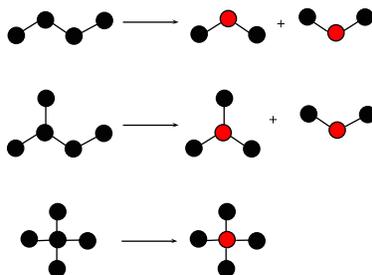


Abbildung 2.4: Spaltung der Moleküle in Fragmente.

Jedes Fragment besitzt eine eigene Bibliothek mit Konformationen bzw. Bindungswinkel. Diese Konformationen werden in Vorsimulationen erzeugt, in denen ausschließlich das Bindungswinkelpotential berücksichtigt wird. Die Bibliotheken werden anschließend in der Hauptsimulation verwendet, um mit einem CBMC-Algorithmus unter Beachtung der anderen Freiheitsgrade, das Molekül sukzessive neu aufzubauen. Diese Methode kann für lineare, verzweigte und zyklische Moleküle verwendet werden und ist in der Software Cassandra implementiert [40, 41].

2.3.7 Erzeugung einer Fragment-Bibliothek

Für jedes Fragment wird eine Monte-Carlo Simulation im kanonischen Ensemble in der idealen Gasphase bei gegebener Temperatur durchgeführt, um eine Bibliothek mit Konformationen zu erzeugen, deren intramolekulare harten Freiheitsgrade Boltzmann-verteilt sind.

Die Fragmentbibliothek wird mit einer Monte-Carlo-Simulation für jedes einzelne Fragment generiert. Die Ausgangskonfiguration wird für lineare und verzweigte Alkane zufällig erzeugt, indem die zentrale Wechselwirkungseinheit (Site) in den Ursprung gelegt wird und eine benachbarte Site entlang der x-Achse. Die verbleibenden Sites werden dann zufällig auf der Oberfläche ei-

ner Kugel verteilt, deren Radius ist durch die Bindungslänge bestimmt. Nun wird ein neues Fragment n aus dem alten Fragment a erzeugt, indem ein Polarwinkel aus der Kosinusverteilung $(-\Delta\cos(\psi_1), \Delta\cos(\psi_1))$ und ein Azimutwinkel aus $(-\Delta\psi_2, \Delta\psi_2)$ zufällig gewählt werden. Das klassische Metropolis-Akzeptanzkriterium entscheidet dann über die Annahme oder Ablehnung der Versuchskonformation

$$\text{acc}(a \rightarrow n) = \min(1, \exp(-\beta\Delta u_{\text{bend}})). \quad (2.56)$$

Bei konstanter Bindungslänge wird nur die Kenntnis der Änderung der Bindungswinkelenergie u_{bend} benötigt, da jedes Atom in einem Fragment nicht mehr als zwei Bindungen von einer anderen Site entfernt ist. Komplizierter ist die Erzeugung einer Bibliothek für ringförmige Moleküle, da in den Vorsimulationen die Bindungswinkel des gesamten Moleküls über Crank-Shaft-Bewegungen [41] verändert wird. Kartesische Koordinaten werden in regelmäßigen Abständen in einer Bibliothek gespeichert. Im Allgemeinen werden pro Fragment 10^5 Konformationen gespeichert, die MC-Simulation beträgt in der Regel 10^6 Schritte. Ist die Simulation zu kurz, kann eine falsche Verteilung der Bindungswinkeln erfolgen. Da zyklische Ringfragmente meist größer sind, müssen die Vorsimulationen meistens länger laufen. Um eine statistische Korrelation zwischen den einzelnen Konformationen zu vermeiden, werden die Koordinaten in größeren Abständen voneinander gespeichert.

2.3.8 Der CBMC-Algorithmus mit der Bibliothek

Im Folgenden soll der Wachstumsschritt in einer CBMC-Simulation, mit Hilfe der Bibliothek skizziert werden. Es soll ein Ensemble mit N Molekülen und konstanten Bindungslängen betrachtet werden.

1. Es wird ein Molekül a mit der Wahrscheinlichkeit $1/N$ gewählt.
2. Es wird eine der N_{bonds} Bindungen innerhalb des Moleküls mit der Wahrscheinlichkeit $1/(N_{\text{bonds}})$ gewählt.

3. Es wird eine Seite der Bindung ausgewählt und alle N^{del} Fragmente auf dieser Seite gelöscht.
4. Um die gelöschten Fragmente neu aufzubauen, wird eine Konformation j für das gelöschte Fragment i aus der zugehörigen Fragmentbibliothek mit einer Wahrscheinlichkeit p_{ij}^{frag} gewählt. Für p_{ij}^{frag} wird nur die Bindungswinkelenergie $u_{\text{bend}}(\theta)$ berücksichtigt.
5. Durch Drehen des neuen Fragments um die Bindung, die das vorherige Fragment und das neue Fragment verknüpft, werden k^{tors} Versuchorientierungen erzeugt. Die starre Rotation garantiert dabei die Beibehaltung des Bindungswinkels aus der Fragmentbibliothek.
6. Für jeden einzelnen Versuchs-Diederwinkel $k^{\text{dih}'}$ wird die Änderung der bindenden und nicht bindenden Energie $\Delta u_{ik'}^{\text{dih}}$ berechnet.
7. Nun wird ein Dieder mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_{ik}^{\text{dih}} = \frac{\exp[-\beta \Delta u_{ik}^{\text{dih}}]}{\sum_{k'=1}^{k^{\text{dih}}} \exp[-\beta \Delta u_{ik'}^{\text{dih}}]} \quad (2.57)$$

gewählt.

8. Die Schritte 4–7 werden wiederholt, bis alle gelöschten Fragmente hinzugefügt sind.

Die neue Kette n wird mit der Wahrscheinlichkeit

$$\text{acc} = \min \left(1, \frac{(\prod_{i=1}^{N^{\text{del}}} p_{ij}^{\text{frag}} p_{ik}^{\text{dih}})_{\text{an}}}{(\prod_{i=1}^{N^{\text{del}}} p_{ij}^{\text{frag}} p_{ik}^{\text{dih}})_{\text{na}}} \exp[-\beta(\Delta U_{\text{pot}})] \right) \quad (2.58)$$

angenommen.

Kapitel 3

Das Simulationsensemble und dessen Randbedingungen

3.1 Periodische Randbedingungen und Cutoff

Die im Vergleich zum Experiment sehr kleine Teilchenzahl sowie die endliche Größe der Simulationsbox können zu Artefakten führen. Beispielsweise liegt ein Großteil der Moleküle an den Grenzen der Simulationsbox, wobei dort andere Kräfte auftreten als im Zentrum der Box. Um diese Oberflächeneffekte zu vermeiden, werden die Simulationen mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Abbildung 3.1 veranschaulicht das Prinzip in zwei Dimensionen. Die farbige Box stellt das simulierte System dar. Die umgebenden Boxen und ihre Teilchen stellen exakte Kopien des simulierten Systems dar. Die Pfeile zeigen, dass sobald ein Teilchen die Simulationsbox verlässt, es von seiner Kopie auf der gegenüberliegenden Seite ersetzt wird. Die Teilchenzahl in der Box bleibt auf diese Weise konstant und das System besitzt keine Grenzen. Allerdings erhöht die Einführung periodischer Randbedingungen, die Zahl der Wechselwirkungen beträchtlich, wodurch die Rechenzeit

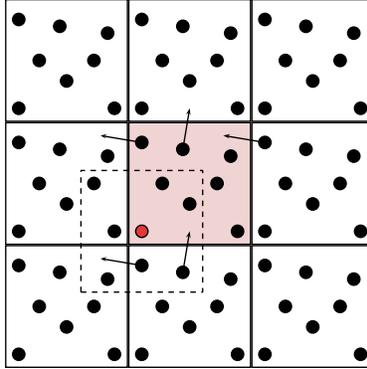


Abbildung 3.1: Periodic Boundary Condition.

sehr stark ansteigen würde. Deshalb werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen nach einem gewissen Abstand, dem Cutoff-Radius, nicht mehr berücksichtigt. Stattdessen wird ein Korrekturterm eingeführt, um die Wechselwirkungen außerhalb des Cutoff-Radius zu bestimmen. Bei der Berechnung des Gesamtpotentials werden dann nur Teilchen innerhalb des Cutoff-Radius berücksichtigt. Für ein System, dessen Wechselwirkungen nur durch Lennard-Jones-Wechselwirkungen (siehe auch Abschnitt 4.1.1) bestimmt ist, gilt für das Paarpotential $u_{ij}(r_{ij})$ zwischen zwei Teilchen i und j mit dem Abstand r_{ij}

$$u_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{ij}(r_{ij}) & \text{für } r \leq r_{\text{cut}} \\ 0 & \text{für } r > r_{\text{cut}}. \end{cases} \quad (3.1)$$

Für den Korrekturterm $u_{\text{lrc}}(r_{ij})$ (oder Long-Range-Correction, LRC) gilt dann

$$u_{\text{lrc}}(r_{\text{cut}}) = \frac{N\rho}{2} \int_{r_{\text{cut}}}^{\infty} 4\pi r_{ij}^2 u_{\text{LJ}}(r_{ij}) dr_{ij}. \quad (3.2)$$

Hier steht ρ für die Dichte des Systems.

Für das kanonische Ensemble mit einem konstanten r_{cut} reicht es, den Korrekturterm $u_{\text{lrc}}(r_{\text{cut}})$ im Laufe der Simulation einmal zu bestimmen. Im

NpT -Ensemble muss hingegen $u_{\text{rc}}(r_{\text{cut}})$ immer dann neu bestimmt werden, wenn die Dichte des Systems sich ändert. Ein Korrekturterm muss nicht nur zur Energie hinzugefügt werden, sondern auch zu den resultierenden thermophysikalischen Eigenschaften. Dazu gehören beispielsweise der Druck und das chemische Potential. Elektrostatische Wechselwirkungen, welche eine längere Reichweite haben, können in den meisten Fällen nicht der Einführung eines einfachen Cutoffs behandelt werden. Insbesondere gilt dies für Punktladungen, da die Energie für ein Ladungspaar nur mit r^{-1} abfällt. Hier müssen aufwendigere Verfahren wie die Ewald-Summation [10, 18] oder die Reaktionsfeldmethode [9] eingesetzt werden.

3.2 Minimum-Image-Convention

Um nun zu gewährleisten, dass jedes Teilchen nur mit der nächsten Kopie wechselwirken kann, wird die Minimum-Image-Convention angewendet. Das Prinzip ist durch die gestrichelte Linie in Abbildung 3.1 veranschaulicht. Dabei wird die Simulationsbox so verschoben, dass das betrachtete rote Teilchen im Zentrum liegt.

Die Wechselwirkungen werden dann unter Beachtung Bei der Minimum-Image-Convention sollte der Cutoff-Radius kleiner als die halbe Boxlänge sein. Insbesondere bei kleineren System müssen periodische Randbedingungen vorsichtig verwendet werden, um beispielsweise Wechselwirkungen eines Makromoleküls mit seiner Kopie zu vermeiden.

3.3 Die Simulationsbox

In vielen Simulationen wird eine kubische Simulationsbox verwendet. Die Ursache für diese Wahl liegt in der einfachen geometrischen Behandlung. Allerdings konnten Wittich und Deiters [42] für ionische Teilchen zeigen, dass die

Form der Simulationsbox auch zu systematischen Fehlern führen kann. Eine hexagonale Struktur kann beispielsweise niemals eine kubische Box raumfüllend einschließen. Dadurch entstehen in der Box Volumenbereiche, die leer bleiben und zusätzlich im Raum reproduziert werden, was zu Artefakten führt.

Kapitel 4

Kraftfelder

Um die potentielle Energie in molekularen Simulationen möglichst genau zu bestimmen, ist ein Kraftfeld nötig. Ein Kraftfeld beschreibt die Abhängigkeit der Energie eines Systems, von den Koordinaten seiner Teilchen. Die Gesamtenergie wird dabei als Summe der Beiträge einzelner physikalischer Kräfte angenähert. Allerdings ist es nicht möglich, diese Beiträge vollständig zu trennen, so dass es zwangsläufig zu Näherungen kommt. Eine typische Form eines empirischen Kraftfeldes ist:

$$U_{\text{gesamt}} = \underbrace{u_{\text{vdW}} + u_{\text{elect}}}_{\text{intermolekularWW}} + \underbrace{u_{\text{bond}} + u_{\text{bend}} + u_{\text{tors}}}_{\text{intramolekular}} \quad (4.1)$$

Dabei können sowohl die Anzahl der Beiträge als auch deren mathematische Formen variieren.

Die ersten beiden Terme in Gleichung 4.1 beschreiben die nichtbindenden van-der-Waals-Wechselwirkungen u_{vdW} und elektrostatischen Wechselwirkungen u_{elect} zwischen den Sites.

In den meisten Kraftfeldern werden die elektrostatischen Wechselwirkungen durch Coulombkräfte dargestellt, welche als Punktladungen im Zentrum der Sites abgebildet werden. Die van-der-Waals-Wechselwirkungen werden oft mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben [43]. Die letzten drei Terme in

Gleichung 4.1 stellen den Beitrag aus den inneren Freiheitsgraden resultierenden, intramolekularen Wechselwirkungen dar. Häufig wird das Bindungspotential u_{bond} sowie das Bindungswinkelpotential u_{bend} mit dem harmonischen Potential angenähert. In selteneren Fällen wird auch das physikalisch präzisere Morse-Potential [44] für die Beschreibung der Bindungsschwingung verwendet. Das Torsionspotential u_{tors} wird in der Regel durch eine Fourier-Cosinus-Reihe dargestellt. Molekulare Modelle, die der funktionellen Form von Gleichung 4.1 ähneln, bezeichnet man auch als Kraftfelder der ersten Generation. Zu diesen Kraftfeldern gehören AMBER [45], OPLS [46–48], CHARMM [49, 50] oder GROMOS [51], welche oft bei der Simulation organischer und biologischer Moleküle genutzt werden.

Darüber hinaus gibt es Kraftfelder im Rahmen eher technischer Anwendungen, zum Beispiel zur Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen, Kältemitteln oder ionischen Flüssigkeiten [52, Seite 146].

Kraftfelder der zweiten Generation beinhalten zusätzlich Korrelationsterme, welche die Kopplung der inneren Freiheitsgrade berücksichtigen.

Zu dieser Klasse gehören beispielsweise das MMFF94-Kraftfeld (Merck Molecular Force Field) [53], MM_n -Kraftfeld von Allinger [54], das Universal Force Field UFF [55] oder das COMPASS-Kraftfeld [56].

Ein Kraftfeld wird nicht nur durch seine funktionelle Form definiert, sondern auch durch die Art seiner Parametrisierung.

Aufgrund der zahlreichen Molekülmodelle, quantenmechanischen Verfahren und experimentellen Daten und Methoden bei der Anpassung, wird in der Literatur die Parametrisierung auch als „Kunst“ [57] bezeichnet. Einen Überblick findet man bei MacKerell [58, 59] und Allinger et al. [57]. Einige Strategien für einzelne Beiträge sollen kurz vorgestellt werden [60].

Bindungs-, Winkel- und Torsionspotential: Die jeweiligen Parameter können sowohl quantenmechanisch als auch durch experimentelle Daten bestimmt werden. Beispielsweise lassen sich Gleichgewichtsbin-

lungslängen und Gleichgewichtswinkel mit quantenmechanisch energetisch minimierten Strukturen gewinnen.

Es ist aber auch möglich diese Größen aus Röntgen- oder Neutronenstreuung an Kristallen zu erhalten [61]. Zur Bestimmung von Kraftkonstanten kann man neben der Normalmodenanalyse [62] auch experimentelle Schwingungsspektren [52] einsetzen.

Punktladungen: Die Ladungen des klassischen elektrostatischen Potentials kann man durch Anpassung an das quantenmechanisch-elektrostatische Potential über eine gewisse Anzahl von Punkten um das Molekül gewinnen. Wichtige Verfahren zur Anpassung sind CHELPG [63] und RESP [64].

Lennard-Jones-Potential: In der Regel können die Parameter nicht mit quantenmechanischen Methoden bestimmt werden, da besonders in der flüssigen Phase Mehrkörpereffekte berücksichtigt werden müssen. Deshalb müssen sie an experimentelle Daten angepasst werden. Das können beispielsweise Dichten, Verdampfungsenthalpien oder Wärmekapazitäten sein [46]. Eine weitere Möglichkeit ist die Anpassung an Phasengleichgewichte. Die Bestimmung der LJ-Parameter mit rein quantenmechanischen Methoden ist Gegenstand aktueller Forschung [65].

Gerade die Bestimmung der LJ-Parameter ist eine Herausforderung, da in den meisten Modellen mehrere Atomtypen parametrisiert werden müssen und meistens nur wenige experimentelle Daten vorliegen. Darüber hinaus sind viele Parameter gekoppelt, so dass die Veränderung einer Größe einen anderen Parameter beeinflussen kann. Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass die Bestimmung mit quantenmechanischen Methoden Gegenstand aktueller Forschung ist und bereits Fortschritte erzielt wurden.

In dieser Arbeit wurde das TraPPE-United-Atom-Kraftfeld (Transferable Potential for Phase Equilibration) für lineare und verzweigte Alkane verwendet

[15, 36]. Bei einem United-Atom-Modell (UA-Modell) werden die Wasserstoffatome mit dem nächstgelegenen Schweratom als einzelne Wechselwirkungseinheit zusammengefasst. Alkane lassen sich so aus lediglich vier Sites zusammensetzen: CH₃, CH₂, CH und ein quartäres C-Atom.

Bei einem Explicit-Hydrogen-Modell bzw. All-Atom-Modell, werden alle Wasserstoffatome als einzelne Sites betrachtet.

Neben der Reduzierung der Anzahl der Sites, sind United-Atom-Modelle zudem elektrisch neutral. Rechenintensive Verfahren wie die Ewald-Summation [10, 18] zur Bestimmung der Coulomb-Wechselwirkungen können so eingespart werden. Dadurch ist es auch möglich, größere Systeme zu untersuchen. Trotz der erheblichen Reduzierung Komplexität können experimentelle Phasendiagramme und kritische Punkte gut reproduziert werden. In den letzten Jahren ist das TraPPE-Kraftfeld, um zahlreiche Substanzklassen und das Explicit-Hydrogen-Modell erweitert worden [66–73]. In den folgenden Abschnitten 4.1.1–4.1.4 werden die inter- und intramolekularen Beiträge des TraPPE-UA-Modells genauer erläutert.

4.1 Das TraPPE-United-Atom-Kraftfeld

In den folgenden Abschnitten 4.1.1–4.1.4 werden die inter- und intramolekularen Beiträge des TraPPE-UA-Modells genauer erläutert.

4.1.1 Nichtbindende Wechselwirkungen

Die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen Sites, die innerhalb eines Moleküls mehr als drei Bindungen voneinander getrennt sind oder zu unterschiedlichen Molekülen gehören, werden durch das Lennard-Jones-Potential [43] (kurz LJ-Potential) beschrieben

$$u_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (4.2)$$

Dabei steht der Parameter ϵ_{ij} für die Potentialtiefe und σ_{ij} legt die Nullstelle des Potentials fest (Abbildung 4.1). Die in dieser Arbeit verwendeten Lennard-Jones-Parameter ϵ_{ij} und σ_{ij} , sind in Tabelle 4.1 angegeben.

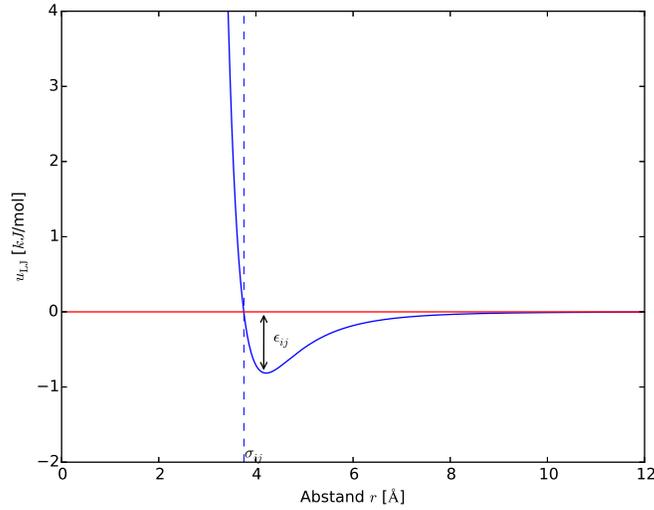


Abbildung 4.1: Lennard-Jones-Potential in Abhängigkeit vom Abstand r zwischen zwei CH_3 -Sites.

Die Lennard-Jones-Parameter zur Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Sites werden mit den Kombinationsregeln nach Lorentz-Berthelot [19] bestimmt

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (4.3)$$

und

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}. \quad (4.4)$$

Simulationen sollten mit einem sphärischen Cutoff von 14 Å und analytischer Korrektur durchgeführt werden.

Typ	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
CH ₃	98,0	3,750
CH ₂	46,0	3,950
CH	10,0	4,680
C (quartär)	0,5	6,400

Tabelle 4.1: Lennard-Jones-Parameter der Wechselwirkungszentren für lineare und verzweigte Alkane. Sie sind [15, 36] entnommen.

Anmerkungen zum Lennard-Jones-Potential und andere Potentialmodelle

Bei größeren Abständen dominieren beim LJ-Potential die anziehenden Dispersions-Kräfte, welche nach Fritz London proportional zu r^{-6} [74] sind. Der zu r^{-12} proportionale Term in Gleichung 4.2 beschreibt die durch Pauli-Repulsion [75] erzeugten abstoßenden Kräfte bei geringen Abständen.

Das LJ-Potential ist ein Spezialfall des Mie-Potentials [76]

$$u_{\text{Mie}}(r_{ij}) = \left(\frac{n}{n-m}\right) \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^n - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^m \right]. \quad (4.5)$$

Durch die Exponenten n und m kann die Steigung der Funktion im attraktiven sowie im repulsiven Bereich variiert werden. Im Gegensatz zum attraktiven Term hat der repulsive Term im Lennard-Jones-Potential keine theoretische Rechtfertigung und führt zu einer zu starken Repulsion. Die r^{-12} -Proportionalität wird in vielen Kraftfeldern lediglich wegen seiner Effizienz gewählt. In einigen Kraftfeldern wird auch das Buckingham-Potential [77] zur Beschreibung der nichtbindenden Wechselwirkungen gewählt. Die Repulsion wird bei diesem Potential über einen weicheren, exponentiellen Term modelliert, welcher besser zur Theorie [78] passt. Allerdings ist das Buckingham-Potential auch rechenintensiver.

4.1.2 Bindungsschwingungspotential

Beim TraPPE-United-Atom-Kraftfeld sind die Bindungslängen konstant. Für Alkane liegen sie bei 1,54 Å [15, 36].

4.1.3 Bindungswinkelpotential

Die Bindungswinkelschwingung für Sites, die zwei Bindungen voneinander entfernt sind, wird mit einem harmonischen Potential (Abbildung 4.2) beschrieben

$$u_{\text{bend}}(\theta) = \frac{k_{\theta}}{2}(\theta - \theta_{\text{eq}})^2. \quad (4.6)$$

Hier steht θ für den aktuellen Bindungswinkel, θ_{eq} für den Gleichgewichtsbindungs-
winkel und k_{θ} für die Kraftkonstante. Die Parameter sind in Tabelle 4.2
angegeben. Die Kraftkonstanten für das TraPPE-Kraftfeld wurden der Arbeit von van der Ploeg und Berendsen [79] entnommen.

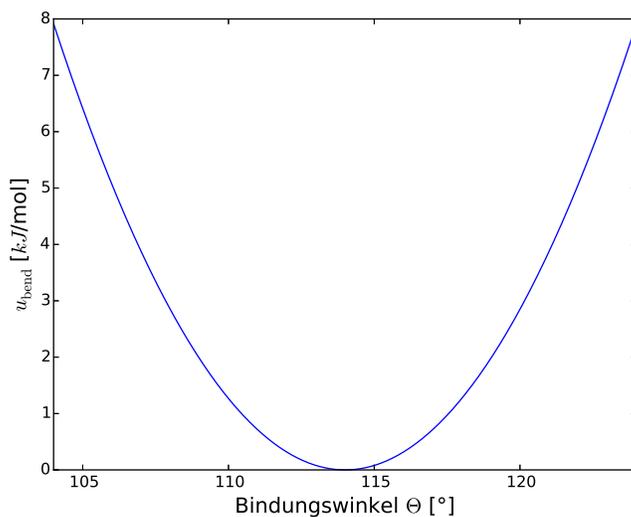


Abbildung 4.2: Winkelpotential in Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen den Sites $\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-CH}_y$. Die Parameter stehen in Tabelle 4.2.

Winkel	$\theta_{\text{eq}} [^\circ]$	$k_\theta/k_B [\text{K}/\text{rad}^2]$
$\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-CH}_y$	114	62500
$\text{CH}_x\text{-(CH)-CH}_y$	112	62500
$\text{CH}_x\text{-(C)-CH}_y$	109,5	62500

Tabelle 4.2: Gleichgewichtsbindungswinkel und Krafkonstanten des TraPPE-Kraftfelds für lineare und verzweigte Alkane. Sie sind [15, 36] entnommen.

4.1.4 Torsionspotential

Es werden verschiedene funktionelle Formen, abhängig vom Molekültyp, für die Berechnung des Torsionspotentials im TraPPE-Kraftfeld verwendet. Die meisten basieren auf einer Kosinus-Reihe. Einen Überblick gibt es bei [73]. Für n-Alkane wird das Torsionspotential mit

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

beschrieben (Abbildung 4.3). Die Funktion entspricht dem OPLS-United-Atom-Torsionspotential [80]. Dabei steht ϕ für den aktuellen Diederwinkel. Die Koeffizienten c_0 , c_1 , c_2 und c_3 sind Konstanten und in Tabelle 4.3 angegeben. In dieser Arbeit wurde für das Torsionspotential ausschließlich Gleichung 4.7 verwendet.

Dieder	c_0/k_B	c_1/k_B	c_2/k_B	c_3/k_B
$\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-(CH}_2\text{)-CH}_y$	0,00	355,03	-68,19	791,32

Tabelle 4.3: Parameter des Torsionspotentials (Gleichung 4.7) für lineare Alkane. Sie sind [15, 36] entnommen.

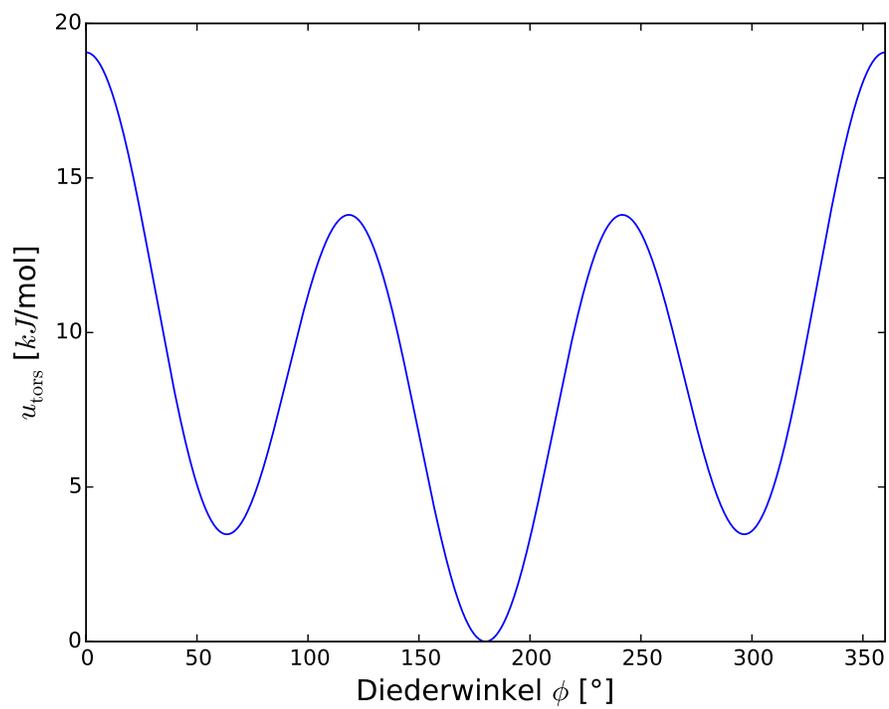


Abbildung 4.3: Torsionspotential in Abhängigkeit vom Diederwinkel ϕ zwischen den Sites $\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-(CH}_2\text{)-CH}_y$. Die Parameter stehen in Tabelle 4.3.

Kapitel 5

Berechnung thermophysikalischer Größen

In diesem Kapitel werden die Verfahren zur Bestimmung der in dieser Arbeit bestimmten thermophysikalischen Größen beschrieben. In Monte-Carlo-Simulationen können Größen wie die Dichte oder die einzelnen Energiebeiträge auf einfache Weise über den Mittelwert der erzeugten Konfigurationen gebildet werden. Diese Größen sind normalerweise in typischen Flüssigkeitsdichten nur geringen Schwankungen unterworfen.

Darüber hinaus lassen sich aus den Fluktuationen von Enthalpie und Volumen im NpT -Ensemble die isotherme Kompressibilität und die Wärmekapazität bestimmen. Das chemische Potential muss hingegen mit anderen Methoden ermittelt werden.

5.1 Innere Energie

Die Innere Energie U erhält man aus einer Mittelwertbildung über die erzeugten Konfigurationen N

$$U = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N U_i. \quad (5.1)$$

5.2 Enthalpie

Im NpT -Ensemble lässt sich die Enthalpie H aus der Inneren Energie mit der thermodynamischen Beziehung

$$H = U + pV \quad (5.2)$$

bestimmen. Der Druck p ist der festgelegte Druck.

5.3 Isotherme Kompressibilität κ_T

Die isotherme Kompressibilität κ_T gibt die Änderung des molaren Volumens V_m mit dem Druck p bei gegebener Temperatur T wieder

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T. \quad (5.3)$$

Im Verlauf einer Simulation im NpT -Ensemble wird das mittlere Quadrat des Volumens $\langle V^2 \rangle$ sowie das mittlere Volumen $\langle V \rangle$ ermittelt. Aus den Volumenfluktuationen kann die isotherme Kompressibilität κ_T über den Zusammenhang

$$\kappa_T = \frac{1}{\langle V \rangle k_B T} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) \quad (5.4)$$

bestimmt werden. Eine Herleitung ist in [81] gegeben. Alternativ lässt sich die isotherme Kompressibilität über eine Reihe von isothermen Simulationen bei unterschiedlichen Drücken bestimmen. Über eine Interpolation der molaren Volumina wird eine Funktion $V_m(p)$ gebildet und anschließend mit Hilfe von Gleichung 5.3 die isotherme Kompressibilität berechnet.

5.4 Residuelle Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p^{res}

Für die residuelle isobare Wärmekapazität C_p^{res} gilt allgemein

$$C_p^{\text{res}} = \left(\frac{\partial H^{\text{res}}}{\partial T} \right)_p. \quad (5.5)$$

Für den Zusammenhang zwischen Enthalpiefuktuationen und der Wärmekapazität gilt

$$k_B T^2 C_p = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2. \quad (5.6)$$

Die residuelle isobare Wärmekapazität lässt sich dann aus den Fluktuationen der residuellen isobaren Enthalpien während einer Simulation bestimmen. Diese Methode ist in der Software mc++ implementiert. Eine andere Fluktuationsformel zur Berechnung von C_p^{res} in einer Simulation ist

$$C_p^{\text{res}} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle U^{\text{res}} H^{\text{res}} \rangle - \langle U^{\text{res}} \rangle \langle H^{\text{res}} \rangle) + \frac{p}{k_B T^2} (\langle V H^{\text{res}} \rangle - \langle V \rangle \langle H^{\text{res}} \rangle) - N k_B. \quad (5.7)$$

Eine Herleitung von Gleichung 5.7 ist in [81] angegeben.

Die residuelle isobare Wärmekapazität lässt sich auch über mehrere NpT -Simulationen bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Dabei wird über die erhaltenen residuelle molaren Enthalpien H_m^{res} durch Interpolation eine Funktion $H_m^{\text{res}}(T)$ gebildet. Die residuelle Wärmekapazität erhält man dann mit Hilfe von Gleichung 5.5.

Benötigt man die vollständige isobare Wärmekapazität C_p^{res} , muss der ideale Anteil der Wärmekapazität C^{ideal} aus experimentellen Daten [82], Gruppenbeitragsmethoden [82] oder Ab-Initio-Rechnungen [52] hinzugefügt werden.

5.5 Das chemische Potential μ

Die Bestimmung des chemischen Potentials μ durch Simulationen ist bis heute Gegenstand aktueller Forschung. Es sollen hier einige wichtige Beiträge vorgestellt werden.

- Bei der Widom-Testteilchen-Methode [83] wird in Monte-Carlo-Simulationen nach bestimmten Intervallen versucht, in die vorliegende Konfiguration ein Testteilchen einzufügen. Insertionen, bei denen es zu Teilchenüberlappungen kommt, werden nicht gezählt. Anschließend wird der Betrag der Energie ΔU bestimmt, der durch die Wechselwirkung des Testteilchens mit den anderen Molekülen entsteht. Das residuelle chemische Potential μ_{res} lässt sich dann über

$$\mu_{\text{res}} = -k_{\text{B}}T \ln \langle \exp(-\Delta U/k_{\text{B}}T) \rangle \quad (5.8)$$

bestimmen. Schwächen dieser Methoden treten bei hohen Dichten oder großen Molekülen auf, da viele Insertionen meistens erfolglos sind.

Die Motivation zur Entwicklung von Configurational-Bias-Algorithmen lag unter anderem in der Erhöhung der Wahrscheinlichkeit solcher Insertionen.

- Das residuelle chemische Potential lässt sich auch über die Beziehung

$$\mu_{\text{res}} = RT \left[\int_0^\sigma \frac{Z-1}{\sigma} d\sigma + Z - 1 \right] \quad (5.9)$$

bestimmen. In Gleichung 5.9 steht Z für den Kompressionsfaktor. Bei der Methode von Deiters und Hoheisel [84] werden Simulationen bei verschiedenen Dichten durchgeführt. Es wird anschließend mit den simulierten Kompressionsfaktoren Z durch Interpolation eine Funktion $Z(\sigma)$ gebildet. Um das residuelle chemische Potential zu erhalten, wird dann gemäß Gleichung 5.9 die Funktion $Z(\sigma)$ integriert.

Das chemische Potential wurde in dieser Arbeit mit einem Verfahren bestimmt, welches der von Deiters und Hoheisel ähnelt. Das chemische Potential ist mit dem molaren Volumen V_m über

$$V_m = \left(\frac{d\mu}{dp} \right) \Leftrightarrow d\mu = V_m dp \quad (5.10)$$

verknüpft. Nach Integration von Zustand A nach Zustand B folgt aus Gleichung 5.10

$$\mu_B - \mu_A = \int_{p_A}^{p_B} V_m(p) dp. \quad (5.11)$$

Wenn man nach Gleichung 5.11 in mehreren Simulationen bei gleicher Temperatur und variierendem Druck die molaren Volumina bestimmt, so läßt sich wieder eine Funktion $V_m(p)$ über eine Interpolation bilden. Nun läßt sich die Veränderung des chemischen Potentials von A nach B über eine Integration bestimmen. Es ist zu beachten, dass hier das gesamte chemische Potential ermittelt wird und nicht nur der residuelle Anteil.

Die Methode von Deiters und Hoheisel hat den Vorteil, dass auch für $\sigma \rightarrow 0$ der Integrand in Gleichung 5.9 gegen den zweiten Virialkoeffizienten B_2 konvergiert. Dieser ist endlich für $T > 0$. Somit ist die Berechnung des Integrals numerisch ohne Schwierigkeiten möglich [85].

Kapitel 6

Simulationen und Software

6.1 Die Simulationen dieser Arbeit im Überblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Flexibilität von Molekülmodellen auf die Bestimmung thermophysikalischer Größen untersucht. Für insgesamt zehn Alkane (C_nH_{2n+2} mit $n = 3,4,5,6,7,8,9,12$) wurden isobar-isotherme Monte-Carlo-Simulationen in der flüssigen Phase, in einem Temperaturbereich von 298,15–423,15 K und Drücken bis zu 100 MPa durchgeführt.

Darunter waren die

- unverzweigten Alkane n-Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Dodecan und
- die verzweigten Alkane 2-Methylpropan und 2,3-Dimethylpropan.

Für drei Molekülmodelle wurden die Dichten, inneren Energien, isothermen Kompressibilitäten und Wärmekapazitäten bestimmt:

Modell 1 beschreibt die Alkane mit dem TraPPE-United-Atom-Kraftfeld (siehe Abschnitt 4.1). Die Moleküle werden hier als semi-flexibel angesehen. Die Bindungs- und die Diederwinkel können sich im Laufe der

Simulation verändern, während die Bindungslängen zwischen den Sites konstant bei 1,54 Å bleiben.

Modell 2 ist vollständig starr. Sowohl Bindungslängen als auch Dieder- und Bindungswinkel können sich während der Simulation nicht ändern. Die Bindungslängen liegen wie bei **Modell 1** bei 1,54 Å. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben. Wie bei **Modell 1** werden die CH₃-,CH₂- und CH-Gruppen als einzelne Sites zusammengefasst. Die Lennard-Jones-Parameter entsprechen denen des TraPPE-Kraftfelds (siehe Abschnitt 4.1.1). Intramolekulare LJ-Wechselwirkungen werden genauso wie das Dieder- und Bindungswinkelpotential nicht berücksichtigt. Die Bindungswinkel entsprechen den Gleichgewichtsbindungswinkeln des TraPPE-Kraftfelds. Bei den unverzweigten Alkanen ab einer Kettenlänge von $n = 4$ müssen zusätzlich die Diederwinkel festgelegt werden. Sie betragen alle 180° bzw. liegen in der trans-Konformation vor (siehe Abbildung 6.1).

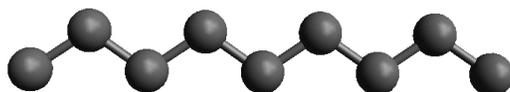


Abbildung 6.1: All-trans-Konformation (**Modell 2**) am Beispiel n-Nonan. Alle Diederwinkel betragen $\phi = 180^\circ$. Die Bindungswinkel betragen $\theta = 114^\circ$.

Modell 3 ist ebenfalls vollständig starr. Im Gegensatz zu **Modell 2**, betragen alle Diederwinkel 60°(gauche-Konformation). Ansonsten entspricht **Modell 3** in allen anderen Parametern **Modell 2** (siehe Abbildung 6.2). Im Falle von all-gauche-Konformationen wurde auf die Wahl korrekter Vorzeichen der Diederwinkel geachtet, ansonsten würde die Konstruktion dieses Modells zu Überlagerungen der C-Atome führen.

Einen Überblick der verwendeten Parameter für die Modelle **2** und **3** bietet Tabelle 6.1.

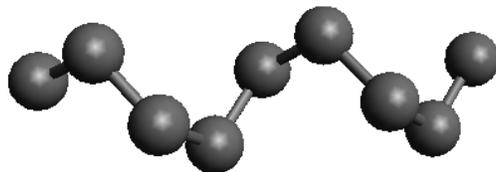


Abbildung 6.2: All-gauche-Konformation (**Modell 3**) am Beispiel n-Nonan. Alle Diederwinkel betragen $\phi = 60^\circ$. Die Bindungswinkel betragen $\theta = 114^\circ$.

	Modell 2	Modell 3
Bindungswinkel θ [°]		
$\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-CH}_y$	114	114
$\text{CH}_x\text{-(CH)-CH}_y$	112	112
$\text{CH}_x\text{-(C)-CH}_y$	109,5	109,5
Diederwinkel ϕ [°]		
$\text{CH}_x\text{-(CH}_2\text{)-(CH}_2\text{)-CH}_y$	180	60

Tabelle 6.1: Bindungswinkel und Diederwinkel der beiden starren Modelle **2** und **3**. Sie unterscheiden sich nur im Diederwinkel.

Für n-Butan und n-Nonan wurden darüber hinaus Simulationen von Mischungen verschiedener starrer Moleküle mit unterschiedlichen Konformationen durchgeführt. Die Mischungen bestanden unter anderem

- aus starren Molekülen in der (all-)trans- und (all-)gauche-Konformation. Dabei ergibt sich das trans/gauche-Mischungsverhältnis aus einer Konformationsanalyse der flexiblen Simulationen mit **Modell 1** und
- aus starren Molekülen mit unterschiedlichen Konformationen. Zu diesem Zweck wurde eine entsprechende Konfiguration einer Simulation mit **Modell 1** entnommen.

Eine ausführliche Beschreibung der Mischungen gibt es in den entsprechenden Abschnitten. Die Simulationen der starren Modelle und deren Mischungen wurden mit dem MC-Programm mc++ [86] durchgeführt. Beim semi-

flexiblen Modell **1** wurde die Software MCCCSTowhee [87] verwendet. Für n-Butan, n-Oktan und n-Nonan wurden Vergleichssimulationen mit dem MC-Programm Cassandra [40] gemacht, wobei die Modelle **1** und **2** eingesetzt wurden.

Für die verwendeten Programme wurden, soweit möglich, die gleichen Einstellungen verwendet. Alle Simulationen wurden in einer kubischen Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen und einer Ensemblegröße von $N = 256$ Molekülen durchgeführt. Der Cutoff des Lennard-Jones-Potentials lag jeweils bei 14 \AA mit analytischer Korrektur (siehe Abschnitt 3.1). Die Lennard-Jones-Parameter zwischen ungleichen Sites wurden stets mit den gewöhnlichen Lorentz-Berthelot-Regeln bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.1). Einige programmspezifische Besonderheiten, Unterschiede und abweichende Einstellungen der einzelnen Programme werden in den folgenden Abschnitten diskutiert. Insbesondere die Art und Anzahl der gewählten Monte-Carlo-Schritte unterscheiden sich wegen der unterschiedlichen MC-Algorithmen.

6.2 Die Monte-Carlo-Programme

6.2.1 mc++

mc++ [86] ist ein Monte-Carlo-Programm für starre Moleküle mit dem klassischen Metropolis-Algorithmus. Eine Besonderheit des Programms ist die Verwendung schneller periodischer Randbedingungen [88]. Eine Startkonfiguration wird durch zufälliges Einsetzen der Moleküle in eine sehr große Simulationsbox erzeugt. Dieser Ansatz soll mögliche persistente lokale Strukturen vermeiden, die zu Artefakten führen können [85]. Um das System ins Gleichgewicht zu bringen, wurden mindestens $5 \cdot 10^4$ Äquilibrierungszyklen durchgeführt. Dabei besteht ein MC-Zyklus aus $N = 256$ Versuchen (N steht für die Anzahl der Moleküle im System), die Moleküle in einer zufällig gewählten Reihenfolge durch Rotation oder Translation zu bewegen. Pro MC-Zyklus gab es einen Versuch, das Volumen der Box zu ändern. Die Produktionspha-

se war mindestens $5 \cdot 10^4$ MC-Zyklen lang. Das Verhältnis von Rotations- zu Translationsverschiebungen lag bei 50%. Die Akzeptanzrate wurde auf 50% eingestellt. Um die Effizienz des Programms zu erhöhen, wurde ein Harter-Kern-Durchmesser von $0,8\sigma$ gewählt. Nach je 100 Zyklen wurden die

- maximale Verschiebung,
- maximale Volumenänderung,
- Größe der Simulationsbox,
- reduzierte Dichte und
- und die residuelle Energie

gemittelt und ausgegeben. Nach Beendigung der Simulation wurden unter anderem die residuelle molare innere Energie U_m^{res} , das molare Volumen V_m und die residuelle molare Enthalpie H_m^{res} als Mittelwert über alle erzeugten Konfigurationen der Produktionsphase ausgegeben. Aus den Varianzen der residuellen molaren Enthalpie und des molaren Volumens wurden die residuelle molare Wärmekapazität $C_{p,m}^{\text{res}}$ sowie die isotherme Kompressibilität κ_T bestimmt (siehe Abschnitt 5.4). Für jeden Zustand, festgelegt durch die Temperatur T und den Druck p , wurden die Simulationen dreimal unabhängig voneinander ausgeführt und der Mittelwert für die jeweiligen Größen gebildet. Der statistische Fehler ergab sich dann aus der Standardabweichung des Mittelwertes. Außerdem wurden Simulationen durchgeführt, bei denen für den Produktionszyklus mehrere voneinander unabhängige Threads verwendet wurden. Anschließend wurden Mittelwerte sowie die Standardabweichungen berechnet.

6.2.2 MCCCS-Towhee

Die Simulationen mit den semi-flexiblen Molekülen wurden mit der Software MCCCS-Towhee (Version 7.1.0) [87] durchgeführt. Mit Towhee wurden für

diese Arbeit die potentiellen Gesamtenergie und ihre Beiträge (inter- und intramolekulare LJ-Energien, Winkel- und Torsionsenergien), die Dichte und die molare Enthalpie der verschiedenen semi-flexiblen Alkane bestimmt. Die Ausgangskonfiguration wurde dabei durch Platzierung der Moleküle in einem kubischen, dreidimensionalen Gitter erzeugt. Die Simulationen wurden in den meisten Fällen für 10^5 MC-Zyklen äquilibriert. Die thermodynamischen Größen wurden dann in der Produktionsphase mit ebenfalls 10^5 MC-Zyklen aufgenommen und die Mittelwerte ausgegeben. Um den statistischen Fehler abzuschätzen, wurden die Simulationen in 5 Blöcke aufgeteilt und die Standardabweichungen der Mittelwerte der Größen bestimmt [89]. Die MC-Bewegungen waren zu

- 35% Translationsbewegungen um den Masseschwerpunkt,
- 35% Rotationsbewegungen um den Masseschwerpunkt,
- 3% Änderungen des Boxvolumens und
- 27% Konformationsänderungen durch Regrowth-Schritte mit dem Coupled-Decoupled-Algorithmus nach Martin und Frischknecht [37] (siehe Abschnitt 2.3.3).

Der Hartkugel-Durchmesser lag bei 1 \AA . Die Methode des Dual-Cutoff wurde mit einem inneren Cutoff von 5 \AA verwendet (Abschnitt 2.3.5). Es wurde der Zufallsgenerator nach Deng (DX-1597-2-7) [90] benutzt.

6.2.3 Cassandra

Mit dem Monte-Carlo-Programm Cassandra (Version 1.2) [40] wurden Vergleichsimulationen für die Modelle 1 und 2 durchgeführt. Äquilibrierungs- und Produktionszyklen waren für die flexiblen sowie für die starren Simulationen jeweils mindestens $5 \cdot 10^4$ lang. Die MC-Bewegungen der Simulationen

mit den starren Modellen betragen zu 97% Translations- und Rotationsverschiebungen, wobei das Verhältnis zwischen beiden Bewegungen bei 50% lag. Der Rest entfiel auf Volumenbewegungen. Für die Simulationen mit dem flexiblen Modell **1** wurden zusätzlich Konformationsänderungen nach dem Configurational-Bias-Algorithmus von nach Shah und Maginn [41] ausgeführt (siehe Abschnitt 2.3.6). Translations- und Rotationsverschiebungen um den Masseschwerpunkt wurden jeweils zu 33%, Volumenbewegungen zu 3% und Konformationsänderungen mit Configurational-Bias zu 31% versucht. Ansonsten wurden für beide Modelle der gleiche Hartkugel-Durchmesser von 1 Å verwendet. Es wurde wie bei Towhee ein innerer Cutoff von 5 Å verwendet. In Cassandra ist der Zufallsgenerator von L'Ecuyer implementiert [91]. In dieser Arbeit wurden mit Cassandra Energien, Dichten und Enthalpien durch Mittelwertbildung dreier unabhängiger Simulationen bestimmt. Dabei begannen alle drei Simulationen mit derselben äquilibrierten Ausgangskonfiguration, aber unterschiedlichen Startwerten für den Zufallsgenerator. Der statistische Fehler ergab sich dann aus der Standardabweichung des Mittelwertes.

6.2.4 Warum wurden diese Programme verwendet?

Prinzipiell ist die Software Towhee ebenfalls geeignet für starre Moleküle. Allerdings ist die Konstruktion einer bestimmten Konformation eines starren Moleküls aufwendiger. Ursprünglich ist Towhee zur Simulation von flexiblen Molekülen entwickelt worden und erwartet deshalb bestimmte Parameter, die in einer separaten Kraftfeldsbibliothek angelegt werden müssen. Es müssen dann geeignete Parameter gefunden und eingegeben werden, damit sich die innere Konformation nicht ändern kann bzw. erhalten bleibt. Außerdem gestaltet sich die Erzeugung einer Ausgangskonfiguration schwieriger, wenn die Konformation eines starren Moleküls vorgegeben wird. Für diese große Zahl von Simulationen und Substanzen erschien dieser Weg nicht sehr praktikabel. Dagegen ist die Simulation starrer Moleküle mit einer bestimmten

Konformation mit mc++ und Cassandra einfach. Für mc++ müssen lediglich die kartesischen Koordinaten der Sites eingegeben werden, bei Cassandra reicht eine pdb-Datei mit der gewünschten Geometrie. Gerade mc++ eignet sich daher besonders für die Simulation von Mischungen starrer Moleküle unterschiedlichster Konformationen. Zudem zeichnen sich mc++ sowie Cassandra durch eine bessere Performance gegenüber Towhee aus. Mc++ hat gegenüber Cassandra den Vorteil, dass deutlich mehr Größen bestimmt werden können. Mit Cassandra lässt sich bis jetzt (Version 1.2) nur die Energie, die Dichte und die Enthalpie bestimmen. Außerdem liegt die Software erst seit 2017 in einer stabilen Version vor. Towhee wird hingegen seit vielen Jahren genutzt und wurde schon für Publikationen eingesetzt. Neben dem Einsatz bei der Entwicklung des TraPPE-Kraftfelds (siehe Abschnitt 4.1) wurde es auch in den beiden Vergleichsstudien [92] und [93] verwendet. Aus diesem Grund eignen sich die Ergebnisse von Towhee hervorragend als Referenz für flexible Moleküle in dieser Arbeit.

Kapitel 7

Ergebnisse und Diskussion

7.1 Überblick

Einen ersten Eindruck vom Einfluss der unterschiedlichen Molekülmodelle auf die Bestimmung thermophysikalischer Größen für $T = 298,15\text{--}423,15\text{ K}$ geben die Diagramme 7.1–7.4. In Abhängigkeit von der Kettenlänge der untersuchten n-Alkane sind die durchschnittlichen relativen Abweichungen $\langle \delta_{\text{Modell}} \rangle$ der Modelle **1** und **2** von einer Referenz-Zustandsgleichung angegeben. Die Referenzwerte wurden entweder mit der Software ThermoC [94] bestimmt oder der NIST-Website [95] entnommen.

Für die durchschnittliche prozentuale Abweichung $\langle \delta_{\text{Modell}} \rangle$ gilt für n Datenpunkte

$$\langle \delta_{\text{Modell}} \rangle = \frac{1}{n} \sum_1^n \left| \frac{\rho_{i,\text{Sim}} - \rho_{i,\text{Ref}}}{\rho_{i,\text{Sim}}} \right| \cdot 100. \quad (7.1)$$

Hier steht $\rho_{i,\text{Sim}}$ für eine einzelne simulierte Dichte eines Modells bei einem bestimmten Druck und $\rho_{i,\text{Ref}}$ für die Dichte einer Referenz-Zustandsgleichung bei gleichem Druck.

Einige Tendenzen lassen sich aus den Diagrammen bereits erkennen:

- Für n-Alkane mit variablen Konformationen (ab einer Kettenlänge von

$n = 4$) unterscheiden sich die Dichten in den meisten Fällen. Für n-Propan wird die Dichte hingegen nahezu identisch wiedergegeben (Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2)

- Für n-Alkane mit einer Kettenlänge $n = 4-7$, ist die Dichte des starren Modells **2** im Durchschnitt näher an der Referenzkurve als das komplexere Modell **1**.
- Für n-Octan verbessert sich die Vorhersage des Modells **1** leicht im Verhältnis zu Modell **2**. Für $T = 298,15$ K (Abbildung 7.1) und $T = 323,15$ K (Abbildung 7.2) ist die durchschnittliche Dichte von Modell **1** um ungefähr 0,2–0,3% näher an der Referenz als Modell **2**. Bei $T = 373,15$ K (Abbildung 7.3) und $T = 423,15$ K (Abbildung 7.4) geben die beiden Modelle die Dichte im Durchschnitt gleich gut wieder.
- Während $\langle \delta_{\text{Modell}} \rangle$ für Modell **1** auch ab einer Kettenlänge von $n = 9$ ungefähr auf dem gleichen Niveau bleibt, steigt die Abweichung von Modell **2** sprunghaft an. Modell **2** sagt die Dichte nun deutlich schlechter als Modell **1** voraus. Bei $T = 298,15$ K beträgt die Abweichung für n-Nonan beispielsweise ungefähr 3%, für das starre Modell **1** liegt sie hingegen nur bei circa 1,3%. Noch größere Abweichungen treten mit Modell **2** für n-Dodecan auf, ungefähr 5% bei 373,15 K (Abbildung 7.3) und 7,5% bei $T = 423,15$ K (Abbildung 7.4). Mit Modell **1** erhält man für diese Temperaturen eine durchschnittliche relative Abweichung von ungefähr 1,7%

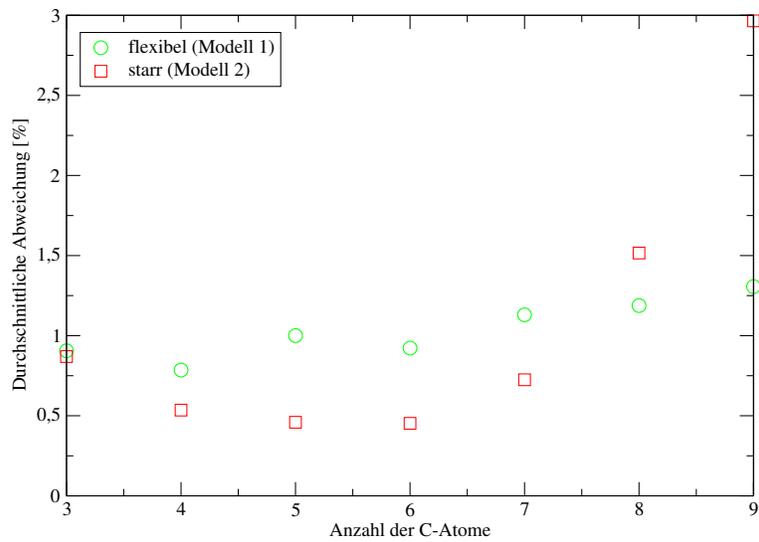


Abbildung 7.1: Durchschnittliche prozentuale Dichteabweichung der Modelle **1** und **2** von den Referenzwerten, in Abhängigkeit von der Kettenlänge der untersuchten n-Alkane bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa.

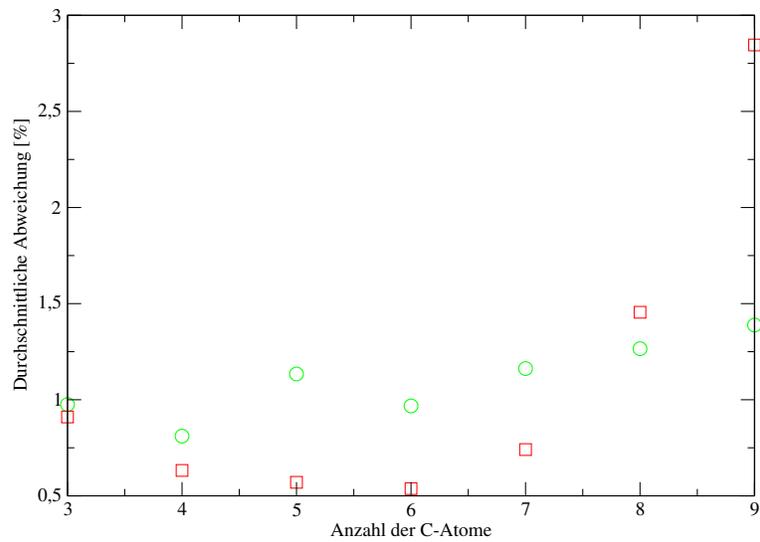


Abbildung 7.2: Durchschnittliche prozentuale Abweichung der Modelle **1** und **2** von den Referenzwerten, in Abhängigkeit von der Kettenlänge der untersuchten n-Alkane bei $T = 323,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.1 erklärt.

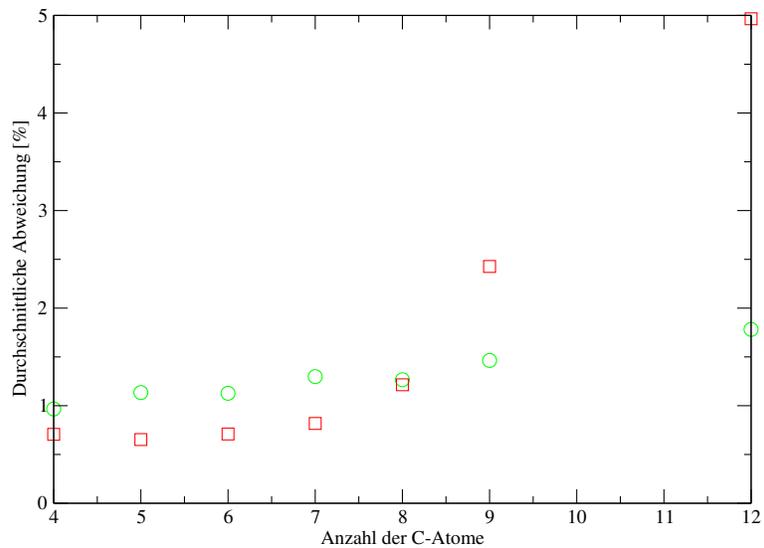


Abbildung 7.3: Durchschnittliche prozentuale Dichteabweichung der Modelle **1** und **2** von den Referenzwerten, in Abhängigkeit von der Kettenlänge der untersuchten n-Alkane bei $T = 373,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.1 erklärt.

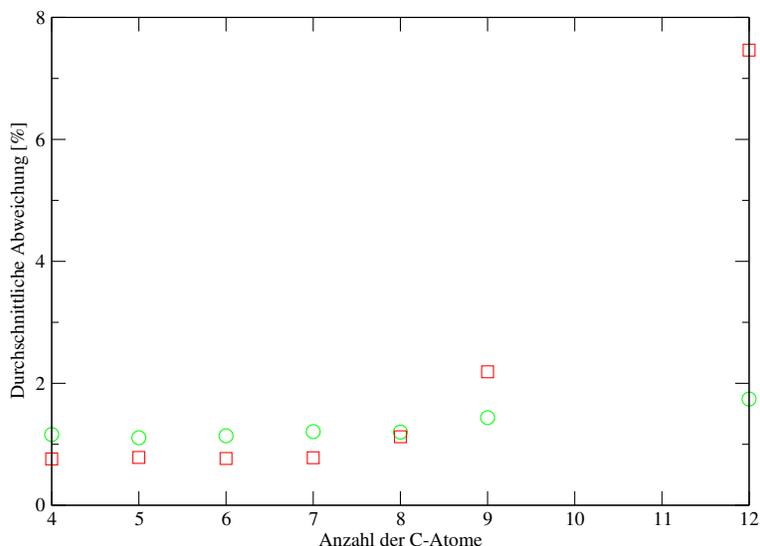


Abbildung 7.4: Durchschnittliche prozentuale Dichteabweichung der Modelle **1** und **2** von den Referenzwerten, in Abhängigkeit von der Kettenlänge der untersuchten n-Alkane bei $T = 423,15$ K in einem Druckbereich von 5–100 MPa. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.1 erklärt.

Verzweigte Alkane

Die Abbildungen 7.5 und 7.6 zeigen als Beispiele die Dichten der beiden Modelle für die verzweigten Alkane 2-Methylpropan und 2,3-Dimethylpropan. Zusätzlich sind Referenzwerte [95] angegeben. In beiden Molekülen sind keine einstellbaren Diederwinkel vorhanden. Für 2-Methylpropan (Abbildung 7.5) haben die beiden Modelle bei $T = 298,15$ K innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Dichte. Dagegen unterscheiden sich die Dichten für 2,3-Dimethylpropan (Abbildung 7.6) bei $T = 323,15$ K um bis zu 0,5%.

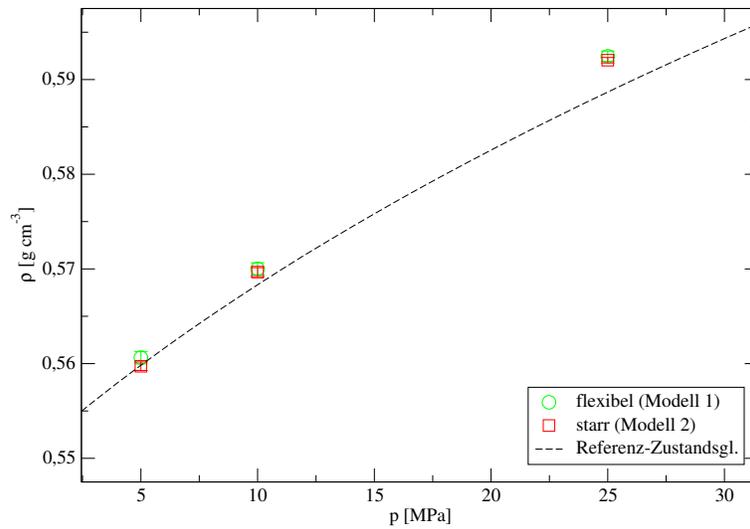


Abbildung 7.5: Dichte von Methylpropan für die beiden Modelle **1** und **2** bei $T = 298,15$ K im Bereich $p = 5$ – 25 MPa

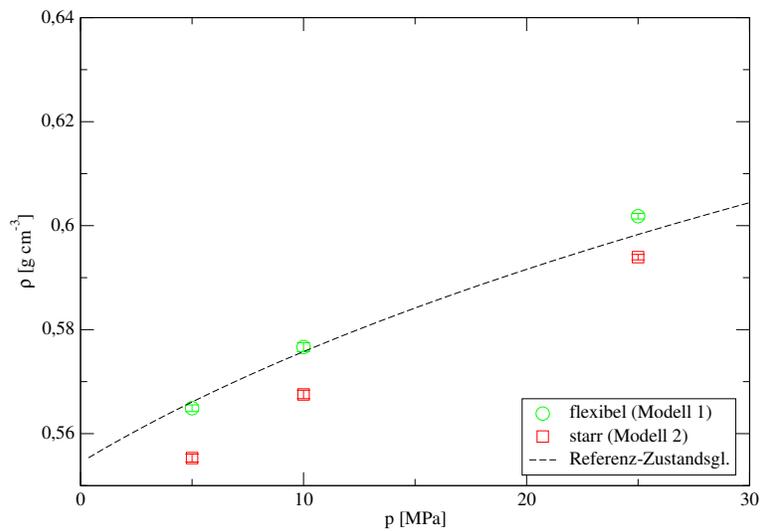


Abbildung 7.6: Dichte von Dimethylpropan für die beiden Modelle **1** und **2** bei $T = 323,15$ K im Bereich $p = 5$ – 25 MPa

Diese zum Teil überraschenden Ergebnisse werden in den nächsten Abschnitten genauer beschrieben. Besonders ausführlich werden n-Butan und n-Nonan

betrachtet. Neben der Dichte wird auch die Energie sowie ihre einzelnen Beiträge der verschiedenen Substanzen untersucht. Darüber hinaus werden verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung der Wärmekapazität, der Kompressibilität und des chemischen Potentials an verschiedenen Beispielen diskutiert.

Für n-Docdecan wird hier auf einen eigenen Abschnitt verzichtet, da prinzipiell dasselbe wie für n-Nonan gilt.

7.2 n-Butan

Für n-Butan wurden NpT -Simulationen in der flüssigen Phase in einem Temperaturbereich von $T = 298,15\text{--}423,15\text{ K}$ und bei Drücken von $p = 5\text{--}100\text{ MPa}$ durchgeführt. Dabei wurden drei Modelle für n-Butan miteinander verglichen:

- Das flexible TraPPE-UA-Modell (Modell **1**, siehe Abschnitt 6).
- Die starre trans-Konformation (Modell **2**, siehe Abschnitt 6).
- Die starre gauche-Konformation (Modell **3**, siehe Abschnitt 6).

In den Abbildungen 7.7(a)–7.10(a) sind als Beispiel die Dichten der Isothermen bei $T = 298,15\text{ K}$, $T = 323,15\text{ K}$ und $T = 373,15\text{ K}$ mit den unterschiedlichen Modellen dargestellt. Die simulierten Dichten werden mit Ergebnissen der Referenz-Zustandsgleichung vom Wagner-Setzmann-Typ [96] verglichen, welche mit dem Softwarepaket ThermoC [94] bestimmt wurden. Die prozentualen Abweichungen δ_{Modell} der jeweiligen Modelle von der Referenzkurve sind in den Abbildungen 7.7(b)–7.10(b) dargestellt. Für die prozentuale Abweichung von der Referenz δ_{Modell} gilt

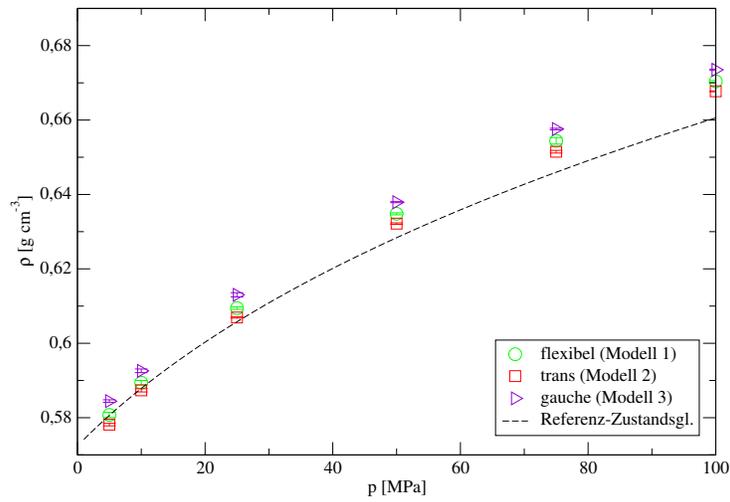
$$\delta_{\text{Modell}} = \frac{\rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}}{\rho_{\text{Ref}}} \cdot 100, \quad (7.2)$$

mit der simulierten Dichte ρ_{Sim} und der Dichte der Referenz ρ_{Sim} .
 Modell **3** hat bei allen Isothermen die größte Dichte, während das andere starre Modell **2** die niedrigste Dichte aufweist. Im Vergleich der starren Modelle zeigt sich, dass die Dichte der gauche-Konformation bis zu circa 1% über der trans-Konformation liegt. Das flexible Modell **1** liegt zwischen den Modellen **2** und **3**. Alle Isotherme haben eine ähnliche Druckabhängigkeit. Bei $p = 5$ MPa sowie $p = 10$ MPa liegen die Abweichungen von der Referenz über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bei allen Modellen meist deutlich unter 1%. Bei höheren Drücken ab 25 MPa geben alle drei Modelle die Dichte zu hoch wieder, und die Abweichung zur Referenz wird mit steigendem Druck noch größer. Bei 100 MPa liegen die Abweichungen bei ungefähr 1% für Modell **2**, bei ungefähr 1,5% für Modell **1** und bei ungefähr 2% für Modell **3**. Für die unterschiedlichen Druckbereiche lässt sich beobachten:

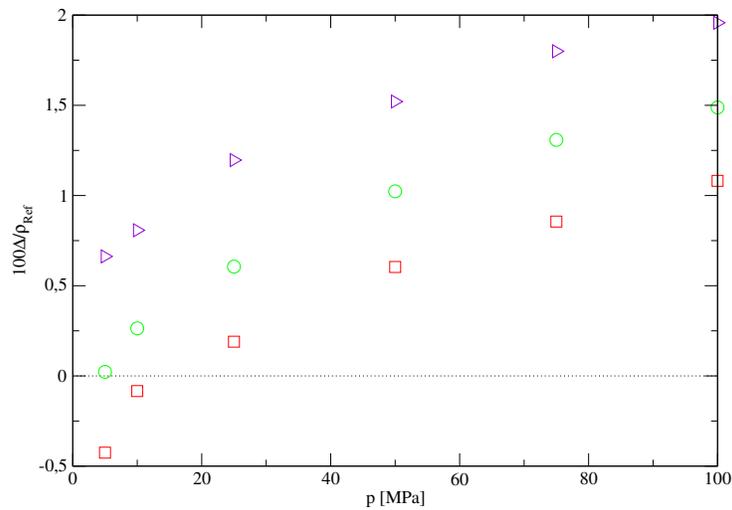
- Bei einem Druck von $p = 5$ MPa und Temperaturen bis zu 348,15 K (Diagramm 7.9), wird die Dichte der Referenzkurve durch Modell **1** genau wiedergegeben. Die starren Modelle **2** und **3** haben bei $p = 5$ MPa und Temperaturen bis zu $T = 323,15$ K eine etwas höhere Abweichung von ungefähr 0,4–0,7%. Bei den höheren Temperaturen $T = 348,15$ K (Diagramm 7.9) und $T = 373,15$ K (Diagramm 7.10), steigt die Abweichung von Modell **2** auf ungefähr 1% an, während die Abweichung von Modell **3** zur Referenzkurve in diesem Temperaturbereich sinkt. Bei $T = 373,15$ K kann Modell **3** die Dichte der Referenz sogar genau vorhersagen, während sich für Modell **1** eine Abweichung von ungefähr 0,5% ergibt.
- Bei einem Druck von $p = 10$ MPa ist die vorhergesagte Dichte des Modells **2** bei $T = 298,15$ K (Diagramm 7.7) näher an der Referenz als die des flexiblen Modells **1**. Für das Modell **2** ergibt sich hier eine Abweichung von 0,1%. Für die höheren Temperaturen haben die Mo-

delle **1** und **2** betragsmäßig ähnliche Abweichungen. Die Abweichungen zur Referenz liegen hier bei ungefähr 0,3–0,4%, wobei Modell **2** im Gegensatz zu Modell **1** unterhalb der Referenzkurve liegt. Größere Abweichungen gibt es für Modell **3** bei $T = 298,15 \text{ K}$ von ungefähr 0,8%. Bei den höheren Temperaturen sinkt die Abweichung zur Referenz hier ebenfalls. Bei 373,15 K ist die Vorhersage der Dichte wieder besser als für die anderen beiden Modelle **1** und **2**.

- Ab 25 MPa liegt Modell **2** um 0,4–0,6% näher an der Referenzkurve als das flexible Modell **1**. Modell **3** weicht hier am stärksten von der Referenzgleichung ab und liegt 0,4–0,7% über dem flexiblen Modell **1**. Mit steigender Temperatur steigt die Abweichung von der Referenzkurve nur geringfügig an.

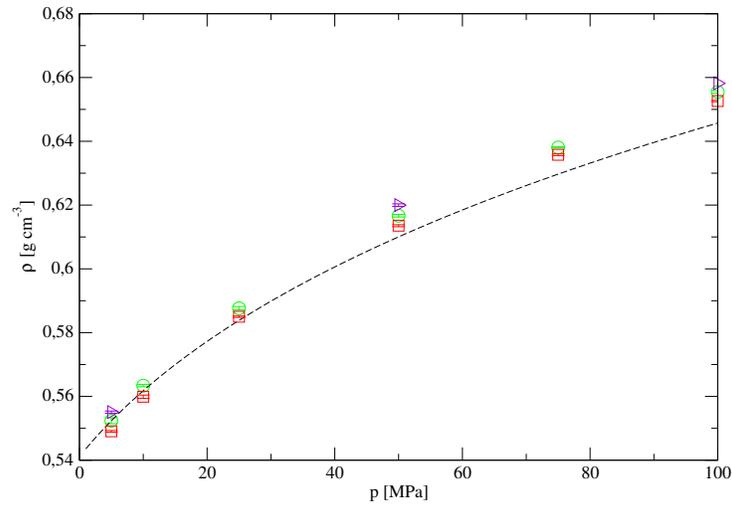


(a)

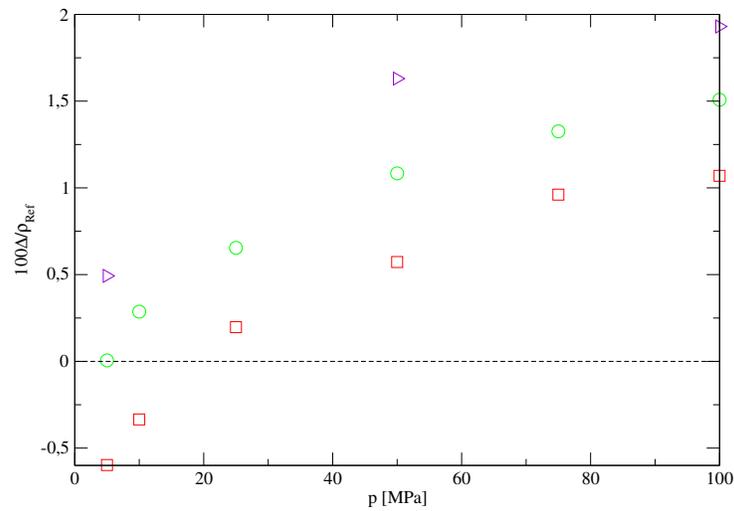


(b)

Abbildung 7.7: Vergleich der Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** mit der Referenz-Zustandsgleichung [96] für n-Butan bei $T = 298,15$ K im Bereich $p = 5\text{--}100$ MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der drei Modelle von der Referenz dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt. Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

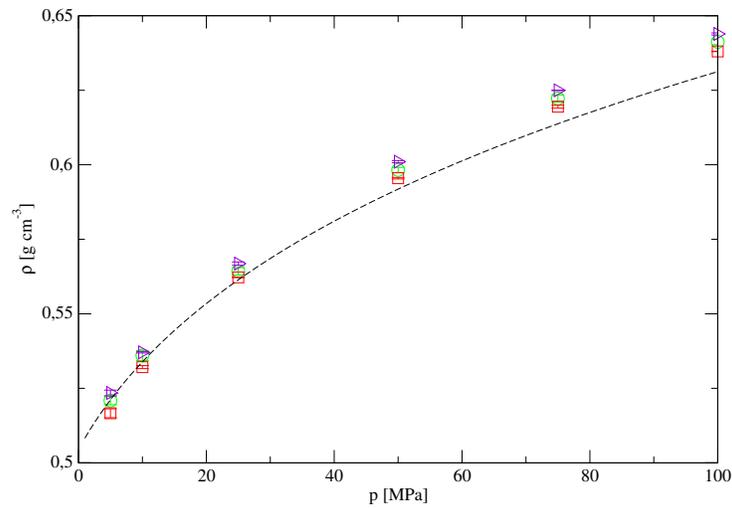


(a)

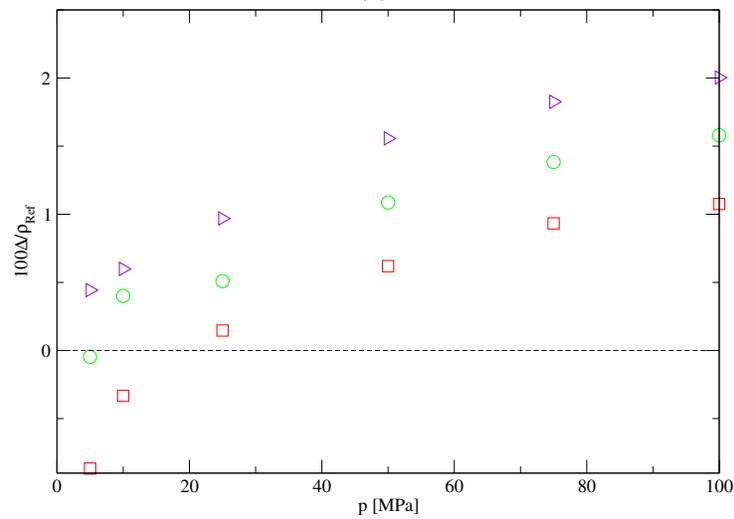


(b)

Abbildung 7.8: Vergleich der Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** mit der Referenz-Zustandsgleichung [96] für n-Butan bei $T = 323,15\text{ K}$ im Bereich $p = 5\text{--}100\text{ MPa}$ (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der drei Modelle von der Referenz dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.7 erklärt.

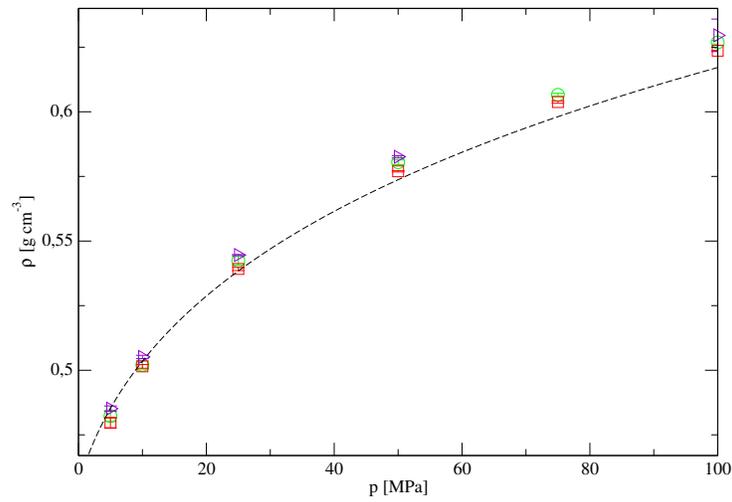


(a)

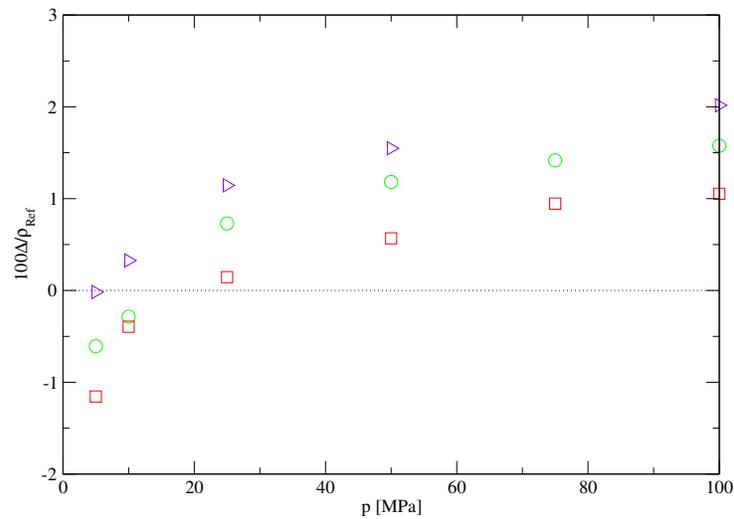


(b)

Abbildung 7.9: Vergleich der Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** mit der Referenz-Zustandsgleichung [96] für n-Butan bei $T = 348,15$ K im Bereich $p = 5\text{--}100$ MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der drei Modelle von der Referenz dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt (b). Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.7 erklärt.



(a)



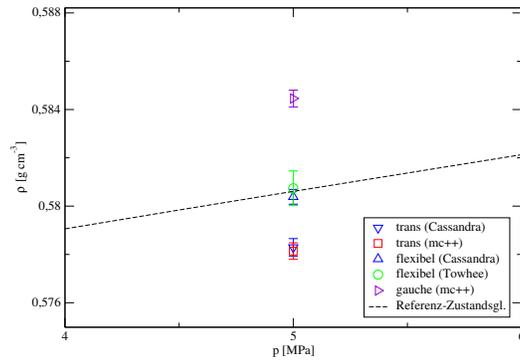
(b)

Abbildung 7.10: Vergleich der Dichten der Modelle **1**, **2**, **3** und der Referenz-Zustandsgleichung [96] für n-Butan bei $T = 373,15\text{ K}$ im Bereich $p = 5\text{--}100\text{ MPa}$ (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der drei Modelle von der Referenz dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt (b). Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.7 erklärt.

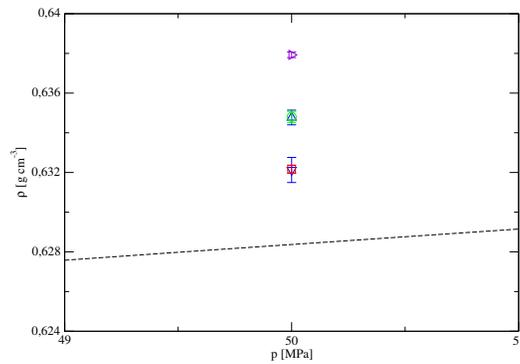
7.2.1 Vergleich mit Cassandra-Simulationen

Vrabec et al. [93] untersuchten in einer groß angelegten Studie den Einfluss systematischer und statistischer Fehler auf molekulare Simulationen verschiedener Simulationsprogramme. Dabei wurden mit acht verschiedenen Molekulardynamik- und Monte-Carlo-Programmen, Simulationen im NpT -Ensemble für Moleküle unterschiedlicher Komplexität durchgeführt. Verglichen wurden die Ergebnisse für die Dichte und die Innere Energie der verschiedenen Programme, wobei die verwendeten Molekülmodelle und die Temperatur- und Druckbedingungen jeweils gleich waren. Unter anderem wurde das TraPPE-Kraftfeld (siehe Abschnitt 4.1) verwendet. In vielen Fällen überragten die Abweichungen der Ergebnisse der verschiedenen Programme die statistische Unsicherheit der individuellen Ergebnisse. Demnach kann bei hinreichend langen Simulationszeiten nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Ergebnisse unterschiedlicher Programme auch unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers unterscheiden. Dieser Effekt nimmt mit steigender Komplexität des Modells zu, da auch die Methoden zur Bestimmung der jeweiligen Größen komplexer werden. Beim Vergleichen von Ergebnissen verschiedener Programme sollte man demnach vorsichtig sein, da sowohl die Komplexität des Molekülmodells sowie der Methode als auch die möglichen Einstellungen der Simulationen die Ergebnisse systematisch beeinflussen können. Allerdings lag die Hauptmotivation der Arbeit von Vrabec et al. [93] nicht im Auffinden möglicher Ursachen dieser Abweichungen, sondern ursprünglich in der Bestimmung von Referenzwerten für selbst entwickelte Programme. Es konnte aber gezeigt werden, dass einige Programme zuverlässiger erscheinen, da diese untereinander zu den gleichen oder ähnlichen Ergebnissen mit nur geringen Abweichungen kommen, die eher unbedeutend sind. Dazu zählte auch die in dieser Arbeit verwendete Software MCCCSTowhee [87]. Überraschenderweise kam es bei den kommerziellen Programmen im Vergleich zu sehr großen und nicht nachvollziehbaren Abweichungen.

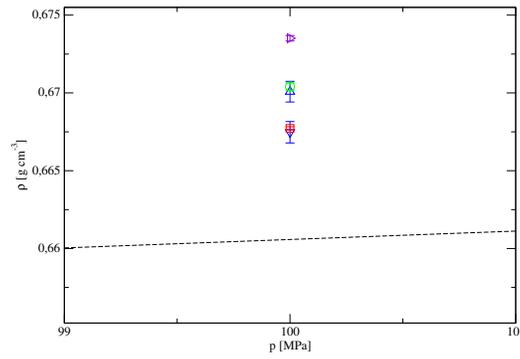
Um sicher zu gehen, dass diese Effekte einen Vergleich zwischen Towhee- und mc++-Simulationen nicht beeinflussen, wurden für bestimmte Zustände zusätzliche Cassandra-Simulationen [40] mit den Modellen **1** und **2** durchgeführt. In den Abbildungen 7.11 und 7.12 sind für $T = 298,15$ K und $T = 323,25$ K, die Ergebnisse der drei Programme für die verschiedenen Modelle im Vergleich dargestellt. Es zeigt sich, dass die flexiblen Cassandra- und Towhee-Simulationen innerhalb des statistischen Fehlers übereinstimmen. Dasselbe gilt für die Simulationen des starren Modells **2** mit Cassandra und mc++. Bei längeren Simulationszeiten kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass es zu kleineren Abweichungen zwischen den Programmen kommen kann. Die zusätzlichen Cassandra-Simulationen zeigen aber, dass die Ergebnisse der mc++- und Towhee-Simulationen vergleichbar sind und nicht durch die von Vrabc et al. [93] beobachteten Effekte überlagert werden. Mögliche Abweichungen sind für diese Arbeit vernachlässigbar klein und stören die weitere Interpretation der Ergebnisse von mc++ und Towhee nicht.



(a)

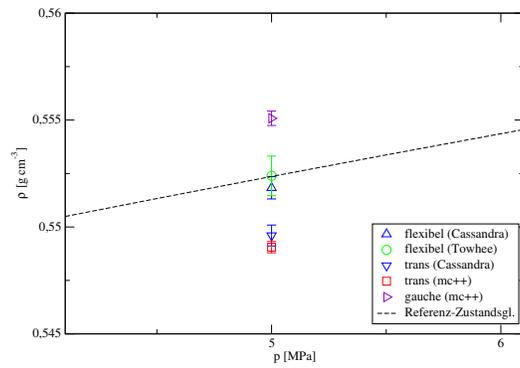


(b)

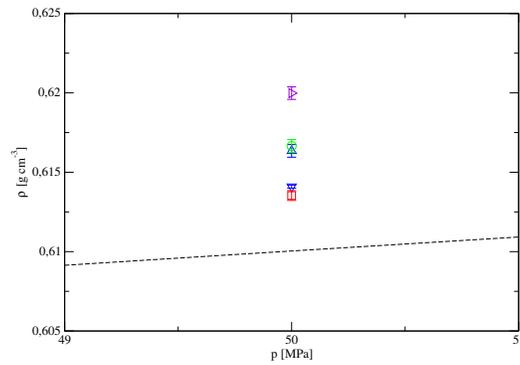


(c)

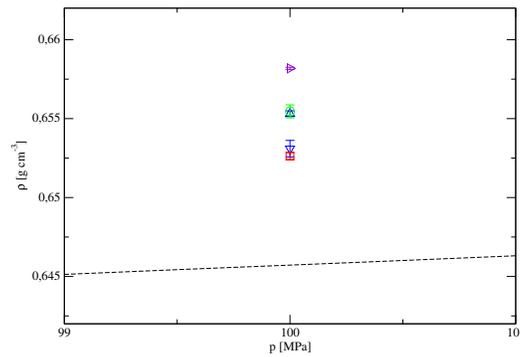
Abbildung 7.11: Die Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (trans) für n-Butan mit unterschiedlichen MC-Programmen bei $T = 298,15$ K: für $p = 5$ MPa (a), $p = 50$ MPa (b) und $p = 100$ MPa (c). Außerdem ist jeweils die Referenz-Zustandsgleichung [96] und die Dichte von Modell **3** (gauche) abgebildet.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 7.12: Die Dichten der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans) und **3** (gauche) für n-Butan mit unterschiedlichen MC-Programmen bei $T = 323,15$ K: für $p = 5$ MPa (a), $p = 50$ MPa (b) und $p = 100$ MPa (c).

7.2.2 Untersuchung der Diederwinkel

Die Verteilung der Dieder- und Bindungswinkel der flexiblen Butanmoleküle (Modell 1) wurde mit einem selbstgeschriebenen Python-Script analysiert (siehe Tabellen 7.1-7.3). Für die untersuchten Zustände wurden jeweils 20 Konfigurationen aus der Produktionsphase der Towhee-Simulationen gewählt und ausgewertet. Dabei wurde darauf geachtet, dass genügend MC-Schritte zwischen den Konfigurationen lagen, um Korrelationen zu vermeiden.

Abbildung 7.13 zeigt die Verteilung der betragsmäßigen Diederwinkel für $T = 298,15$ K bei verschiedenen Drücken. Die Diederwinkel sind überwiegend um 60° und 180° verteilt. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Verteilung bei $373,15$ K (Abbildung 7.14). Die Verteilung wird etwas breiter und es kommen geringfügig häufiger Diederwinkel von 100 – 140° vor. Die Tabellen 7.1–7.3 geben einen Überblick der der Dieder- und Bindungswinkel für $298,15$ – $373,15$ K bei unterschiedlichen Drücken. Die durchschnittlichen Bindungswinkel liegen zwischen $113,65^\circ$ und $113,85^\circ$ über den gesamten untersuchten Temperatur- und Druckbereich. Die durchschnittlichen Diederwinkel sind bei gegebener Temperatur nicht vom Druck abhängig. Mit zunehmender Temperatur sinkt der durchschnittliche Diederwinkel geringfügig von 135° bei $T = 298,15$ K auf $126,5^\circ$ bei $T = 373,15$ K, da die Verteilung der Diederwinkel breiter wird. Für den prozentualen Anteil von Diederwinkeln in der trans-Konformation V_{trans} gilt

$$V_{\text{trans}} = \frac{N_{\text{trans}}}{N_{\text{trans}} + N_{\text{gauche}}} \cdot 100. \quad (7.3)$$

Dabei steht N_{trans} für die absolute Häufigkeit der trans-Konformation und N_{gauche} für die absolute Häufigkeit der gauche-Konformation. Die Einteilung der Diederwinkel erfolgte nach folgenden Kriterien:

- 140 – $180^\circ \rightarrow$ trans-Konformation
- 20 – $100^\circ \rightarrow$ gauche-Konformation

Zur Vereinfachung wurden die anderen Diederwinkel und Konformationen vernachlässigt, da sie im Verhältnis wesentlich weniger häufig vorkommen. Diese Gruppierung der Diederwinkel ist zwar recht grob, ist aber für die Beschreibung der Tendenzen ausreichend. Aus den Tabellen 7.1–7.3 geht hervor, dass der trans-Anteil V_{trans} nicht abhängig vom Druck ist, sondern temperaturabhängig von ungefähr 67,5% bei 298,15 K auf 60,0% bei 373,15 K sinkt. Der durchschnittliche Diederwinkel der trans-Konformation liegt für alle Zustände bei ungefähr 169° und für die gauche-Konformation bei ungefähr $63\text{--}64^\circ$.

p [MPa]	\varnothing Diederwinkel [$^\circ$]	\varnothing Bindungswinkel [$^\circ$]	V_{trans}
5	gesamt: 135,70 trans: 169,8 gauche: 64,34	113,8	67,94%
50	gesamt: 135,12 trans: 170,0 gauche: 62,89	113,73	67,71%
100	gesamt: 134,52 trans: 169,75 gauche: 63,40	113,78	67,09%

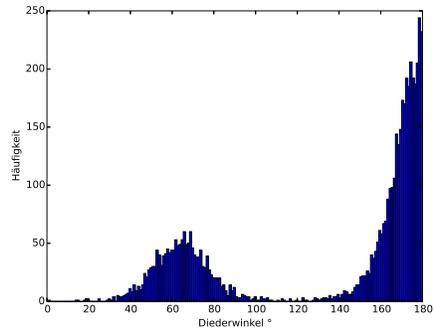
Tabelle 7.1: Durchschnittliche Diederwinkel der gesamten Konformationen sowie der trans- und gauche-Konformationen, durchschnittliche Bindungswinkel aller Konformationen und der trans-Anteil V_{trans} für n-Butan bei $T = 298,15$ K und unterschiedliche Drücke (Modell 1).

p [MPa]	\varnothing Diederwinkel [°]	\varnothing Bindungswinkel [°]	V_{trans}
5	gesamt: 133,31 trans: 169,59 gauche: 63,28	113,76	66,09%
50	gesamt: 131,14 trans: 169,49 gauche: 63,36	113,78	64,40%
100	gesamt: 131,53 trans: 169,67 gauche: 63,56	113,68	64,39%

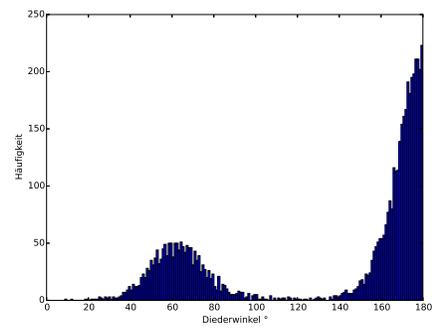
Tabelle 7.2: Durchschnittliche Diederwinkel der gesamten Konformationen sowie der trans- und gauche-Konformationen, durchschnittliche Bindungswinkel aller Konformationen und der trans-Anteil V_{trans} für n-Butan bei $T = 323,15$ K und unterschiedliche Drücke (Modell 1).

p [MPa]	\varnothing Diederwinkel [°]	\varnothing Bindungswinkel [°]	V_{trans}
5	gesamt: 126,30 trans: 168,83 gauche: 64,09	113,84	59,86%
50	gesamt: 126,01 trans: 169,02 gauche: 63,37	113,75	59,65%
100	gesamt: 127,13 trans: 168,86 gauche: 63,23	113,70	60,84%

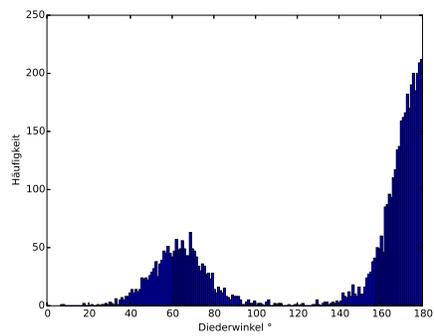
Tabelle 7.3: Durchschnittliche Diederwinkel der gesamten Konformationen sowie der trans- und gauche-Konformationen, durchschnittliche Bindungswinkel aller Konformationen und der trans-Anteil V_{trans} für n-Butan bei $T = 373,15$ K und unterschiedliche Drücke (Modell 1).



(a)

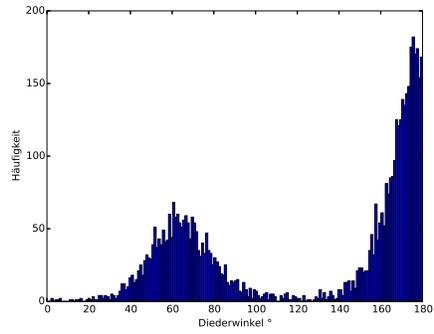


(b)

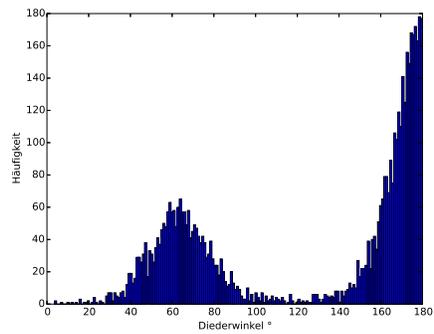


(c)

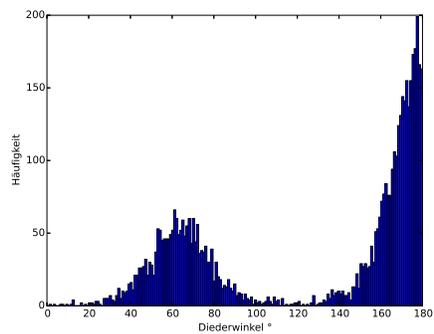
Abbildung 7.13: Verteilung der Diederwinkel für n-Butan (Modell **1**) bei $T = 298,15\text{ K}$ und Drücken von $p = 5\text{ MPa}$ (a), $p = 50\text{ MPa}$ (b) und $p = 100\text{ MPa}$ (c)



(a)



(b)



(c)

Abbildung 7.14: Verteilung der Diederwinkel für n-Butan (Modell **1**) bei $T = 373,15\text{K}$ und Drücken von $p = 5\text{MPa}$ (a), $p = 50\text{MPa}$ (b) und $p = 100\text{MPa}$ (c)

7.2.3 Mischungen

Auf Grundlage der Analyse der Dieder- und Bindungswinkel wurden zusätzliche Simulationen verschiedener Mischungen und eines weiteren Modells durchgeführt:

- **Mischung 1** besteht aus den starren Modellen **2** (trans) und **3** (gauche) (siehe Abschnitt 6). Die prozentuale Zusammensetzung ergibt sich dabei aus dem trans-gauche-Verhältnis (V_{trans}) der analysierten Towhee-Konfigurationen (Tabellen 7.1–7.3) für den jeweiligen Zustand.
- **Mischung 2** besteht ebenfalls aus zwei starren Molekülmodellen in der trans- und gauche-Konformation, allerdings entsprechen die Dieder- und Bindungswinkel nicht denen der Modelle **2** und **3**. Stattdessen wurden hier Werte aus der Analyse der Towhee-Konfigurationen entnommen. Die Diederwinkel entsprechen den durchschnittlichen Werten der trans- und gauche-Konformationen und die Bindungswinkel den durchschnittlichen Bindungswinkeln (Tabellen 7.1–7.3). Die Bindungslängen sind genauso groß wie bei den Modellen **2** und **3**. Mischung **2** hat dieselbe prozentuale Zusammensetzung zwischen trans- und gauche-Konformationen wie Mischung **1**. Die LJ-Parameter stimmen mit denen der Modelle **2** und **3** überein.
- **Mischung 3** entspricht der letzten erzeugten Konfiguration der Produktionsphase einer Towhee-Simulation mit Modell **1**, bei entsprechender Temperatur und entsprechendem Druck (Abbildung 7.15).

Allerdings sind die Moleküle dieser Mischung genauso wie die Modelle **2** und **3** starr. Intermolekulare Wechselwirkungen werden mit dem LJ-Potential mit denselben Parametern wie bei den Modellen **1**, **2** und **3** beschrieben. Intramolekulare Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt.

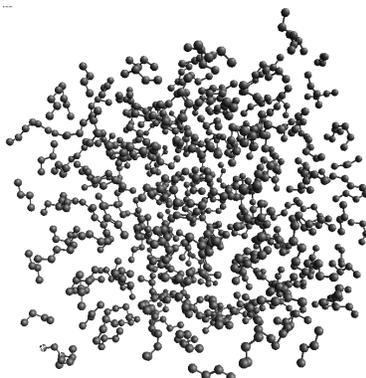


Abbildung 7.15: Eine Konfiguration des flexiblen Modells **1** bei $p = 50$ MPa und $T = 298,15$ K.

- **Modell 4** ist ein starres Molekülmodell. Die Dieder- und Bindungswinkel entsprechen den durchschnittlichen Werte der gesamten analysierten Towhee-Konfigurationen für den jeweiligen Zustand (Tabellen 7.1–7.3). Bindungslängen sowie LJ-Parameter sind identisch mit denen der Modelle **2** und **3**.

Alle Mischungen wurden mit dem Programm mc++ und einer Ensemblegröße von jeweils $N = 256$ Molekülen simuliert (siehe Abschnitt 6). Für Mischung **3** wurden die Koordinaten einer Konfiguration einer Towhee-Simulation mit Hilfe eines Python-Scripts in das Programm mc++ eingelesen. Die Simulation wurde dann bei gleicher Temperatur und gleichem Druck erneut durchgeführt.

Die Abbildungen 7.16–7.18 zeigen die Ergebnisse der Mischungssimulationen bei $T = 298,15$ K für 5 MPa, 50 MPa und 100 MPa.

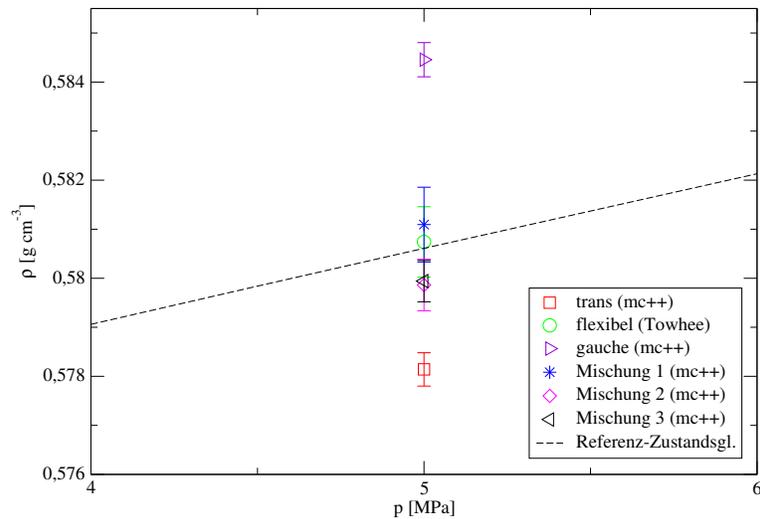


Abbildung 7.16: Die Dichten der Mischungen **1**, **2** und **3** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans) und **3** (gauche) bei $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa.

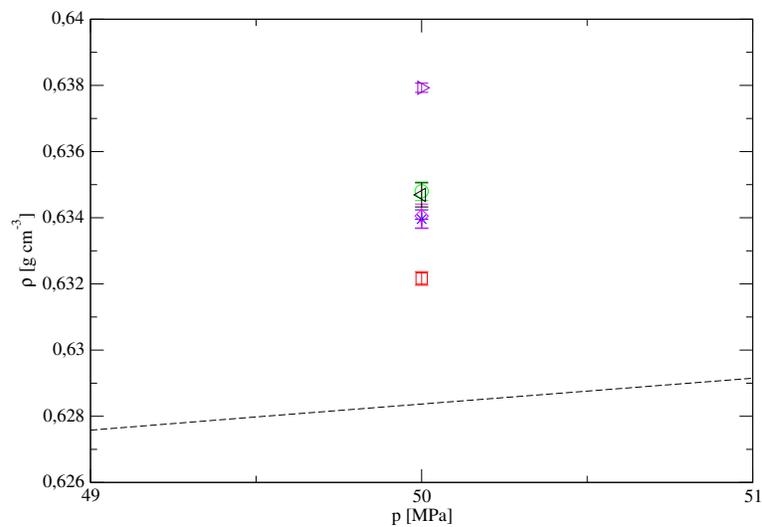


Abbildung 7.17: Die Dichten der Mischungen **1**, **2** und **3** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans) und **3** (gauche) bei $T = 298,15$ K und $p = 50$ MPa. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.16 erklärt.

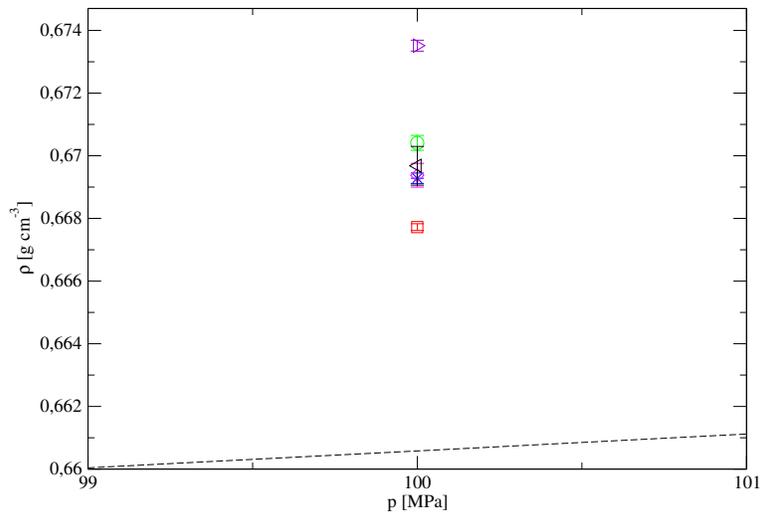


Abbildung 7.18: Die Dichten der Mischungen **1**, **2** und **3** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans) und **3** (gauche) bei $T = 298,15$ K und $p = 100$ MPa. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.16 erklärt.

Zum Vergleich sind die Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** angegeben. Bei allen Mischungen nähern sich die Dichten denen der flexiblen Towhee-Simulationen an und weichen nur geringfügig ab. Bei 5 MPa (Abbildung 7.16) stimmen unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers die Simulationen der Mischungen **1-3** und der Towhee-Simulationen überein. Dabei liegt die Abweichung zwischen Modell **1** und der Mischung **1** bei lediglich 0,06%. Die Mischungen **2** und **3** geben ähnliche Ergebnisse für die Dichten wieder und liegen circa 0,15% von Modell **1** entfernt. Sowohl bei 50 MPa (Abbildung 7.17) als auch bei 100 MPa (Abbildung 7.18) kann Mischung **3** die Ergebnisse der Towhee-Simulationen reproduzieren. Die Mischungen **1** und **2** liegen für 50 MPa und 100 MPa ungefähr 0,15% niedriger als die Towhee-Simulationen. Die größte Abweichung der Mischungen von den Towhee-Simulationen ist bei 100 MPa für Mischung **1** und liegt bei circa 0,17%.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Simulationen bei 323,15 K (Abbildungen 7.19–7.21).

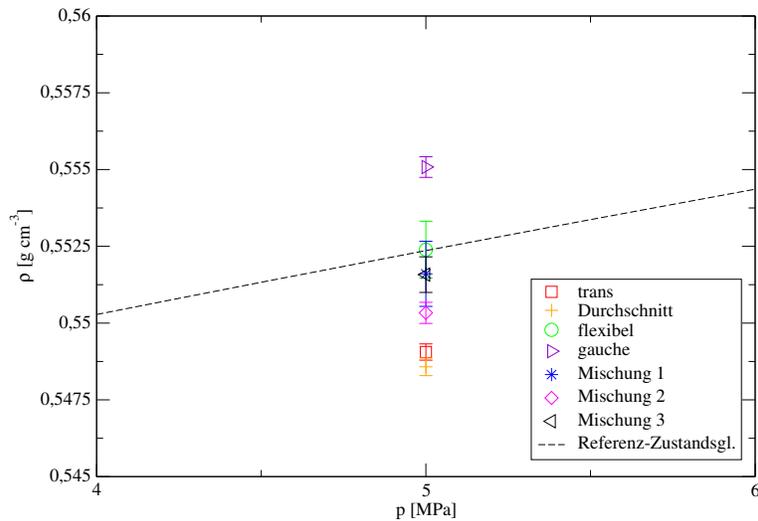


Abbildung 7.19: Die Dichten der Mischungen **1**, **2** und **3** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans), **3** (gauche) und **4** (Durchschnitt) bei $T = 323,15 \text{ K}$ und $p = 5 \text{ MPa}$.

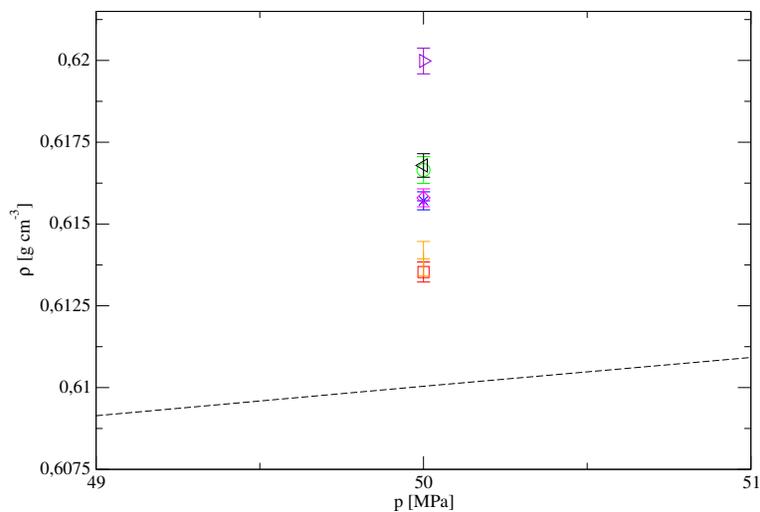


Abbildung 7.20: Die Dichten der Mischungen **1**, **2** und **3** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans), **3** (gauche) und **4** (Durchschnitt) bei $T = 323,15 \text{ K}$ und $p = 50 \text{ MPa}$. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.19 erklärt.

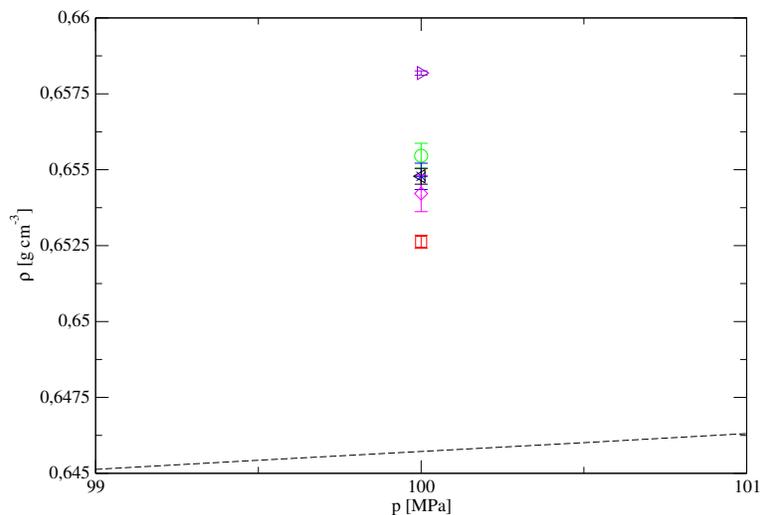


Abbildung 7.21: Die Dichten der Mischungen **1**, **2** und **3** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans) und **3** (gauche) bei $T = 323,15$ K und $p = 100$ MPa. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.19 erklärt.

Mischung **3** kann bei allen untersuchten Drücken im Rahmen des statistischen Fehlers die Dichten der Towhee-Simulationen vorhersagen. Für 5 MPa (Abbildung 7.19) und 100 MPa (Abbildung 7.21) gibt die Mischung **1** die Towhee-Simulationen sehr gut wieder, während bei 50 MPa (Abbildung 7.20) die Abweichung etwas größer bei 0,15% liegt. Die größten Abweichungen zu den Towhee-Simulationen erhält man für Mischung **2**, bei 5 MPa liegt die Dichte circa 0,35% unterhalb der Towhee-Simulation. In den Diagrammen 7.19 und 7.20 sind zusätzlich Simulationen mit Modell **4** angegeben. Die Dichten von Modell **4** entsprechen innerhalb des statistischen Fehlers denen von Modell **2**. Eine Annäherung an die Towhee-Ergebnisse ist nicht zu beobachten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Mischungen **1–3** die Dichten der Towhee-Simulationen innerhalb der Fehlergrenzen meist genau reproduzieren können bzw. die Abweichungen sehr gering sind. Obwohl Mischung **3** komplexer aufgebaut ist und aus insgesamt 256 Molekülen mit unterschied-

lichen Konformationen aufgebaut ist, können die wesentlich einfacher aufgebauten Mischungen **1** und **2** die Towhee-Simulationen gut annähern. Mischung **1** zeigt nur geringfügige Abweichungen von 0,05–0,17% und stimmt in einigen Fällen sogar mit den Towhee-Simulationen überein. Mischung **2** liegt in den meisten Fällen bei Mischung **1**, wobei etwas größere Abweichungen bei 323,15 K auftreten können.

Ähnliche Simulationen mit Mischungen starrer Moleküle unterschiedlicher Konformationen wurden bereits 1994 von Deiters et al. durchgeführt [97]. Dabei wurden Reaktions- und Aktivierungsvolumina verschiedener perizyklischer Reaktionen bestimmt. Sie zeigten eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten, obwohl lediglich ein einfaches Hartkugelpotential verwendet wurde.

7.2.4 Liegt eine Boltzmann-Verteilung vor?

Die einfachen Mischungen mit starren Molekülen in der trans- und gauche-Konformation können die Dichten des flexiblen Modells gut annähern. Es stellt sich nun die Frage, ob man das trans-gauche-Verhältnis vor einer Simulation abschätzen kann. Naheliegend ist dabei die Annahme einer Boltzmann-Verteilung zwischen der trans- und gauche-Konformation. Für das Verhältnis der Häufigkeiten der beiden Konformationen gilt in diesem Fall

$$\frac{N_{\text{gauche}}}{N_{\text{trans}}} = \frac{g_{\text{gauche}}}{g_{\text{trans}}} \exp \left[\frac{-\Delta U_{\text{m}}}{RT} \right]. \quad (7.4)$$

Hier steht g_{gauche} für die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten der gauche-Konformation, g_{trans} für die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten der trans-Konformation, R für die allgemeine Gaskonstante und ΔU_{m} für die molare Energiedifferenz zwischen den beiden Konformationen. Die Energiedifferenz ΔU_{m} ergibt sich hier aus dem Torsionspotential des TraPPE-Kraftfelds (Gleichung 4.7). Die gauche-Konformation liegt ungefähr 3,47 kJ/mol über der trans-Konformation, somit gilt $\Delta U_{\text{m}} = 3,47 \text{ kJ/mol}$. Bei n-Butan gibt es

zwei mögliche gauche-Konformationen und eine trans-Konformation, somit gilt $g_{\text{gauche}} = 2$ und $g_{\text{trans}} = 1$. Für $T = 298,15$ K folgt dann aus Gleichung 7.4

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{gauche}}}{N_{\text{trans}}} &= 2\exp[-1,4] \\ \Leftrightarrow N_{\text{gauche}} &= 2N_{\text{trans}}\exp[-1,4] \\ \Leftrightarrow N_{\text{gauche}} &\approx 0,49N_{\text{trans}} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Mit Gleichung 7.5 und $N_{\text{gauche}} + N_{\text{trans}} \equiv 100\%$ gilt dann für den prozentualen Anteil V_{trans} von Molekülen in der trans-Konformation

$$V_{\text{trans}} \approx 67,11\% \quad (7.6)$$

Bei höheren Temperaturen erhält man mit der gleichen Rechnung:

- Für $T = 323,15$ K $\rightarrow V_{\text{trans}} \approx 64,52\%$.
- Für $T = 373,15$ K $\rightarrow V_{\text{trans}} \approx 60,00\%$.

Aus diesen Werten geht hervor, dass sich die Dieder-Verteilung von Modell **1** mit einer Boltzmann-Verteilung beschreiben lässt: Die mit Gleichung 7.5 bestimmten Werte von V_{trans} stimmen sehr gut mit denen der Towhee-Simulationen überein (siehe 7.1–7.2). Die Abweichungen betragen lediglich 0,02–0,8%. Es gibt nur eine etwas größere Abweichung von ungefähr 1,5% bei $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa. Dies kann aber auch an der relativ geringen Anzahl von nur 20 analysierten Towhee-Konfigurationen liegen.

7.2.5 Energie

Zum Vergleich ist in Abbildung 7.22 als Beispiel die potentielle Energie der Modelle **1** und **2** bei $T = 323,15$ K dargestellt. Zusätzlich sind für einige Zustände die Dichten der Cassandra-Simulationen dargestellt. Sie stimmen

innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der Towhee- und mc++-Simulationen überein. Die Differenz der potentielle Energie ΔU_{pot} der Modelle **1** und **2**, ergibt sich aus den zusätzlichen Beiträgen durch das Dieder- und Bindungswinkelpotential von Modell **1**. Intramolekulare LJ-Wechselwirkungen werden für n-Butan im TraPPE-Kraftfeld nicht berücksichtigt.

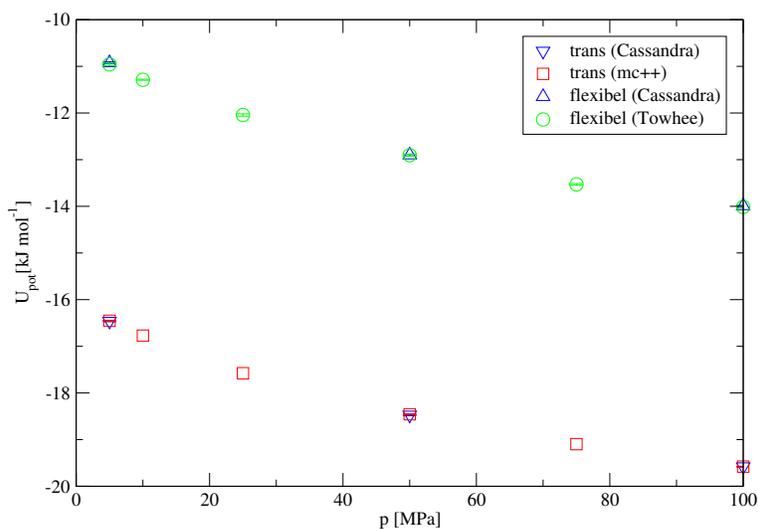


Abbildung 7.22: Die Energien der Modelle **1** (flexibel) und **2** (trans) für n-Butan bei $T = 323,15$ K in einem Druckbereich von 5–100 MPa.

Diagramm 7.23 zeigt die intermolekulare LJ-Energien der Modelle **1**, **2** und **3** bei $T = 323,15$ K. Dabei entsprechen die intermolekularen LJ-Energien der starren Modelle der potentiellen Gesamtenergie in Abbildung 7.22. Die LJ-Energien von Modell **2** liegen geringfügig unterhalb denen von Modell **1** oder gleichen sich innerhalb der Fehlergrenzen. Dagegen liegt Modell **3** deutlich höher um 0,8–1% als die Modelle **1** und **2**.

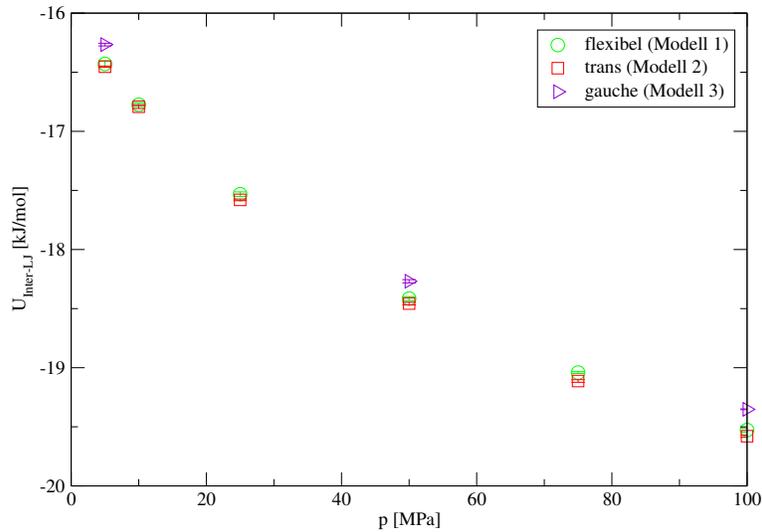


Abbildung 7.23: Vergleich der Lennard-Jones-Energien für n-Butan der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans) und **3** (gauche) bei $T = 323,15$ K in einem Druckbereich von 5–100 MPa.

Die Abbildung 7.24 zeigt die LJ-Energie der unterschiedlichen Modelle im Vergleich bei 50 MPa und $T = 323,15$ K. Zusätzlich sind die LJ-Energien der Mischungen **1**, **2** und **3** dargestellt. Die Energien der Mischungen nähern sich, wie bereits für die Dichte gesehen, denen von Modell **1** an. Dies gilt auch für Modell **4**. Die Mischungen **1** und **2** und Modell **4** liegen etwas oberhalb von Modell **1**. Die einer Towhee-Simulation entnommene Konfiguration, Mischung **3**, stimmt mit Modell **1** überein. Ein ähnliches Bild ergibt für $p = 100$ MPa und $T = 323,15$ K (Abbildung 7.25): Hier stimmen die Energien der Mischungen **1**, **2** und **3** mit Modell **1** innerhalb der Fehlergrenzen überein und liegen deutlich oberhalb der von Modell **2**.

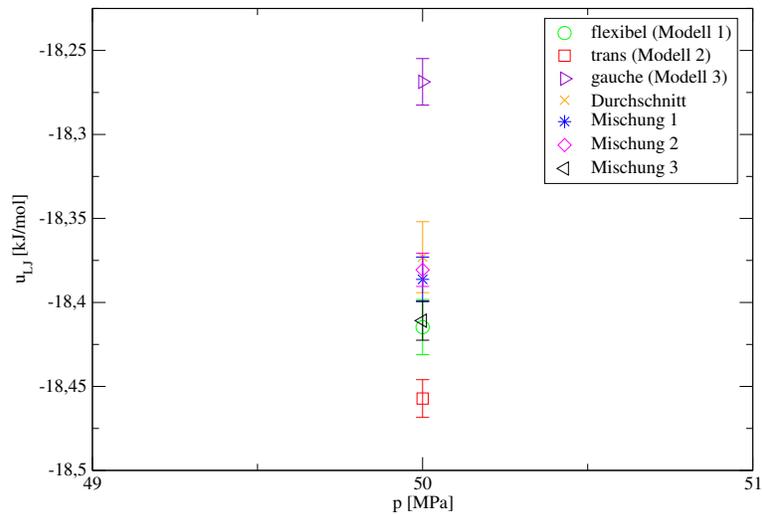


Abbildung 7.24: Vergleich der Lennard-Jones-Energien für n-Butan der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans), **3** (gauche) und **4** (Durchschnitt) mit denen der Mischungen **1**, **2** und **3** bei $T = 323,15$ K und $p = 50$ MPa.

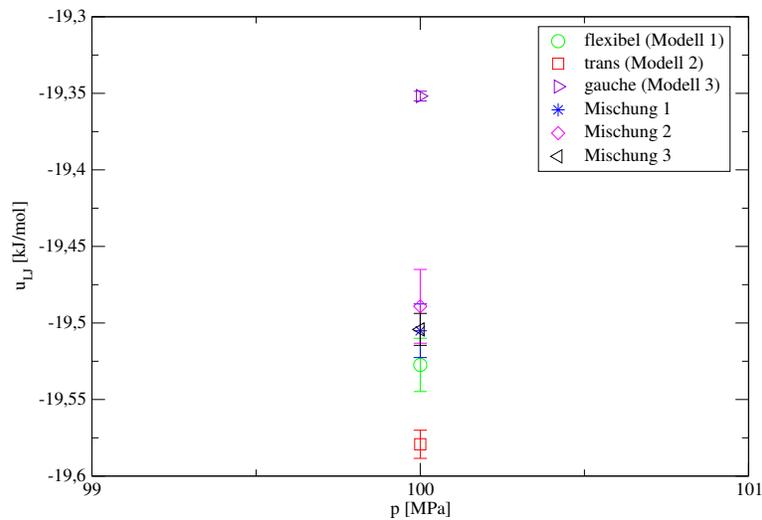


Abbildung 7.25: Vergleich der Lennard-Jones-Energien für n-Butan der Modelle **1** (flexibel), **2** (trans) und **3** (gauche) mit denen der Mischungen **1**, **2** und **3** bei $T = 323,15$ K und $p = 100$ MPa.

7.3 n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan

7.3.1 Dichte

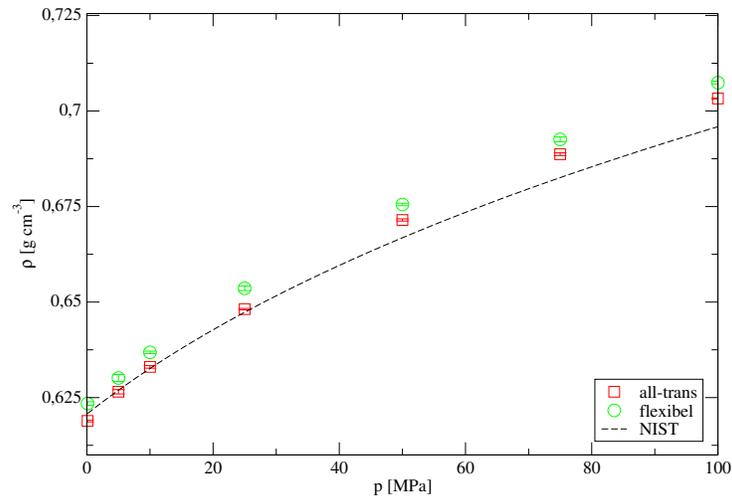
Für n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan wurden die Dichten in der flüssigen Phase mit den Modellen **1** und **2** (siehe Abschnitt 6) bestimmt, und zwar in einem Bereich von 0,1–100 MPa bei $T = 298,15$ – $423,15$ K (siehe Anhang). Im Fall von Modell **1** werden nun, neben den intermolekularen LJ-Wechselwirkungen, auch intramolekulare LJ-Wechselwirkungen berücksichtigt (siehe Abschnitt 4.1). Als Beispiele sind in den Abbildungen 7.26(a)–7.34(a) die Dichten der Isothermen bei $T = 298,15$ und $T = 323,15$ K dargestellt. Zum Vergleich sind außerdem NIST-Referenzkurven [95] angegeben. Die prozentualen Abweichungen der jeweiligen Modelle von den NIST-Referenzwerten sind in den Abbildungen 7.26(b)–7.34(b) abgebildet. Bei n-Pentan (Abbildungen 7.26 und 7.27), n-Hexan (Abbildungen 7.28 und 7.29) und n-Heptan (7.30 und 7.31) sind die Abweichungen zu den Referenzwerten von Modell **2** meistens um bis zu 0,7% kleiner als beim flexiblen Modell **1**. Ausnahmen sind die Zustände für niedrigere Drücke bei den höheren Temperaturen $T = 373,15$ K (5 MPa) und $T = 423,15$ K (5 und 50 MPa) für n-Pentan (siehe Anhang), hier liegt das flexible Modell **1** näher an der Referenzkurve.

Die Unterschiede der Abweichungen zwischen den Modellen **1** und **2** nehmen mit steigender Kettenlänge von n-Pentan bis n-Heptan etwas ab. Beispielsweise ist für n-Pentan bei $p = 100$ MPa und $T = 298,15$ K, die Abweichung von Modell **2** zur Referenz um ungefähr 0,6% niedriger als die von Modell **1** (Abbildung 7.26(b)). Für den gleichen Zustand liegt die Differenz der Abweichungen der beiden Modelle für n-Hexan bei ungefähr 0,5% (Abbildung 7.28(b)) und für n-Heptan bei 0,45% (Abbildung 7.30(b)). In der Regel liegen die beiden Modelle oberhalb der Referenzkurven. Nur für n-Pentan

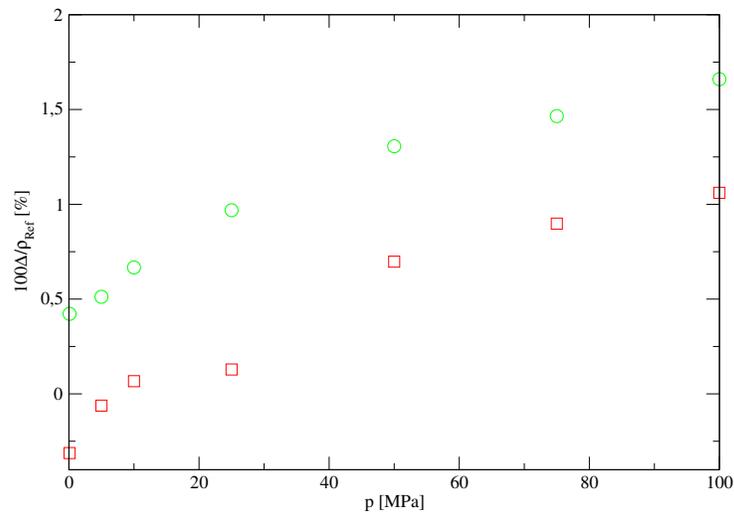
gibt Modell **2** bei niedrigeren Drücken (5 und 10 MPa) die Dichte zu gering wieder.

Interessant sind die vorhergesagten Dichten der beiden Modelle im Falle von n-Octan. Hier sind die Abweichungen zu den Referenzwerten des flexiblen Modells **1** bei den niedrigeren Temperaturen $T = 298,15$ K (Abbildung 7.32) und $T = 323,15$ K (Abbildung 7.33) stets bis zu 0,5% kleiner als für das starre Modell **2**. Dies kann mit der Anpassung der LJ-Parameter an experimentelle Daten von n-Octan im Rahmen des TraPPE-Kraftfelds erklärt werden [15]. Allerdings gleichen sich die Abweichungen der Modelle **1** und **2** zur Referenz mit steigender Temperatur an. Beispielsweise ist die Dichte von Modell **2** bei $T = 373,15$ K (Abbildung 7.34) und für $p = 75$ und 100 MPa wieder näher an der Referenzkurve.

Die Abbildungen 7.35 und 7.36 zeigen als Beispiel die Dichten der beiden Modelle für n-Octan bei $T = 298,15$ K für $p = 50$ MPa und $p = 100$ MPa mit den verschiedenen Programmen im Vergleich. Die Ergebnisse der mc++- und Towhee-Simulationen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen der Cassandra-Simulationen der entsprechenden Modelle überein.

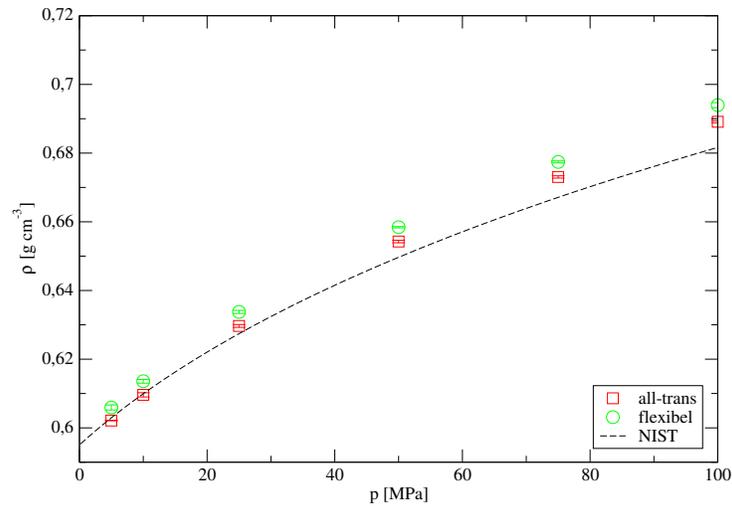


(a)

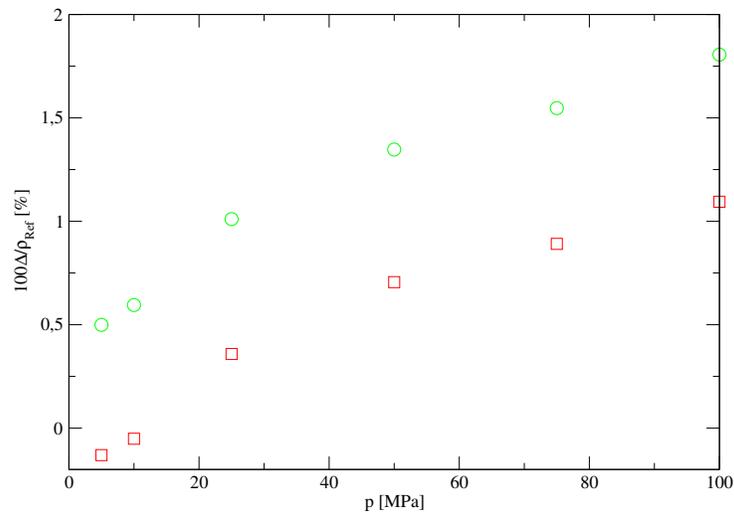


(b)

Abbildung 7.26: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Pentan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt. Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

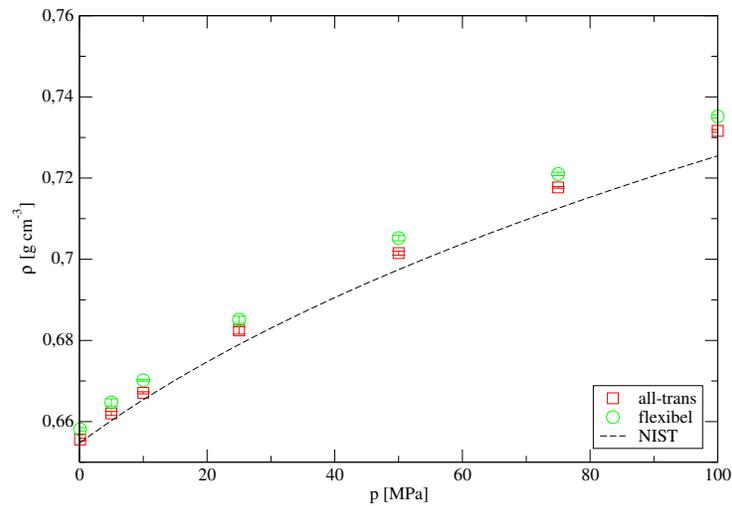


(a)

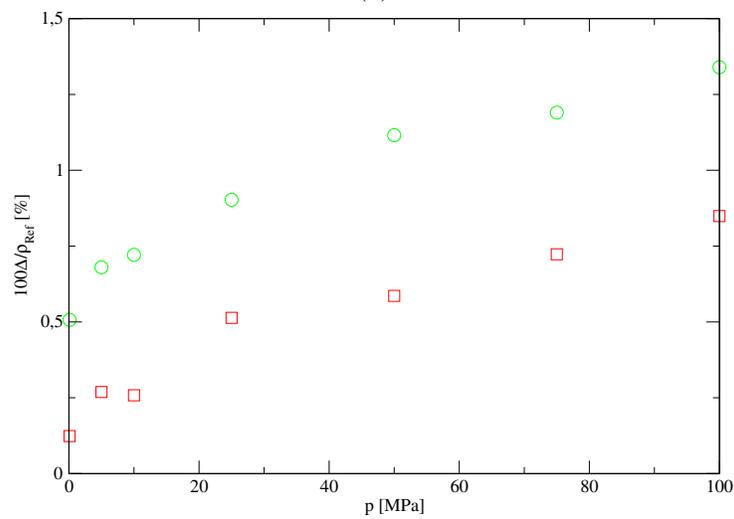


(b)

Abbildung 7.27: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Pentan bei $T = 323,15$ K in einem Druckbereich von 5–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt. Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

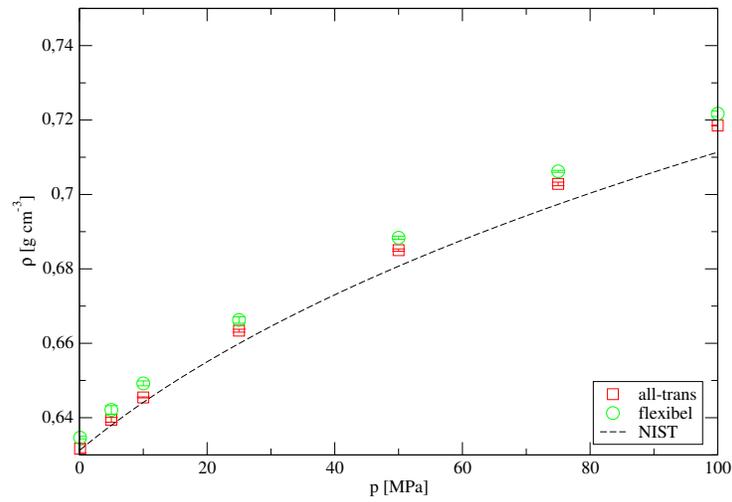


(a)

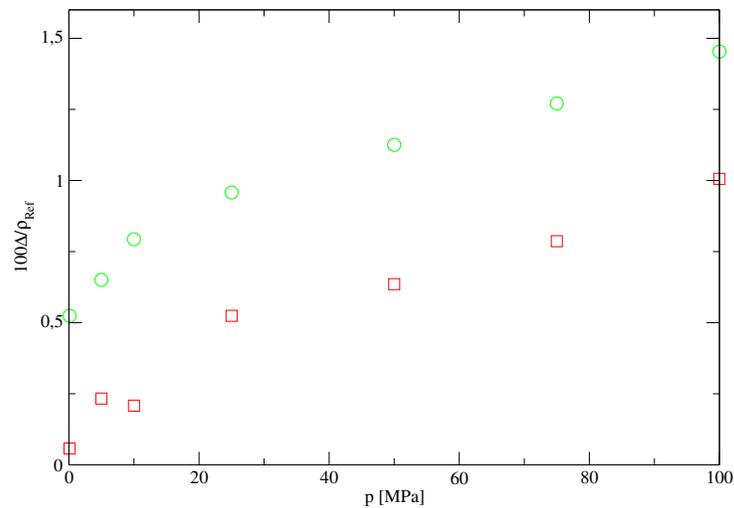


(b)

Abbildung 7.28: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) und NIST-Referenzwerten [95] für n-Hexan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt. Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

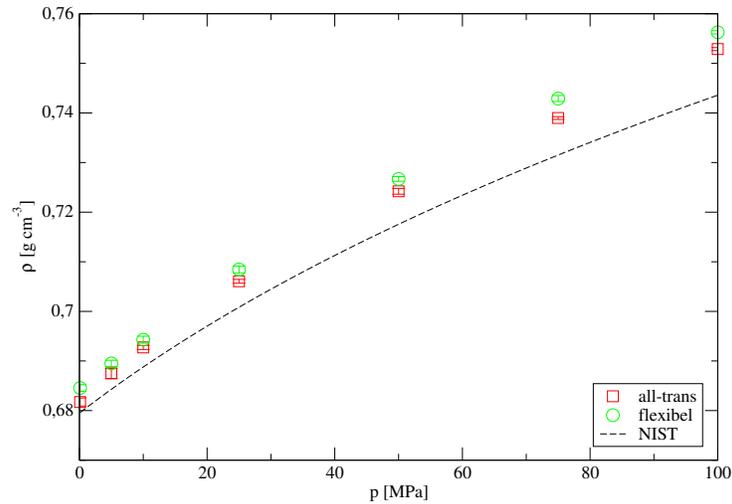


(a)

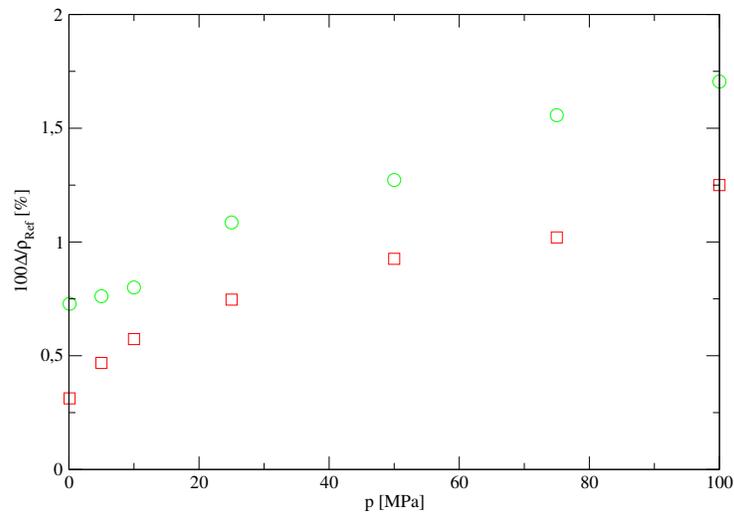


(b)

Abbildung 7.29: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Hexan bei $T = 323,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt. Sie wurden mit Gleichung 7.2 bestimmt. Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).



(a)



(b)

Abbildung 7.30: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Heptan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2). Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

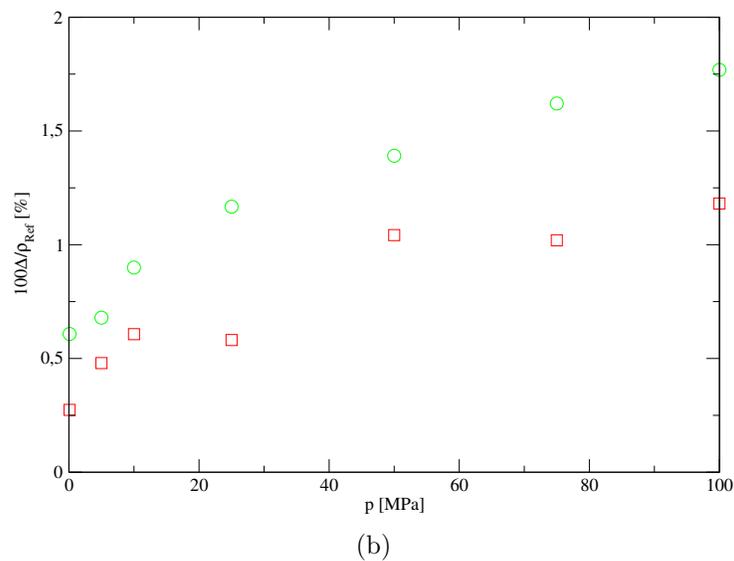
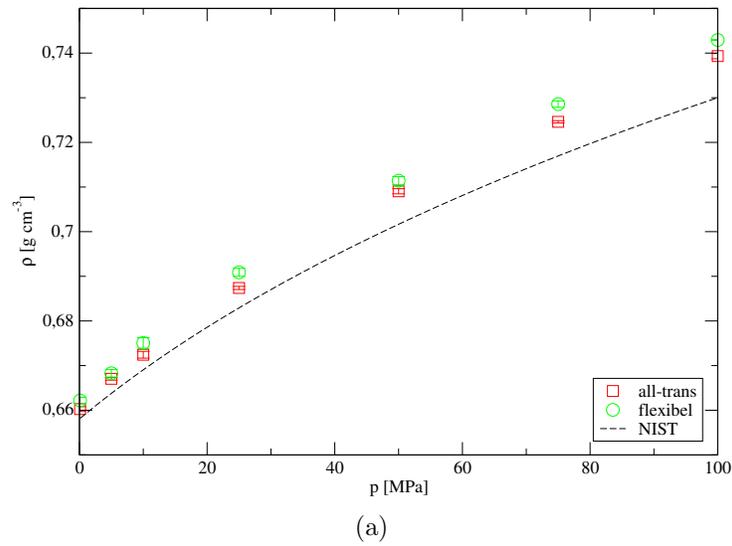
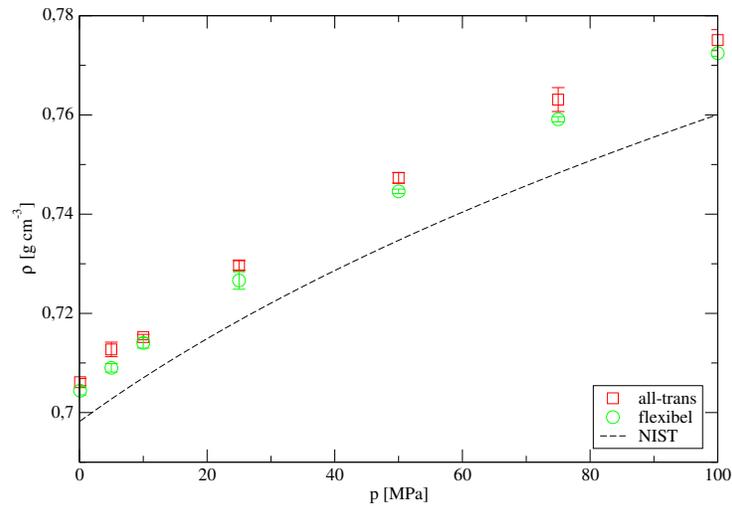
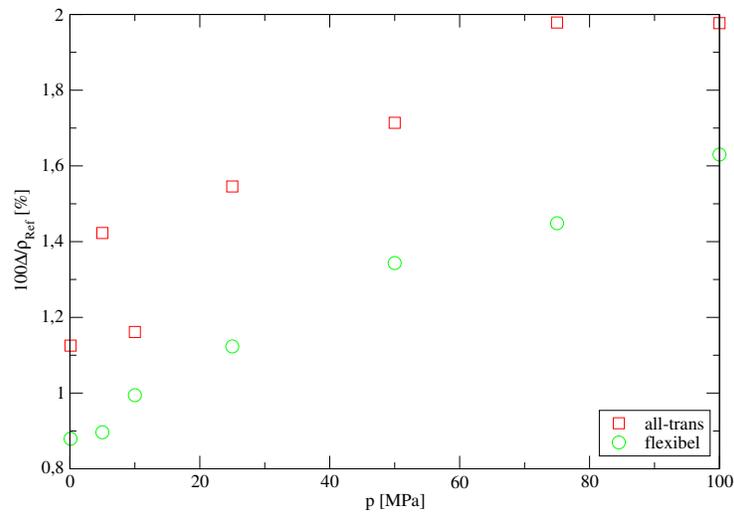


Abbildung 7.31: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Heptan bei $T = 323,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2). Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

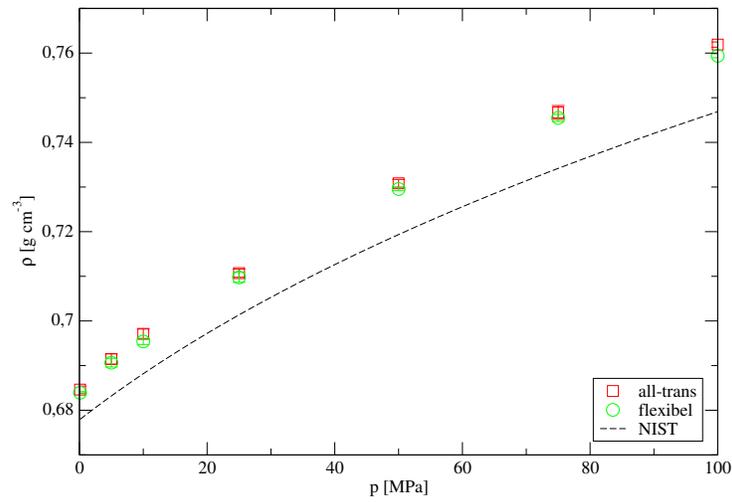


(a)

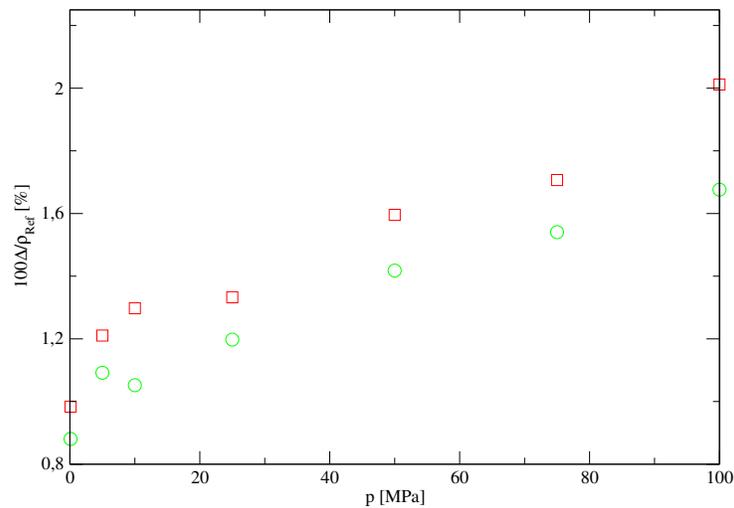


(b)

Abbildung 7.32: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Octan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2). Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

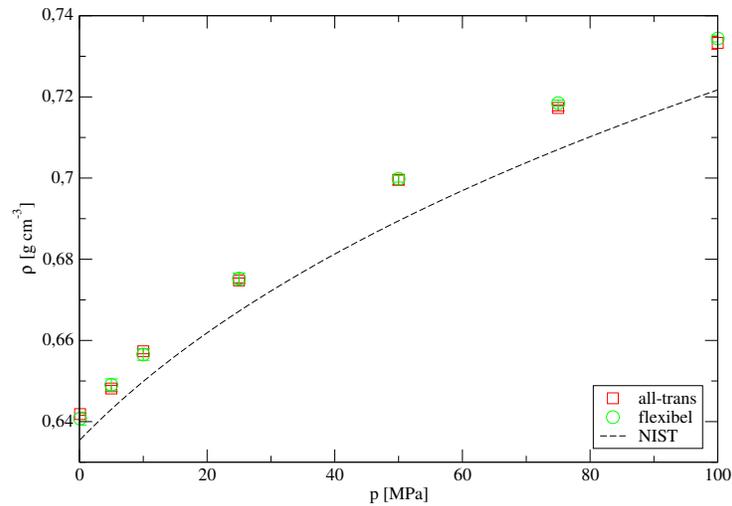


(a)

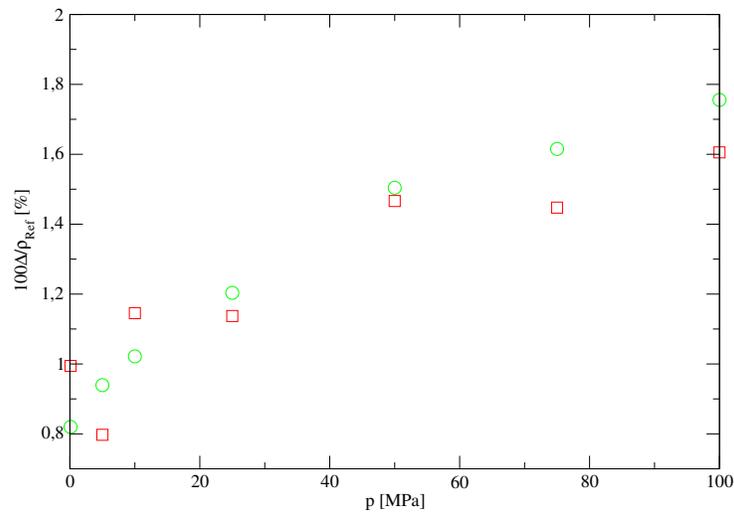


(b)

Abbildung 7.33: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Octan bei $T = 323,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2). Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).



(a)



(b)

Abbildung 7.34: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Octan bei $T = 373,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen Modelle **1** und **2** von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2). Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

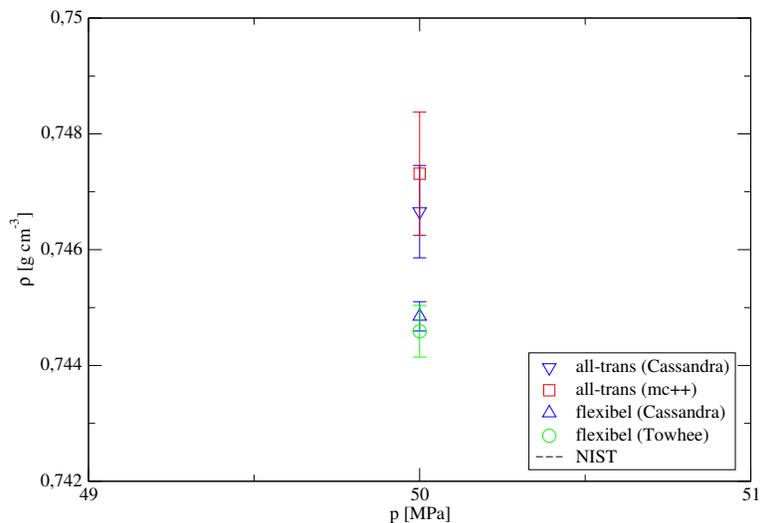


Abbildung 7.35: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Octan mit unterschiedlichen Monte-Carlo-Programmen bei $T = 298,15$ K und $p = 50$ MPa.

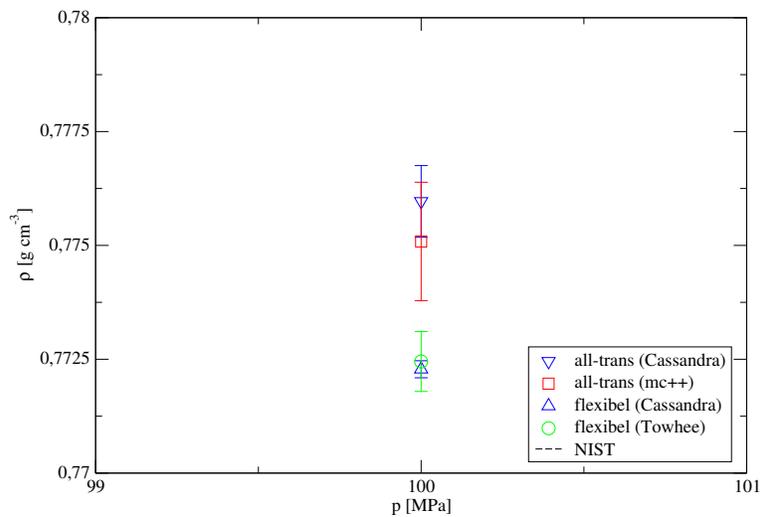


Abbildung 7.36: Vergleich der Dichten der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Octan mit unterschiedlichen Monte-Carlo-Programmen bei $T = 298,15$ K und $p = 100$ MPa.

7.3.2 Energie

In den Abbildungen 7.37–7.40 sind die Energien der Modelle **1** und **2** für n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan bei $T = 298,15$ K in einem Bereich von 0,1–100 MPa dargestellt. Die dazugehörigen LJ-Energien sind in den Abbildungen 7.41–7.44 abgebildet. Es ist zu beachten, dass bei den starren Modellen ausschließlich intermolekulare LJ-Wechselwirkungen vorliegen. Beim flexiblen Modell **1** sind neben dem Bindungswinkel- und Torsionspotential noch intramolekulare LJ-Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Aus diesem Grund sind in den Abbildungen 7.41–7.44 für das flexible Modell **2** zwei LJ-Energien aufgetragen:

- a) Die intermolekulare LJ-Energie und
- b) die gesamte LJ-Energie bestehend aus inter- und intramolekularen Beiträgen.

Die Gesamtenergie von Modell **1** liegt durch die zusätzlichen Beiträge über der von Modell **2**. Die Differenz zwischen den beiden Modellen nimmt mit der Kettenlänge zu: Für n-Pentan liegt sie bei ungefähr 8 kJ/mol (Abbildung 7.37), für n-Hexan (Abbildung 7.38) bei ungefähr 11 kJ/mol, für n-Heptan (Abbildung 7.39) bei ungefähr 15 kJ/mol und für n-Oktan (Abbildung 7.40) bei ungefähr 19 kJ/mol. Beim direkten Vergleich der intermolekularen LJ-Energien der beiden Modelle zeigt sich die Tendenz, dass mit zunehmender Kettenlänge die Differenz zwischen beiden Modellen steigt: Im Fall von n-Butan (siehe Abschnitt 7.2.5) entsprechen die Energien von Modell **2** den intermolekularen LJ-Energien von Modell **1** innerhalb der Fehlergrenzen oder es liegen nur geringfügige Abweichungen vor. Beispielsweise liegt die Differenz bei $T = 298,15$ K für n-Pentan bei ungefähr 0,5% (Abbildung 7.41), für n-Hexan bei ungefähr 1% (Abbildung 7.42), für n-Heptan (Abbildung 7.43) bei ungefähr 2% und für n-Oktan (Abbildung 7.44) bei ungefähr 4%. Die intermolekularen Wechselwirkungen des flexiblen Modells können demnach

mit zunehmender Kettenlänge immer weniger mit dem starren Modell **2** beschrieben werden.

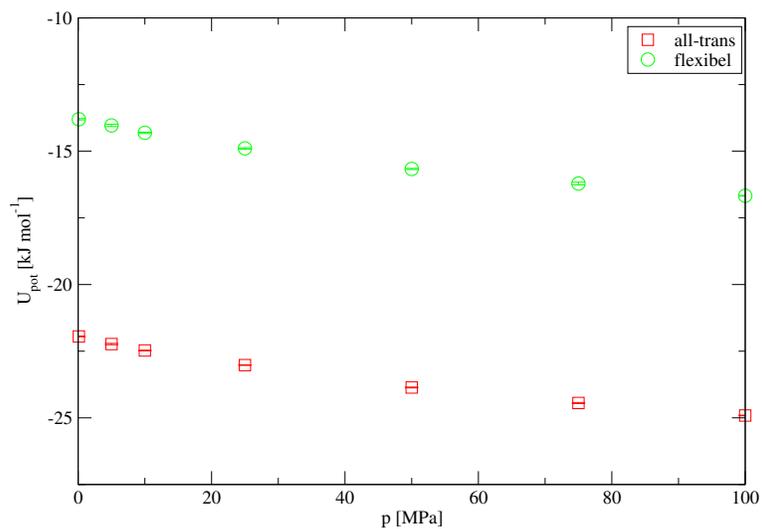


Abbildung 7.37: Die Energien der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Pentan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa.

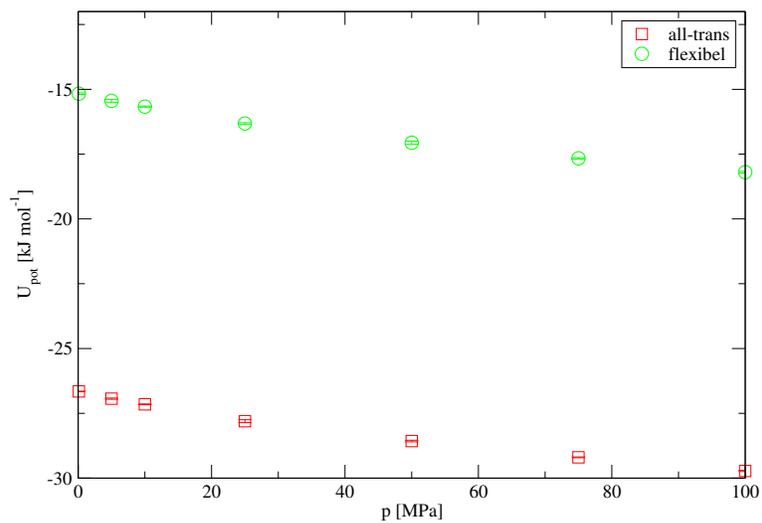


Abbildung 7.38: Die Energien der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Hexan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa.

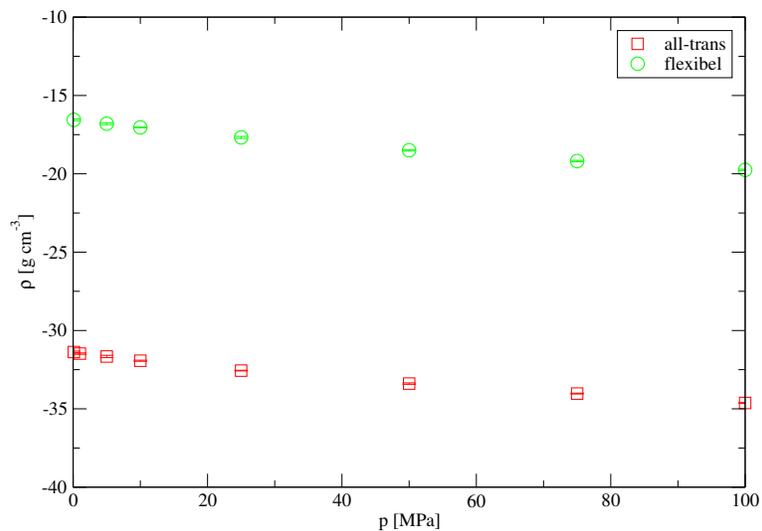


Abbildung 7.39: Die Energien der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Heptan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa.

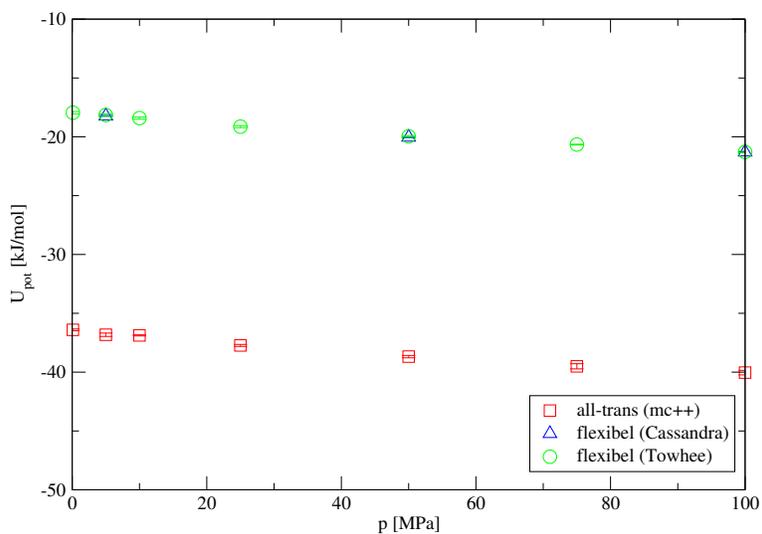


Abbildung 7.40: Die Energien der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Octan bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa.

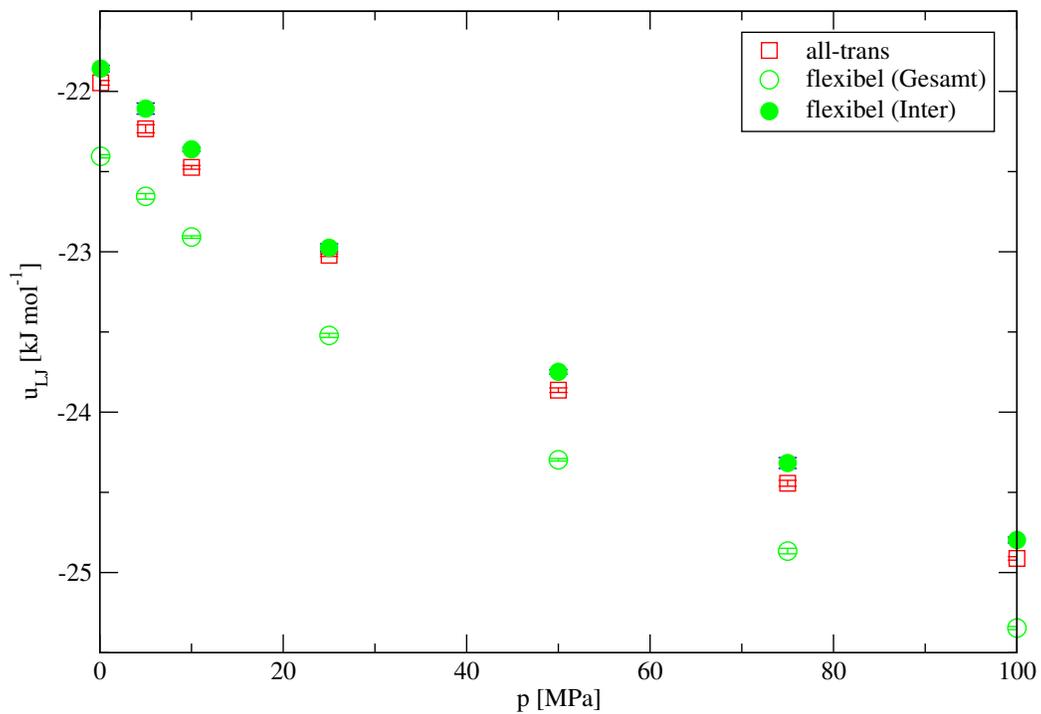


Abbildung 7.41: Vergleich der Lennard-Jones-Energien für n-Pentan der Modelle **1** und **2** (all-trans) bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa. Für das flexible Modell **1** sind zwei LJ-Energien dargestellt: Die gesamte LJ-Energie bestehend aus inter- und intramolekularen Beiträgen (\circ , Gesamt) und die intermolekulare LJ-Energie (\bullet , Inter).

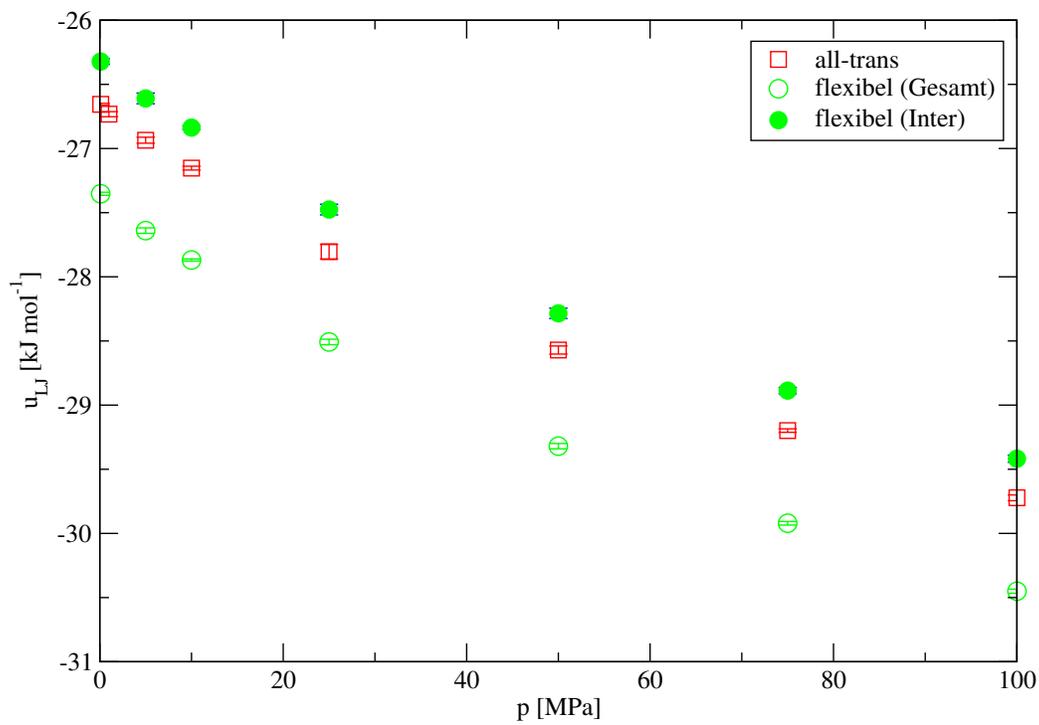


Abbildung 7.42: Vergleich der Lennard-Jones-Energien für n-Hexan der Modelle **1** und **2** (all-trans) bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa. Für das flexible Modell **1** sind zwei LJ-Energien dargestellt: Die gesamte LJ-Energie bestehend aus inter- und intramolekularen Beiträgen (\circ , Gesamt) und die intermolekulare LJ-Energie (\bullet , Inter).

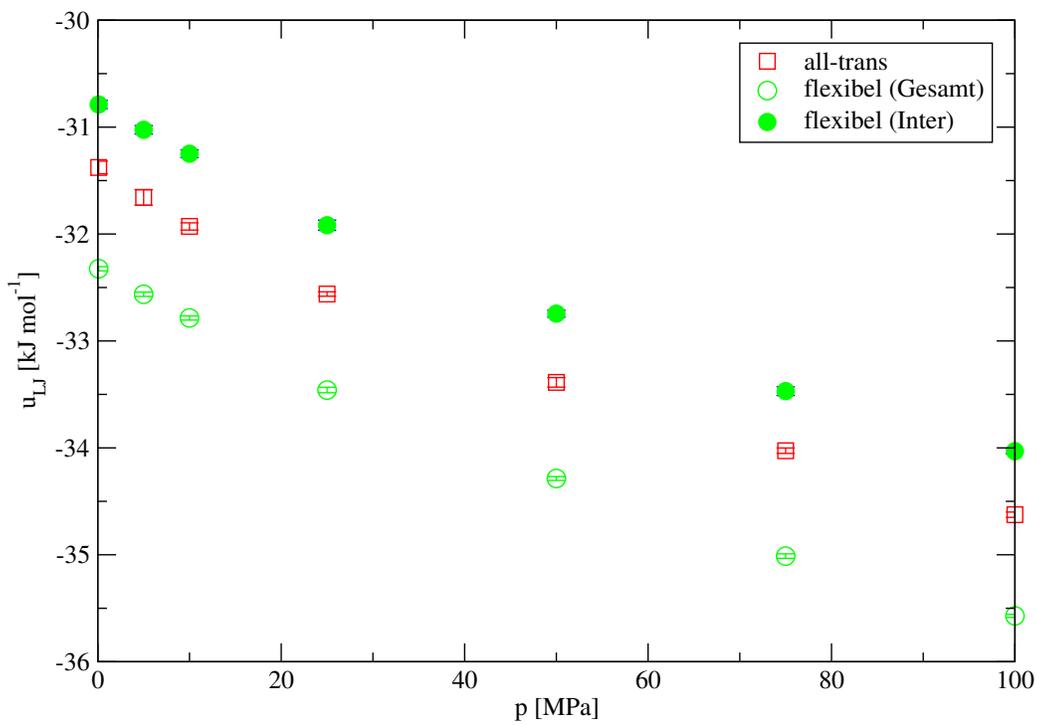


Abbildung 7.43: Vergleich der Lennard-Jones-Energien für n-Heptan der Modelle **1** und **2** (all-trans) bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa. Für das flexible Modell **1** sind zwei LJ-Energien dargestellt: Die gesamte LJ-Energie bestehend aus inter- und intramolekularen Beiträgen (\circ , Gesamt) und die intermolekulare LJ-Energie (\bullet , Inter).

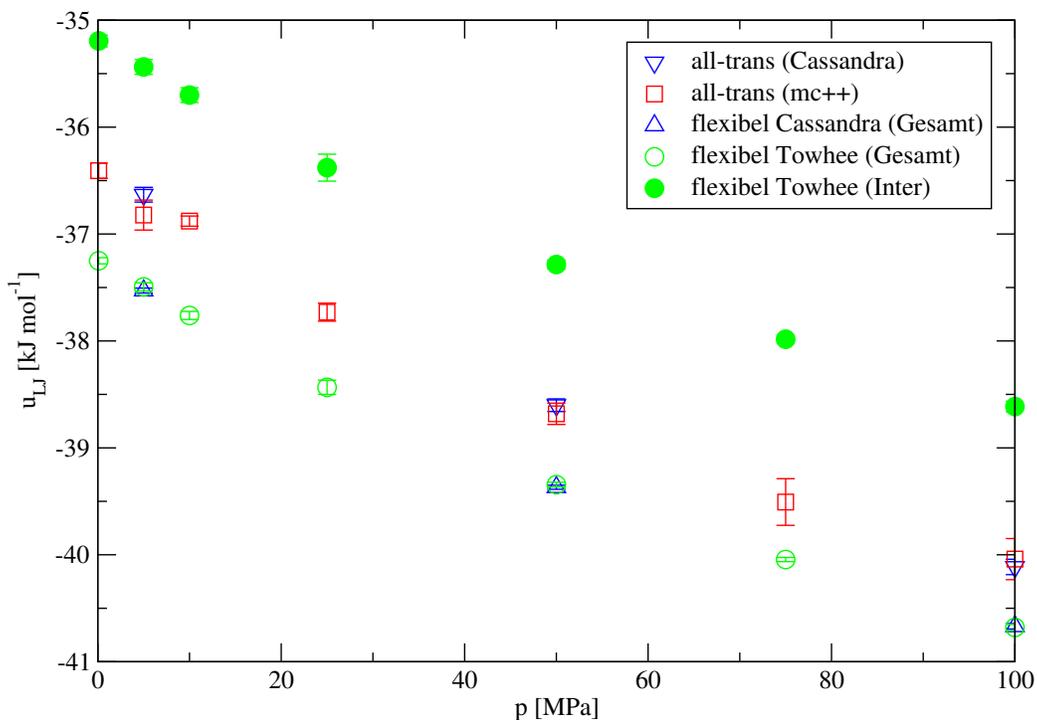


Abbildung 7.44: Vergleich der Lennard-Jones-Energien für n-Octan der Modelle **1** und **2** (all-trans) bei $T = 298,15 \text{ K}$ in einem Druckbereich von 0,1–100 MPa. Für das flexible Modell **1** sind zwei LJ-Energien dargestellt: Die gesamte LJ-Energie bestehend aus inter- und intramolekularen Beiträgen (\circ , Gesamt) und die intermolekulare LJ-Energie (\bullet , Inter).

7.3.3 Beschreibung der Dieder- und Bindungswinkel

Die Tabellen 7.4–7.7 beschreiben die Dieder- und Bindungswinkelverhältnisse bei $T = 298,15 \text{ K}$. Man kann erkennen, dass sich die einzelnen Größen wie gesamter Durchschnittsdiederwinkel, Durchschnittswinkel der trans- und gauche-Konformationen und der prozentuale Anteil an trans-Konformationen nicht vom Druck abhängig sind. Außerdem erkennt man bei den längeren Ketten mit mindestens drei Diederwinkeln, dass innerhalb der Kette der trans-Anteil höher liegt als an den Enden der Kette. Eine ausführlichere Beschreibung erfolgt für n-Nonan in Abschnitt 7.4.2.

Tabelle 7.4: Statistik der Diederwinkel von n-Pentan bei $T = 298,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 139,35	71,36%	113,85
		trans: 170,03		
		gauche: 63,67		
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 139,47	71,33%	
		trans: 170,05		
		gauche: 64,12		
50	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 139,67	71,65%	113,71
		trans: 170,07		
		gauche: 63,92		
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 138,90	71,09%	
		trans: 169,85		
		gauche: 63,90		

Tabelle 7.5: Statistik der Diederwinkel von n-Hexan bei $T = 298,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 137,09	69,10%	113,80
		trans: 170,16		
		gauche: 63,80		

	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 144,16 trans: 170,09 gauche: 64,57	75,76%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 137,90 trans: 170,11 gauche: 63,74	69,93%	
50	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 136,21 trans: 169,73 gauche: 63,32	68,69%	113,72
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 143,79 trans: 169,96 gauche: 63,87	75,61%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 137,45 trans: 169,88 gauche: 64,25	69,57%	

Tabelle 7.6: Statistik der Diederwinkel von n-Heptan bei $T = 298,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 137,05 trans: 169,90 gauche: 63,65	69,29%	113,81
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 142,62 trans: 169,71 gauche: 64,48	74,57%	

	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 142,64 trans: 169,87 gauche: 64,88	74,33%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 138,52 trans: 169,58 gauche: 64,06	70,84%	
50	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 137,69 trans: 169,91 gauche: 63,32	69,95%	113,75
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 143,15 trans: 169,86 gauche: 63,87	75,00%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 142,10 trans: 169,74 gauche: 64,25	74,14%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 137,79 trans: 167,00 gauche: 64,01	70,00%	

Tabelle 7.7: Statistik der Diederwinkel von n-Octan bei $T = 298,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 138,42 trans: 169,98 gauche: 64,15	70,50%	113,73

	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 143,46 trans: 169,98 gauche: 64,30	75,16%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 141,00 trans: 169,97 gauche: 63,80	73,02%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 142,45 trans: 170,13 gauche: 64,80	73,93%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 139,86 trans: 170,02 gauche: 64,06	71,77%	
50	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 138,37 trans: 169,89 gauche: 64,05	70,46%	113,78
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 142,57 trans: 169,92 gauche: 64,63	74,35%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 142,55 trans: 169,74 gauche: 63,94	74,52%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 144,49 trans: 170,03 gauche: 64,82	75,99%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 136,66 trans: 169,99 gauche: 63,66	68,93%	

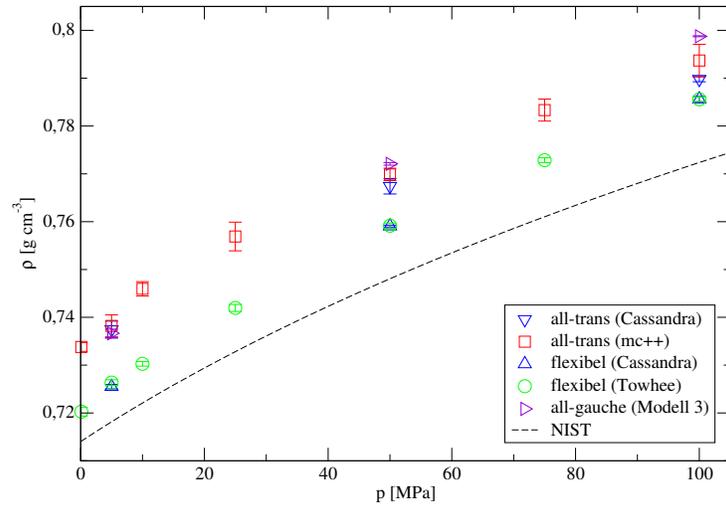
7.4 n-Nonan

7.4.1 Dichte

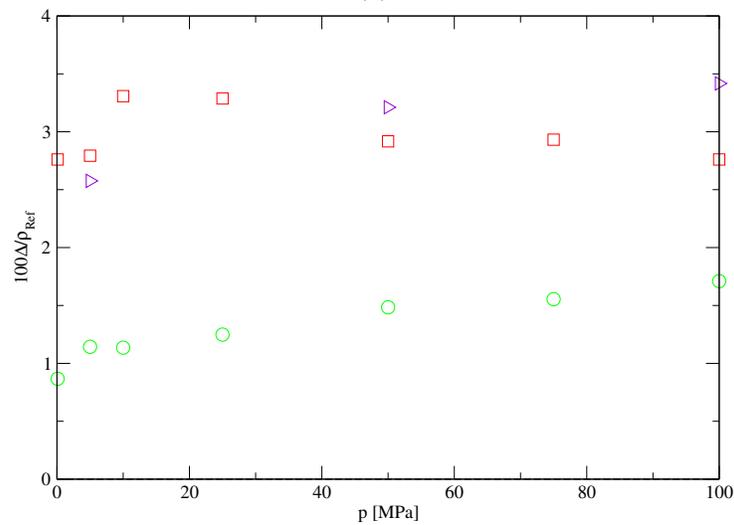
Für n-Nonan wurden die Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** (siehe Abschnitt 6) in einem Temperaturbereich von $T = 298,15$ – $423,15$ K und Drücken von $p = 0,1$ – 100 MPa bestimmt (siehe Anhang). Als Beispiele sind die Isotherme für $T = 298,15$ K (Abbildung 7.45(a)), $T = 323,15$ K (Abbildung 7.46(a)) und $T = 373,15$ K (Abbildung 7.47(a)) dargestellt. Neben den Ergebnissen der mc++- und Towhee-Simulationen sind für einige Zustände die Dichten der Cassandra-Simulationen mit den Modellen **1** und **2** angegeben. Sie stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den mc++- und Towhee-Ergebnissen überein. Die prozentualen Abweichungen der jeweiligen Modelle von NIST-Referenzwerten [95] sind in den Abbildungen 7.45(b)–7.47(b) abgebildet und wurden mit Gleichung 7.2 berechnet. Die Dichten der starren Modelle **2** und **3** weichen deutlich von der Referenzkurve ab. Das flexible Modell **1** beschreibt die Dichten wesentlich besser über den gesamten untersuchten Temperatur- und Druckbereich. Die Abweichung für Modell **1** liegt bei ungefähr 1–2%, für die beiden anderen starren Modelle meist bei 2–3,5%. Modell **3** weist im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen oder noch höheren Dichten als Modell **2** auf. Die drei Modelle haben einen unterschiedlichen druck- und temperaturabhängigen Verlauf in Bezug zur Referenzkurve:

- Für Modell **1** steigt die Abweichung mit zunehmendem Druck sukzessive an. Mit zunehmender Temperatur steigt die Abweichung nur geringfügig an.
- Für die starren Modelle sinkt die Abweichung mit zunehmender Temperatur. Die Isothermen von Modell **2** verlaufen für $T = 298,15$ K und $T = 323,15$ K (Abbildungen 7.45 und 7.46) ungleichmäßiger. Eine druckabhängige Zunahme der Abweichung zur Referenzkurve ist hier nicht zu beobachten. Erst bei $T = 373,15$ K verläuft die Isotherme von

Modell **2** wieder gleichmäßiger. Dagegen nimmt die Abweichung von Modell **3** zur Referenzkurve bei allen Temperaturen mit steigendem Druck stets zu.

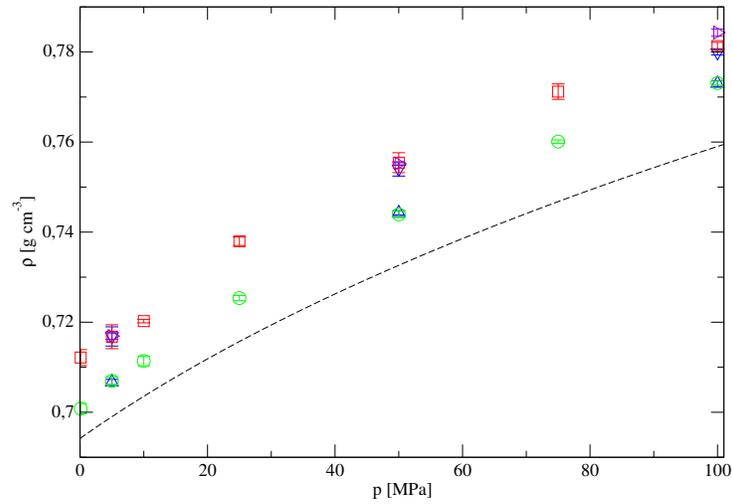


(a)

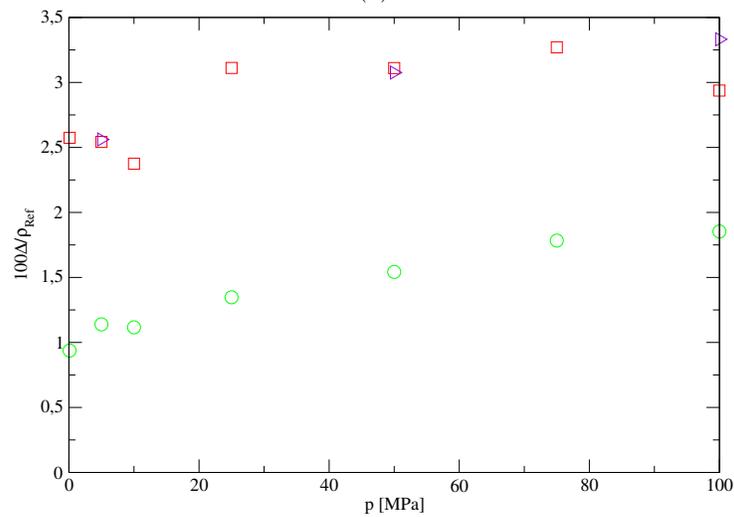


(b)

Abbildung 7.45: Vergleich der Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Nonan bei $T = 298,15\text{ K}$ in einem Bereich von $p = 0,1\text{--}100\text{ MPa}$ (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der drei Modelle von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2). Hier gilt $\Delta = \rho_{\text{Sim}} - \rho_{\text{Ref}}$ (b).

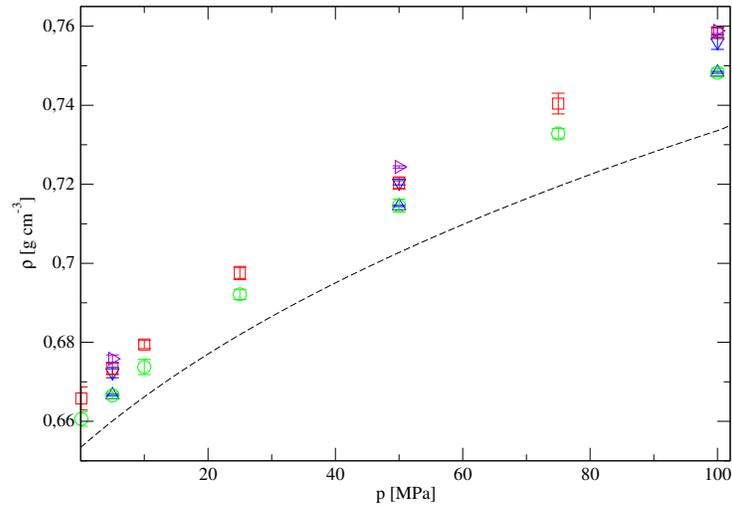


(a)

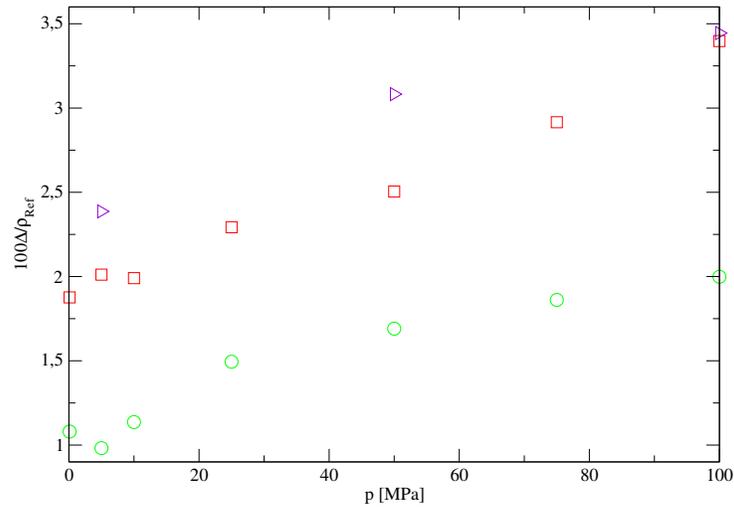


(b)

Abbildung 7.46: Vergleich der Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Nonan bei $T = 323,15\text{ K}$ in einem Bereich von $p = 0,1\text{--}100\text{ MPa}$ (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der drei Modelle von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2) (b). Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.45 erklärt.



(a)



(b)

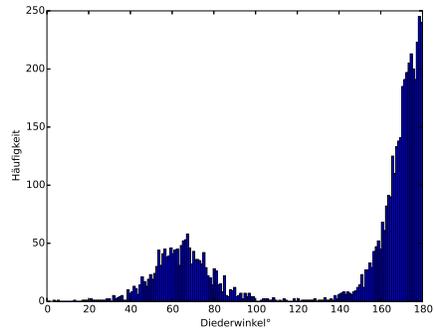
Abbildung 7.47: Vergleich der Dichten der Modelle **1**, **2** und **3** mit NIST-Referenzwerten [95] für n-Nonan bei $T = 373,15 \text{ K}$ in einem Bereich von $p = 0,1\text{--}100 \text{ MPa}$ (a). Außerdem sind die prozentualen Abweichungen der drei Modelle von den NIST-Referenzwerten dargestellt (siehe Gleichung 7.2) (b). Die Bedeutung der Symbole ist bei Abb. 7.45 erklärt.

7.4.2 Beschreibung der Dieder- und Bindungswinkel von n-Nonan

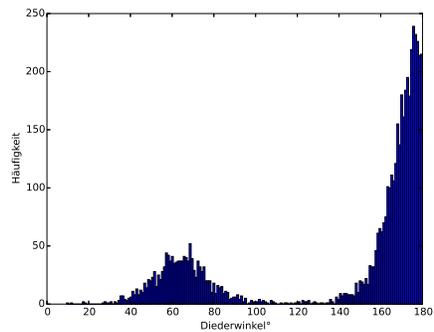
Bei n-Nonan liegen sechs Diederwinkel und sieben Bindungswinkel vor. Die Abbildungen 7.48–7.49 zeigen die Häufigkeiten der betragsmäßigen Diederwinkel entlang der Nonankette von Modell **1**, bei einer Temperatur von $T = 298,15$ K und einem Druck von $p = 5$ MPa. Dabei wurden, wie bereits für n-Butan beschrieben (siehe Abschnitt 7.2.2), 20 Towhee-Konfigurationen der Produktionsphase analysiert. Die einzelnen Diederwinkel liegen zum größten Teil wieder in der trans- und gauche-Konformation vor. Die Tabellen 7.8–7.11 geben für $T = 298,15$ – $423,15$ K einen Überblick über die vorliegenden Dieder- und Bindungswinkel bei verschiedenen Drücken wieder. Dabei sind die die gleichen Größen für die sechs Diederwinkel von n-Nonan aufgelistet, wie bereits für n-Butan beschrieben (Abschnitt 7.2.2). Die durchschnittlichen Beträge der einzelnen Diederwinkel aller untersuchten Konfigurationen sind für eine bestimmte Temperatur nicht druckabhängig, sinken aber geringfügig mit steigender Temperatur. Außerdem ändern sich die Beträge entlang der Nonankette und sind innerhalb der Kette etwas größer als an den beiden Enden. Die durchschnittlichen Beträge der trans- und gauche-Konformationen sind hingegen nicht abhängig von der Lage innerhalb der Kette und vom Druck. Selbst bei unterschiedlichen Temperaturen bleiben die Beträge der durchschnittlichen trans- und gauche-Winkel nahezu gleich, erst bei höheren Temperaturen ändern sie sich geringfügig um ungefähr 1° .

Der prozentuale Anteil V_{trans} der Moleküle in der trans-Konformation sinkt mit steigender Temperatur, ist aber nicht druckunabhängig. Für einen bestimmten Zustand ist der trans-Anteil der terminalen Diederwinkel niedriger als für Diederwinkel innerhalb der Kette. Die durchschnittlichen Beträge der terminalen Diederwinkel fallen dementsprechend niedriger aus. Die durchschnittlichen Bindungswinkel der Moleküle aller untersuchten Konfigurationen liegen über den gesamten Temperatur- und Druckbereich bei ungefähr $113,7^\circ$.

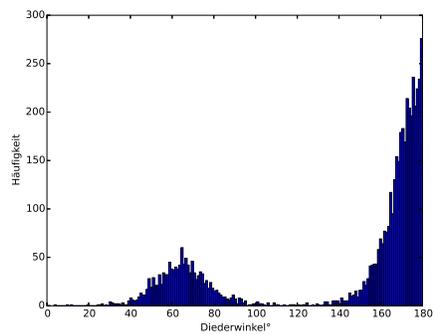
Die V_{trans} -Werte der einzelnen Diederwinkel von n-Nonan unterscheiden sich von denen für n-Butan (Abschnitt 7.2.2) bzw. denen der Boltzmann-Verteilung (Abschnitt 7.2.4). Der Wert für V_{trans} ist bei $T = 298,15 \text{ K}$ für die terminalen Diederwinkel um ungefähr 3% größer als für n-Butan und bis zu 8% für Diederwinkel innerhalb der Kette. Diese Abweichung nimmt mit steigender Temperatur zu: Bei $373,15 \text{ K}$ beträgt sie bis zu 6% für die Diederwinkel an den beiden Enden und bis zu 11% innerhalb der Nonankette. Neben der höheren Anzahl von Diederwinkeln im Vergleich zu n-Butan, die insbesondere im inneren Teil der Kette voneinander abhängig sind, müssen beim TraPPE-Kraftfeld zudem die intramolekularen LJ-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Das macht eine einfache Vorhersage der Diederwinkelverteilung mit der Boltzmann-Verteilung schwierig.



(a)

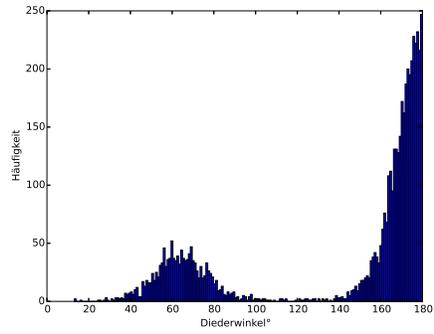


(b)

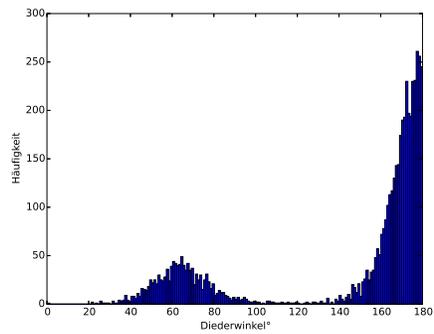


(c)

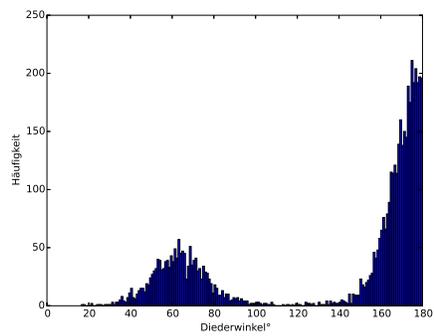
Abbildung 7.48: Verteilung der absoluten Häufigkeiten der Diederwinkel von n-Nonan (Modell **1**) bei $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa, für die Dieder zwischen den Sites 1–2–3–4 (a), 2–3–4–5 (b) und 3–4–5–6 (c). Die Nummerierung gibt die Position des C-Atoms innerhalb der Nonankette an. Es wurden 20 Towhee-Konfigurationen ausgewertet.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 7.49: Verteilung der absoluten Häufigkeiten der Diederwinkel von n-Nonan (Modell **1**) bei $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa, für die Dieder zwischen den Sites 4–5–6–7 (a), 5–6–7–8 (b) und 6–7–8–9 (c). Die Nummerierung gibt die Position des C-Atoms innerhalb der Nonankette an. Es wurden 20 Towhee-Konfigurationen ausgewertet.

Tabelle 7.8: Statistik der Diederwinkel von n-Nonan bei $T = 298,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 138,32 trans: 170,05 gauche: 64,56	70%	113,80
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 142,00 trans: 169,84 gauche: 64,18	74%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 142,40 trans: 169,95 gauche: 64,69	74%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 142,12 trans: 170,27 gauche: 64,23	73%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 144,09 trans: 169,87 gauche: 64,31	75%	
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 137,67 trans: 169,83 gauche: 63,51	69%	
50	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 138,59 trans: 169,89 gauche: 64,35	70%	113,73
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 143,36 trans: 170,08 gauche: 63,86	75%	

	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 142,60 trans: 169,97 gauche: 63,82	74%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 141,94 trans: 169,96 gauche: 64,37	73%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 143,42 trans: 170,21 gauche: 64,12	75%	
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 138,73 trans: 169,81 gauche: 63,67	70%	
100	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 138,33 trans: 169,88 gauche: 64,34	70%	113,74
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 142,33 trans: 170,15 gauche: 63,32	74%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 142,92 trans: 169,78 gauche: 63,87	74%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 142,40 trans: 170,04 gauche: 64,01	74%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 144,06 trans: 169,96 gauche: 64,86	75%	
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 136,96 trans: 169,86 gauche: 63,99	69%	

Tabelle 7.9: Statistik der Diederwinkel von n-Nonan bei $T = 323,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 136,19 trans: 169,37 gauche: 63,55	69%	113,78
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 140,84 trans: 169,61 gauche: 65,25	72%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 142,02 trans: 169,75 gauche: 63,91	74%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 140,61 trans: 169,52 gauche: 64,56	72%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 141,41 trans: 169,51 gauche: 64,24	73%	
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 135,31 trans: 169,15 gauche: 63,74	68%	
	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 135,31 trans: 169,64 gauche: 63,49	67%	
50	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 140,37	72%	

		trans: 169,52		
		gauche: 64,45		
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 140,84	73%	
		trans: 169,49		
		gauche: 64,32		
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 140,77	73%	
		trans: 169,61		
		gauche: 63,98		
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 140,68	72%	
		trans: 169,72		
		gauche: 63,96		
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 136,64	69%	
		trans: 169,56		
		gauche: 63,20		
100	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 136,37	68%	113,70
		trans: 169,56		
		gauche: 64,02		
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 142,44	74%	
		trans: 169,61		
		gauche: 64,84		
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 139,58	72%	
		trans: 169,26		
		gauche: 64,22		
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 139,64	71%	
		trans: 169,54		
		gauche: 64,43		
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 141,36	73%	
		trans: 169,68		
		gauche: 64,18		

6 – 7 – 8 – 9 gesamt: 135,28 69%
 trans: 169,26
 gauche: 63,51

Tabelle 7.10: Statistik der Diederwinkel von n-Nonan bei $T = 373,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 132,29 trans: 168,51 gauche: 64,20	65%	113,77
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 138,53 trans: 168,67 gauche: 64,69	71%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 135,91 trans: 168,70 gauche: 65,31	68%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 136,53 trans: 168,70 gauche: 65,02	69%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 138,30 trans: 168,89 gauche: 64,19	71%	
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 130,32 trans: 168,70 gauche: 64,43	63%	

50	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 131,86 trans: 168,87 gauche: 62,84	65%	113,73
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 138,98 trans: 169,07 gauche: 64,96	71%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 135,88 trans: 168,83 gauche: 64,40	68%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 137,63 trans: 169,03 gauche: 64,65	70%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 138,73 trans: 168,80 gauche: 65,00	71%	
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 133,06 trans: 169,05 gauche: 63,92	66%	
	100	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 131,05 trans: 168,64 gauche: 63,05	
2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 137,58 trans: 168,99 gauche: 64,71	70%		
3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 137,99 trans: 168,86 gauche: 64,43	71%		
4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 135,61 trans: 168,54 gauche: 64,26	68%		

5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 138,94	71%
	trans: 169,01	
	gauche: 64,10	
6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 131,90	65%
	trans: 168,81	
	gauche: 63,77	

Tabelle 7.11: Statistik der Diederwinkel von n-Nonan bei $T = 423,15$ K und unterschiedlichen Drücken p : mittlere Diederwinkel (Gesamtmittel sowie Mittelwerte der trans- und gauche-Konformationen), prozentualer Anteil der trans-Konformationen V_{trans} und Mittelwert aller Bindungswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Diedern beteiligten C-Atome.

p [MPa]	Dieder	\varnothing Diederwinkel [°]	V_{trans}	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 128,17	62%	113,77
		trans: 167,7		
		gauche: 64,28		
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 134,94	68%	
		trans: 167,97		
		gauche: 65,42		
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 133,82	67%	
		trans: 168,11		
		gauche: 65,07		
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 132,50	66%	
		trans: 168,12		
		gauche: 64,56		
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 135,71	69%	
		trans: 168,03		
		gauche: 65,95		

	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 127,80 trans: 167,89 gauche: 63,97	61%	
50	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 126,87 trans: 168,32 gauche: 63,47	61%	113,73
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 135,89 trans: 168,19 gauche: 65,33	69%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 133,31 trans: 168,25 gauche: 65,26	66%	
	4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 133,53 trans: 167,90 gauche: 64,46	67%	
	5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 135,12 trans: 168,28 gauche: 65,50	68%	
	6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 128,31 trans: 167,93 gauche: 64,00	62%	
100	1 – 2 – 3 – 4	gesamt: 128,55 trans: 168,00 gauche: 64,41	62%	113,72
	2 – 3 – 4 – 5	gesamt: 135,40 trans: 168,04 gauche: 64,95	69%	
	3 – 4 – 5 – 6	gesamt: 134,34 trans: 168,09 gauche: 64,09	68%	

4 – 5 – 6 – 7	gesamt: 133,65	67%
	trans: 168,14	
	gauche: 64,23	
5 – 6 – 7 – 8	gesamt: 135,23	68%
	trans: 168,28	
	gauche: 64,37	
6 – 7 – 8 – 9	gesamt: 127,14	61%
	trans: 168,28	
	gauche: 63,85	

7.4.3 Mischungen

Bei $T = 298,15$ und $323,15$ K wurden, basierend auf der Beschreibung der Dieder- und Bindungswinkel (Abschnitt 7.4.2) für n-Nonan, weitere Simulationen für sechs Mischungen und ein zusätzliches Modell durchgeführt.

Prinzipiell ähneln sie den den Butan-Mischungen (Abschnitt 7.2.3). Die LJ-Parameter und die Bindungslängen sind mit denen der Modelle **1**, **2** und **3** identisch. Es werden ausschließlich intermolekulare LJ-Wechselwirkungen berücksichtigt. Die Nummerierung wird, ausgehend von den Butan-Mischungen (Abschnitt 7.2.3), fortgesetzt:

- **Mischung 4** besteht aus den starren Modellen **2** (all-trans) und **3** (all-gauche) für n-Nonan (siehe Abschnitt 6). Für einen bestimmten Zustand ergibt sich der Anteil von Modell **2** bzw. Modell **3**, aus dem Durchschnittswert der V_{trans} -Werte der sechs Diederwinkel von n-Nonan (siehe Tabellen 7.8–7.11). Ein Beispiel der Zusammensetzung von Mischung **4** ist, für $T = 298,15$ K und 5 MPa, in Tabelle 7.12 angegeben.

Mischung 4	Diederwinkel [°]	Anzahl
Konformationen der Modelle		
all-trans (Modell 2)	180	187
all-gauche (Modell 3)	60	69

Tabelle 7.12: Diederwinkel der beiden starren Modelle (**2** und **3**) von Mischung **4**. Die Diederwinkel haben bei Mischung **4** für alle Zustände denselben Betrag. Zusätzlich ist jeweils die Anzahl der Moleküle für eine Simulation mit insgesamt $N = 256$ Teilchen, bei $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa, angegeben. Alle Bindungswinkel liegen für diesen Zustand bei $113,8^\circ$.

- **Mischung 5** besteht ebenfalls aus zwei starren Molekülmodellen in der all-trans- und all-gauche-Konformation. Das Verhältnis zwischen den beiden Konformationen entspricht Mischung **4**. Für beide Konformationen weichen die Beträge der Dieder- und Bindungswinkel von Mischung **4** ab. Der Betrag der Diederwinkel wurde aber durch den Mittelwert der sechs Diederwinkel in der gauche- bzw. trans-Konformation (siehe Tabellen 7.8–7.11) der untersuchten Towhee-Konfigurationen für den jeweiligen Zustand ersetzt. Die Bindungswinkel der beiden Modelle wurden auf den Durchschnittswert der analysierten Towhee-Konfigurationen eingestellt. Für $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa ist in Tabelle 7.13 ein Beispiel für eine Zusammensetzung von Mischung **5** gegeben.

Mischung 5	Diederwinkel [°]	Anzahl
Konformationen der Modelle		
all-trans	170,00	187
all-gauche	64,25	69

Tabelle 7.13: Diederwinkel der beiden starren Modelle von Mischung **5**, bei $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa. Zusätzlich ist jeweils die Anzahl der Moleküle für eine Simulation mit insgesamt $N = 256$ Teilchen für diesen Zustand angegeben. Alle Bindungswinkel liegen hier bei $113,8^\circ$.

- **Mischung 6** besteht aus drei starren Nonankonformationen. Ein Modell entspricht der all-trans-Konformation von Mischung 5. Die beiden anderen Modelle haben jeweils drei Diederwinkel in der trans-Konformation und drei in der gauche-Konformation. Somit liegt das trans-gauche-Verhältnis innerhalb dieser beiden Modelle bei 50%. Sie unterscheiden sich lediglich in der Anordnung der trans- und gauche-Diederwinkel entlang der Nonankette. Für $T = 298,15\text{ K}$ und $p = 5\text{ MPa}$ gibt Tabelle 7.14 als Beispiel die Zusammensetzung von Mischung 6 wieder. Abbildung 7.50 zeigt die beiden zusätzlichen Konformationen.

Mischung 6	Diederwinkel [°]	Anzahl
<hr/> Konformationen der Modelle <hr/>		
all-trans	170	118
trans-gauche-trans-gauche-trans-gauche	64,25 (gauche) und 170 (trans)	69
trans-gauche-trans-gauche-gauche-trans	64,25 (gauche) und 170 (trans)	69

Tabelle 7.14: Diederwinkel der drei starren Modelle von Mischung 6 bei $T = 298,15\text{ K}$ und $p = 5\text{ MPa}$. Zusätzlich ist jeweils die Anzahl der Moleküle für eine Simulation mit insgesamt $N = 256$ Teilchen für diesen Zustand angegeben. Alle Bindungswinkel liegen hier bei $113,8^\circ$.

Die Beträge der Diederwinkel sind die Mittelwerte der sechs gauche- und trans-Diederwinkel und die Bindungswinkel sind wieder die Durchschnittswinkel der untersuchten Towhee-Konfigurationen (siehe Tabellen 7.8–7.11). Das Verhältnis zwischen den Modellen wurde dabei so festgelegt, dass der Gesamtanteil an Diederwinkeln in der trans-Konformation bzw. gauche-Konformation in einer Simulation mit denen der Mischungen 4 und 5 übereinstimmt.

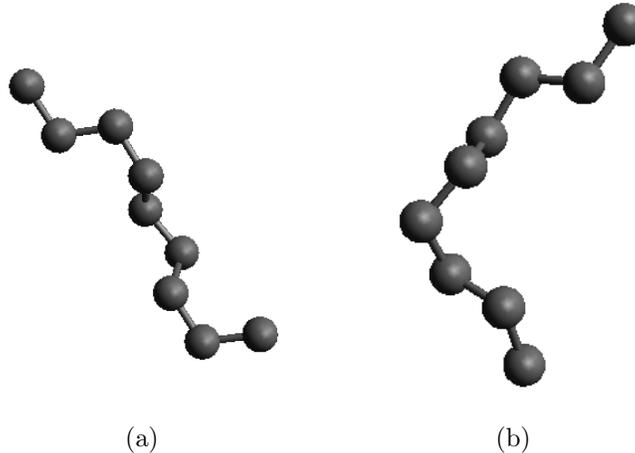


Abbildung 7.50: Konformationen mit einem trans-gauche-Verhältnis von 50% (Mischung **6**). Sie unterscheiden sich in der Anordnung der trans- und gauche Konformationen innerhalb der Kette und sind wie folgt aufgebaut: trans-gauche-trans-gauche-trans-gauche (a) und trans-gauche-trans-gauche-gauche-trans (b).

- **Mischung 7** entspricht einer beliebigen Konfiguration der Produktionsphase einer Towhee-Simulation mit Modell **1**, bei entsprechender Temperatur und entsprechendem Druck.
- **Mischung 8** ist ein Sonderfall von Mischung **7**. Hier werden die thermodynamischen Größen über eine Mittelwertbildung von fünf unabhängigen Simulationen verschiedener Towhee-Konfiguration der Produktionsphase bestimmt.
- **Modell 5** ist ein weiteres starres Molekülmodell. In diesem Modell unterscheiden sich sowohl die einzelnen Diederwinkel als auch die Bindungswinkel innerhalb einer Nonan-Kette. Die einzelnen Diederwinkel einer Nonan-Kette wurden für einen bestimmten Zustand den Tabellen 7.8–7.11 entnommen, wobei jeweils die durchschnittlichen Werte der gesamten untersuchten Towhee-Konfigurationen verwendet wurden.

den. Die sieben Bindungswinkel entsprechen den einzelnen Durchschnittswinkeln entlang der Kette. Allerdings unterscheiden sie sich kaum vom Gesamtdurchschnittswinkel und sind nicht noch einmal gesondert aufgelistet.

Modell 5	Betrag [°]
Dieder	
1 – 2 – 3 – 4	138,32
2 – 3 – 4 – 5	142,00
3 – 4 – 5 – 6	142,40
4 – 5 – 6 – 7	142,12
5 – 6 – 7 – 8	144,09
6 – 7 – 8 – 9	137,67

Tabelle 7.15: Die sechs Diederwinkel des starren Modells **5**, bei $T = 298,15$ K und $p = 5$ MPa. Alle sieben Bindungswinkel entsprechen den Mittelwerten der einzelnen Bindungswinkel der 20 analysierten Towhee-Konfigurationen.

In Abbildung 7.51 werden die Dichten der verschiedenen Modelle und Mischungen bei $T = 298,15$ K für verschiedene Drücke verglichen. Die Dichten aller Mischungen und des Modells **5** nähern sich deutlich denen von Modell **1** an. Die Mischungen **4** und **5** sind jeweils nur mit zwei Konformationen aufgebaut, welche sich aus einer rein statistischen Betrachtungsweise ergeben. Besonders die Modelle, in denen ausschließlich gauche-Konformationen vorliegen, sind unwahrscheinlich. Dieser einfache Ansatz führt trotzdem zu einer Annäherung der Dichten an die des flexiblen Modells **1**. Mischung **5** liegt bei 5 MPa um 0,4%, bei 50 MPa um 0,6% und bei 100 MPa um 0,36% oberhalb von Modell **1**. Mischung **4** liegt für 5 MPa und 100 MPa über Mischung **5** und weicht etwas stärker von den Towhee-Simulationen ab. Der Unterschied zu Modell **5** könnte darin begründet sein, dass der durchschnittliche Diederwinkel der trans- und gauche-Konformationen von Modell **1** bei Mischung **4** nicht berücksichtigt wird, sondern nur das trans-gauche-Verhältnis. Die Dich-

ten der Mischungen **6**, **7** und **8** weichen vom flexiblen Modell **1** bei 5 MPa um nur ungefähr 0,4% ab. Bei 50 MPa sind sie innerhalb der Fehlergrenzen nahezu identisch. Bei 100 MPa liegen die Abweichungen der Mischungen **7** und **8** zu den Towhee-Simulationen bei ungefähr 0,6%. Mischung **6** stimmt bei 100 MPa innerhalb der Fehlergrenzen sogar mit dem flexiblen Modell überein. Demnach erhält man mit Mischung **6**, welche lediglich aus drei Konformationen besteht, ähnliche Ergebnisse wie mit den komplexeren Mischungen **7** und **8** und kommt teilweise sogar noch dichter an Modell **1** heran. Die Dichten von Modell **4** ähneln denen der Mischungen **6**, **7** und **8**. Für $T = 323,15\text{ K}$ wurden für unterschiedliche Drücke Simulationen mit den Mischungen **6** und **7** durchgeführt (siehe Abb. 7.52). Für 5 MPa wurde zusätzlich die Dichte mit Modell **4** bestimmt. Für die beiden Mischungen liegt die Abweichung zu Modell **1** bei 0,3% für 5 MPa und nur bei 0,16% für 50 MPa. Modell **4** weicht etwas mehr ab, stimmt aber innerhalb der Fehlergrenzen mit den beiden Mischungen überein. Bei 100 MPa sinkt die Abweichung zur Towhee-Simulation von Mischung **6** weiter auf 0,12%. Für Mischung **7** steigt sie hingegen auf 0,6% an. Die mit Mischung **7** simulierte Dichte liegt aber immer noch deutlich näher am Ergebnis von Modell **1** als Modell **2**.

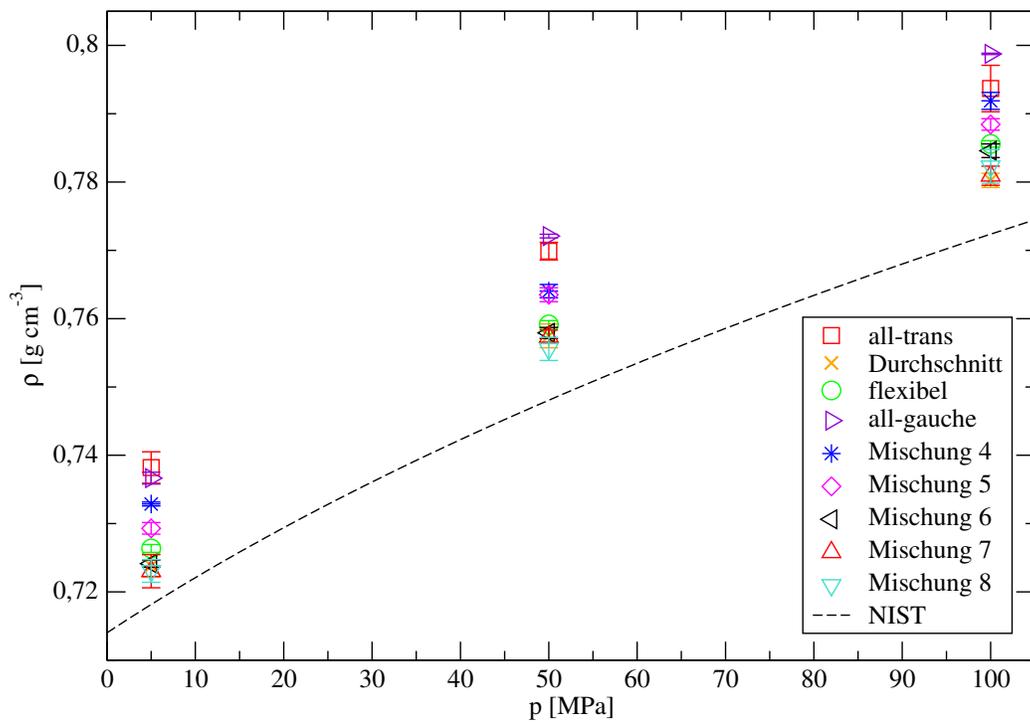


Abbildung 7.51: Die Dichten der Nonanmischungen **4**, **5**, **6**, **7** und **8** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (all-trans), **3** (all-gauche) und **4** (Durchschnitt) bei $T = 298,15$ K.

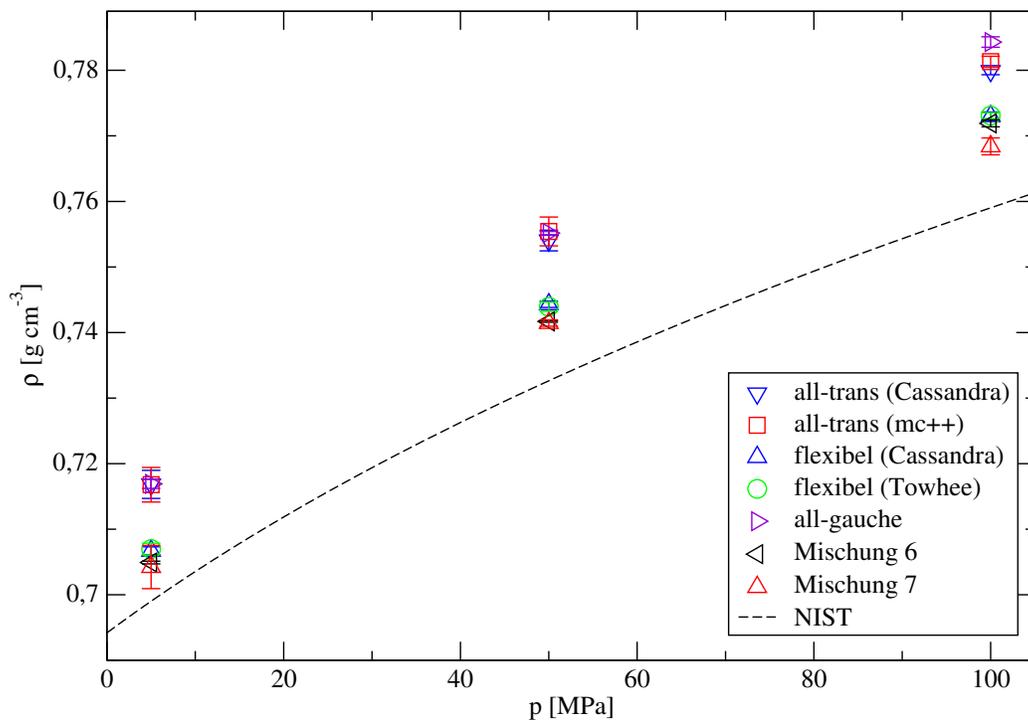


Abbildung 7.52: Die Dichten der Nonanmischungen **6** und **7** im Vergleich mit den Ergebnissen der Modelle **1** (flexibel), **2** (all-trans), **3** (all-gauche) und **4** (Durchschnitt) bei $T = 323,15$ K.

7.4.4 Energie

Abbildung 7.53 zeigt die Energien der Modelle **1**, **2** und **3** bei einer Temperatur von $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von $p = 0,1$ – 100 MPa. Die Gesamtenergie von Modell **1** liegt ungefähr 23 kJ/mol über der von Modell **2**. Bei $T = 298,15$ K in einem Bereich von $p = 0,1$ – 100 MPa zeigt Abbildung 7.54 eine Übersicht der LJ-Energien der verschiedenen Modelle und Mischungen.

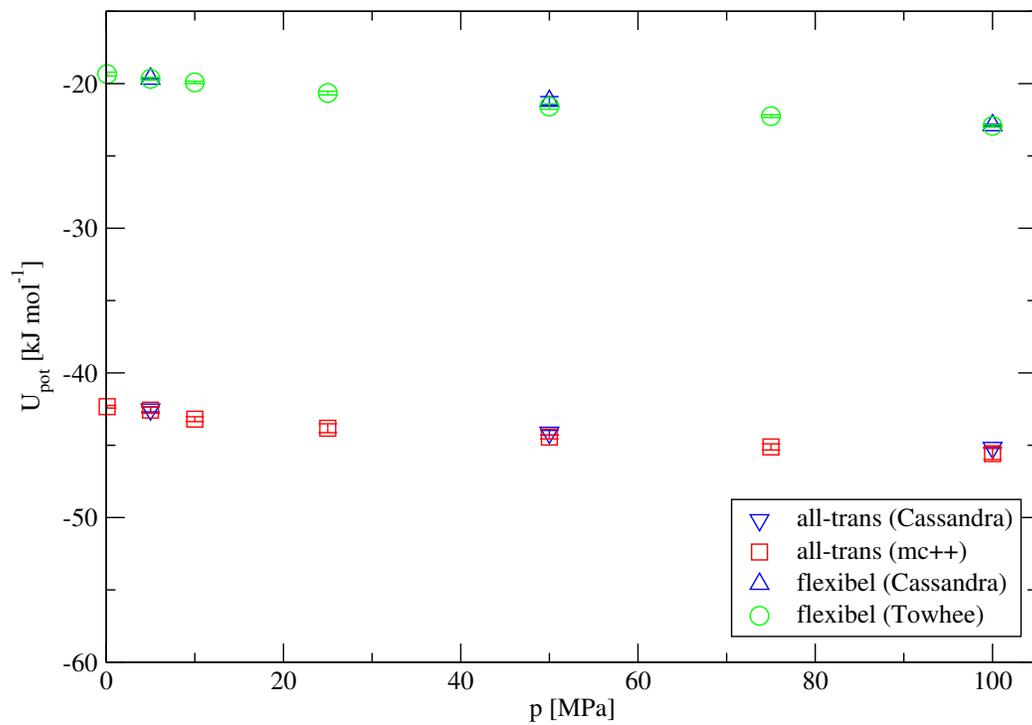


Abbildung 7.53: Die Energien der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Nonan bei $T = 298,15 \text{ K}$ in einem Druckbereich von $p = 0,1\text{--}100 \text{ MPa}$. Die Energie des starren Modells **2** ergibt sich ausschließlich aus der intermolekularen LJ-Energie.

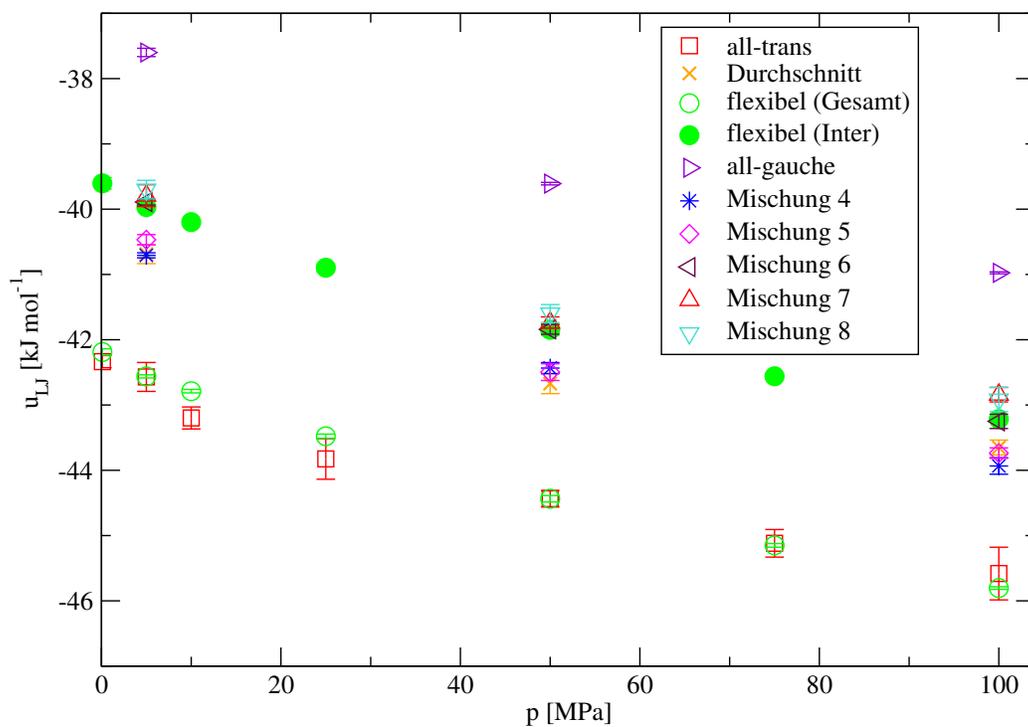


Abbildung 7.54: Die LJ-Energien für n-Nonan der Modelle **1** (flexibel), **2** (all-trans), **3** (all-gauche) und **4** (Durchschnitt) und der Mischungen **4**, **5**, **6**, **7** und **8** bei $T = 298,15$ K in einem Druckbereich von $p = 0,1$ – 100 MPa.

Für das flexible Modell **1** sind zwei verschiedene LJ-Energien dargestellt:

- Die Summe aus inter- und intramolekularen LJ-Energien (\circ).
- Ausschließlich auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhende LJ-Energien (\bullet).

Die Gesamtenergie bzw. die residuelle Energie von Modell **2** entspricht dabei der Summe der inter- und intramolekularen LJ-Energien des flexiblen Modells innerhalb der Fehlergrenzen oder kommt ihr sehr nahe. Man kann auch erkennen, dass sich die Gesamtenergie der Mischungen sowie von Modell **4** der intermolekularen LJ-Energie von Modell **1** annähert. Dabei stimmen die

Mischungen **6**, **7** und **8** innerhalb der Fehlergrenzen mit der intermolekularen LJ-Energie der flexiblen Simulationen überein oder unterscheiden sich nur noch geringfügig:

- Die Energien der Mischungen **4** und **5**, welche jeweils aus nur zwei Konformationen bestehen, sowie Modell **4** weichen dabei nur noch um ungefähr 1-1,5% von denen von Modell **1** ab.
- Die Energien der Modelle **6**, **7** und **8** stimmen mit den intermolekularen LJ-Energien von Modell **1** für die betrachteten Zustände nahezu genau überein. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Energien der Mischung **6** mit den Ergebnissen von Modell **1** überein. Geringfügige Abweichungen gibt es für die Energien der Mischungen **7** und **8** bei 100 MPa.
- Die Energien der gauche-Simulationen liegen ungefähr 5–6% über den intermolekularen LJ-Energien von Modell **1**.
- Die Energien von Modell **2** liegt ungefähr 5,5–6,5% unterhalb der intermolekularen LJ-Energien von Modell **1**.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei $T = 323,15$ K: Abbildung 7.55 zeigt die Energien der Modelle **1** und **2** im Vergleich. In Abbildung 7.56 sind die die LJ-Energien der Modelle **1**, **2** und **3** im Vergleich mit den Mischungen **6** und **7** dargestellt. Für 5 MPa ist zusätzlich die LJ-Energie von Modell **4** angegeben. Man erkennt wieder die Annäherung der Mischungen sowie von Modell **4** an die Ergebnisse der flexiblen Simulationen. Die Energien der Mischungen **6** und **7** unterscheiden sich wieder nur geringfügig von den intermolekularen LJ-Energien von Modell **1**. Bei 5 MPa, 50 MPa und 100 MPa kommt die Energie von Mischung **6** jeweils am nächsten an die Ergebnisse des flexible Modells heran.

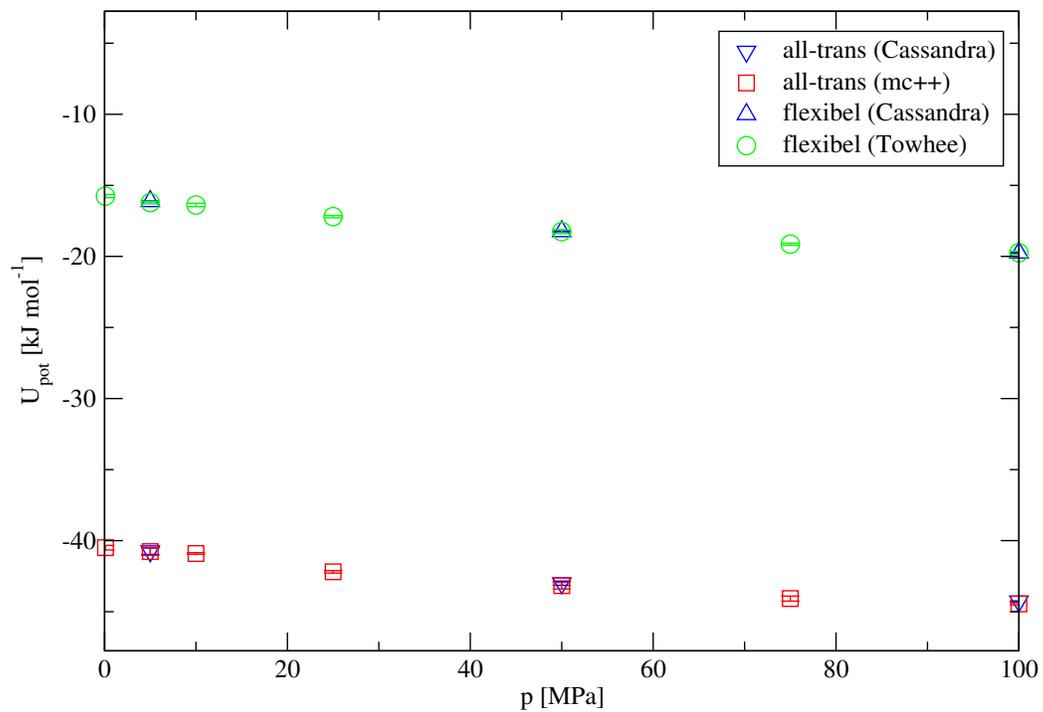


Abbildung 7.55: Die Energien der Modelle **1** (flexibel) und **2** (all-trans) für n-Nonan bei $T = 323,15 \text{ K}$ in einem Bereich von $p = 0,1\text{--}100 \text{ MPa}$.

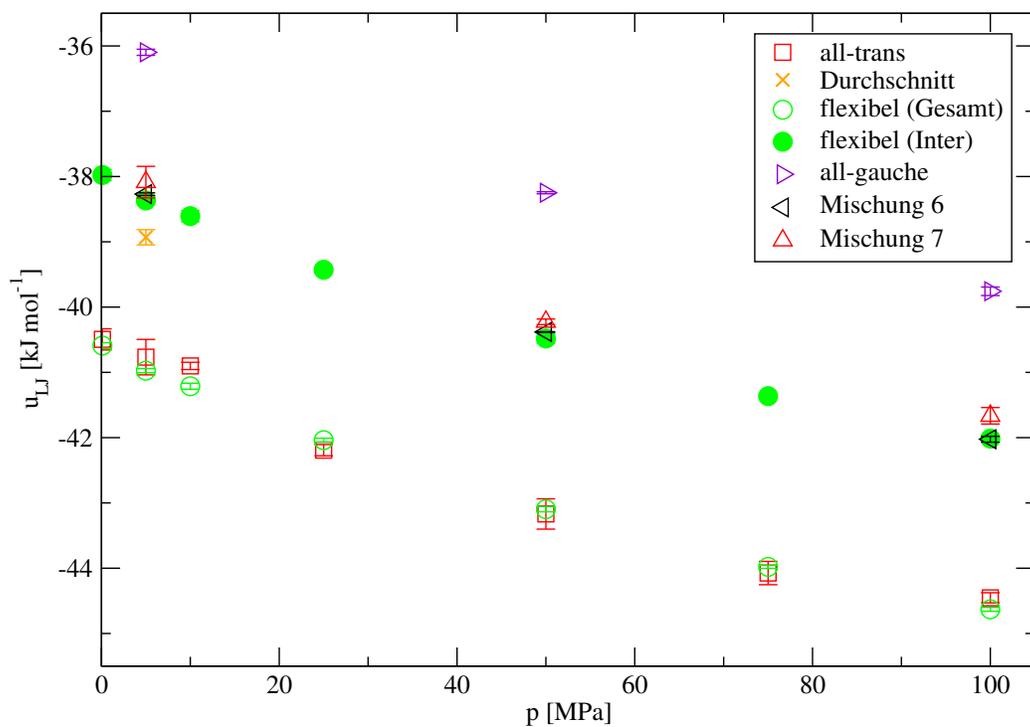


Abbildung 7.56: Die LJ-Energien für n-Nonan der Modelle **1** (flexibel), **2** (all-trans), **3** (all-gauche) und **4** (Durchschnitt) und der Mischungen **6** und **7** bei $T = 323,15$ K in einem Bereich von $p = 0,1$ –100 MPa.

7.5 n-Propan, 2-Methylpropan und 2,3-Dimethylpropan

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für n-Propan, 2-Methylpropan und 2,3-Dimethylpropan vorgestellt. Bei diesen Molekülen werden beim flexiblen Modell **1** die Konformationen allein durch Änderung der Bindungswinkel erzeugt. Einstellbare Diederwinkel liegen nicht vor.

Für n-Propan zeigt Abbildung 7.57 die Dichten der beiden Modelle **1** und **2** bei $T = 298,15$ K im Bereich 5–100 MPa. Die dazugehörigen LJ-Energien sind in Abbildung 7.58 dargestellt.

Für Methylpropan sind in Abbildung 7.59 die LJ-Energien bei $T = 298,15\text{ K}$ im Bereich 5–25 MPa wiedergegeben. Eine Darstellung der dazugehörigen Dichten findet man in Abbildung 7.5 in Abschnitt 7.1. Sowohl für Propan als auch für Methylpropan erhält man mit beiden Modellen die gleichen Ergebnisse.

In Abbildung 7.60 sind die LJ-Energien für Dimethylpropan bei $T = 298,15$ im Bereich 5–25 MPa dargestellt. Wie bereits bei der dazugehörigen Dichte (siehe Abbildung 7.6 in Abschnitt 7.1) kann man sehen, dass sich die Ergebnisse der beiden Modelle für Dimethylpropan unterscheiden.

Die Tabellen 7.16 und 7.18 geben für unterschiedliche Drücke die durchschnittlichen Bindungswinkel von n-Propan und Methylpropan bei $T = 298,15\text{ K}$ und für Dimethylpropan bei $T = 323,15\text{ K}$ wieder. Dabei entsprechen die durchschnittlichen Bindungswinkel wie bei den übrigen Alkanen den Gleichgewichtsbindungswinkeln, die das TraPPE-Kraftfeld vorgibt. Eine Druckabhängigkeit ist dabei nicht zu erkennen.

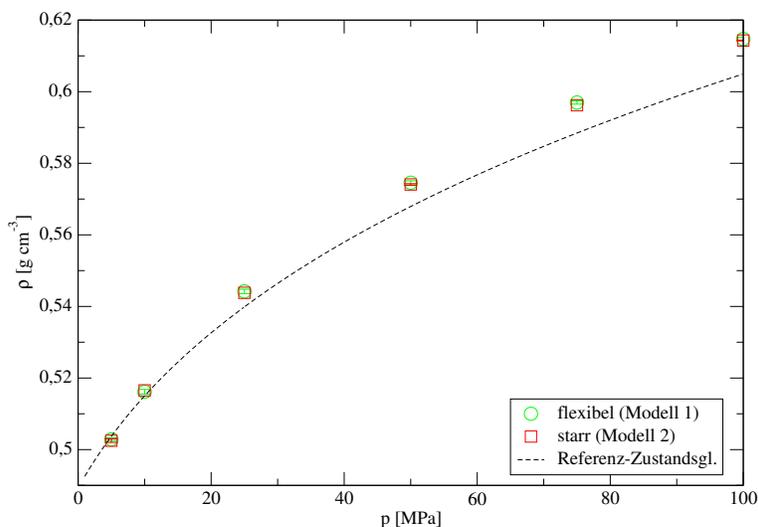


Abbildung 7.57: Die Dichten der Modelle **1** und **2** für n-Propan bei $T = 298,15\text{ K}$ im Bereich $p = 5\text{--}100\text{ MPa}$. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Referenz-Zustandsgleichung [98] (gestrichelt) angegeben.

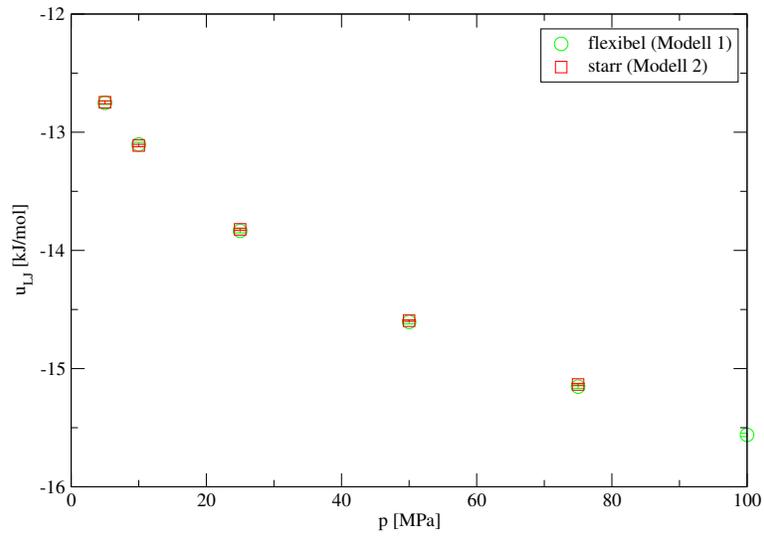


Abbildung 7.58: Die LJ-Energien der Modelle **1** und **2** für n-Propan bei $T = 298,15\text{ K}$ im Bereich $p = 5\text{--}100\text{ MPa}$.

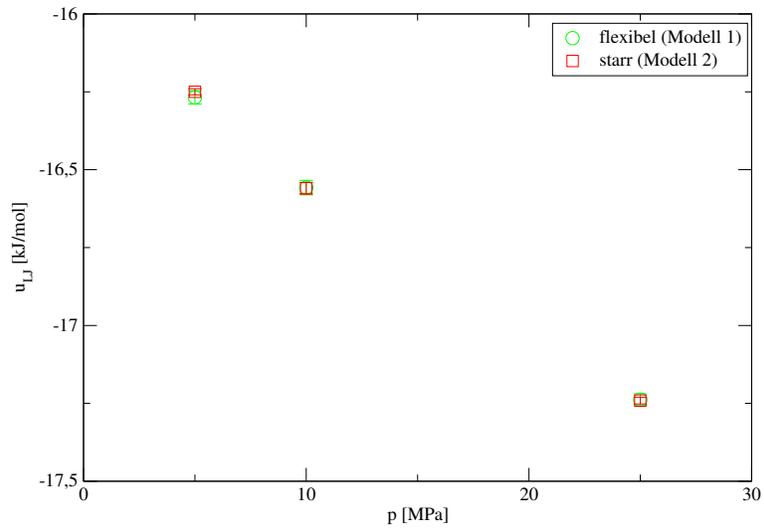


Abbildung 7.59: Die LJ-Energien der Modelle **1** und **2** für Methylpropan bei $T = 298,15\text{ K}$ im Bereich $p = 5\text{--}25\text{ MPa}$.

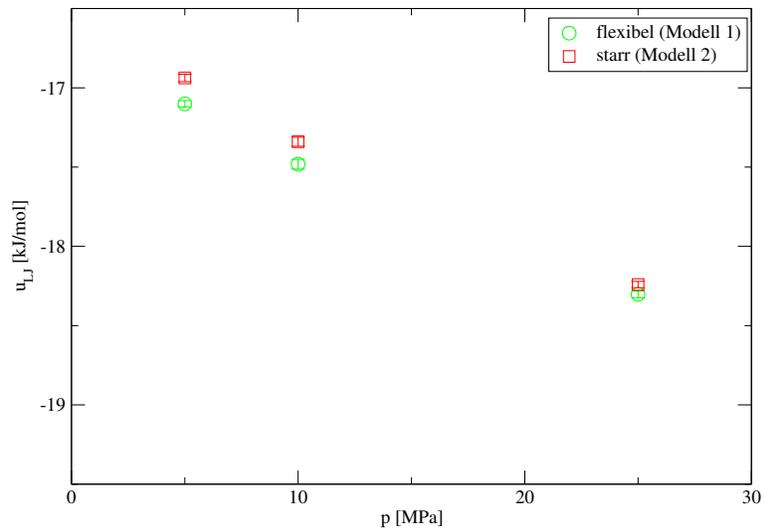


Abbildung 7.60: Die LJ-Energien der Modelle **1** und **2** für Dimethylpropan bei $T = 323,15$ K im Bereich $p = 5$ – 25 MPa.

p [MPa]	\varnothing Bindungswinkel [°]
5	113,81
10	113,81
25	113,85

Tabelle 7.16: Die durchschnittlichen Bindungswinkel von n-Propan für Modell **1** bei $T = 298,15$ K für unterschiedliche Drücke.

p [MPa]	Bindungswinkel	\varnothing	Bindungswinkel [°]
5	2 – 1 – 3		112,12
	3 – 1 – 4		112,17
	2 – 1 – 4		112,16
10	2 – 1 – 3		112,13
	3 – 1 – 4		112,23
	2 – 1 – 4		112,04
25	2 – 1 – 3		112,14
	3 – 1 – 4		112,15
	2 – 1 – 4		112,03

Tabelle 7.17: Die durchschnittlichen Bindungswinkel von Methylpropan für Modell **1** bei $T = 298,15$ K für unterschiedliche Drücken. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Bindungswinkeln beteiligten C-Atome, wobei 1 für das Zentralatom steht.

p [MPa]	Bindunswinkel	\varnothing	Bindungswinkel [°]
5	2 – 1 – 3		109,46
	3 – 1 – 4		109,40
	4 – 1 – 5		109,42
	2 – 1 – 5		109,39
	3 – 1 – 5		109,39
	2 – 1 – 4		109,41
10	2 – 1 – 3		109,38
	3 – 1 – 4		109,37
	4 – 1 – 5		109,39
	2 – 1 – 5		109,39
	3 – 1 – 5		109,46
	2 – 1 – 4		109,46
25	2 – 1 – 3		109,35
	3 – 1 – 4		109,46
	4 – 1 – 5		109,29
	2 – 1 – 5		109,47
	3 – 1 – 5		109,47
	2 – 1 – 4		109,41

Tabelle 7.18: Die durchschnittlichen Bindungswinkel von Dimethylpropan für Modell **1** bei $T = 298,15$ K für unterschiedliche Drücken. Spalte 2 enthält die Nummerierung der an den Bindungswinkeln beteiligten C-Atome, wobei 1 für das Zentralatom steht.

7.6 Wärmekapazität

7.6.1 n-Butan

Die Abbildungen 7.61–7.63 zeigen als Beispiel die Wärmekapazitäten der Modelle **1** und **2** bei 5 MPa, 50 MPa und 100 MPa. Dabei handelt es sich beim

starren Modell um die residuelle Wärmekapazität.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität wurden zwei Strategien verwendet (siehe auch Abschnitt 5): Für beide Modelle wurden die Wärmekapazitäten durch Interpolation der simulierten Enthalpiedaten bestimmt. Bei 5 MPa wurden dafür Werte im Bereich 298,15–373,15 K genommen. Für 50 MPa sowie 100 MPa wurden für die Interpolation Enthalpien im Bereich 298,15–423,15 K herangezogen. Für die starren Modelle wurden darüber hinaus die residuellen Wärmekapazitäten direkt durch die Enthalpiefluktuationen während der Simulationen bestimmt.

Die Wärmekapazitäten des flexiblen Modells liegen ungefähr 25 J/(mol K) über denen von Modell **2**. Beim Vergleich der interpolierten und simulierten residuellen Wärmekapazitäten ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen. Es muss aber berücksichtigt werden, dass die aus Fluktuationen ermittelten Wärmekapazitäten einen größeren statistischen Fehler aufweisen und die Werte stärker schwanken. Deswegen entsprechen nicht alle simulierten Wärmekapazitäten dem erwarteten Verlauf und die Fehlerbalken können, wie zum Beispiel bei 5 MPa (siehe Abbildung 7.61), verhältnismäßig groß sein. Mit längeren Simulationszeiten könnte man die Ergebnisse verbessern. Die Berechnung durch die simulierten Enthalpien ist weniger fehlerbehaftet. Allerdings kann es gerade an den Rändern zu numerischen Artefakten führen und es muss eine ausreichende Anzahl an Daten vorliegen. Die Wärmekapazität lag nicht im Hauptfokus dieser Arbeit, trotzdem sind alle simulierten Wärmekapazitäten der untersuchten Alkane im Anhang angegeben.

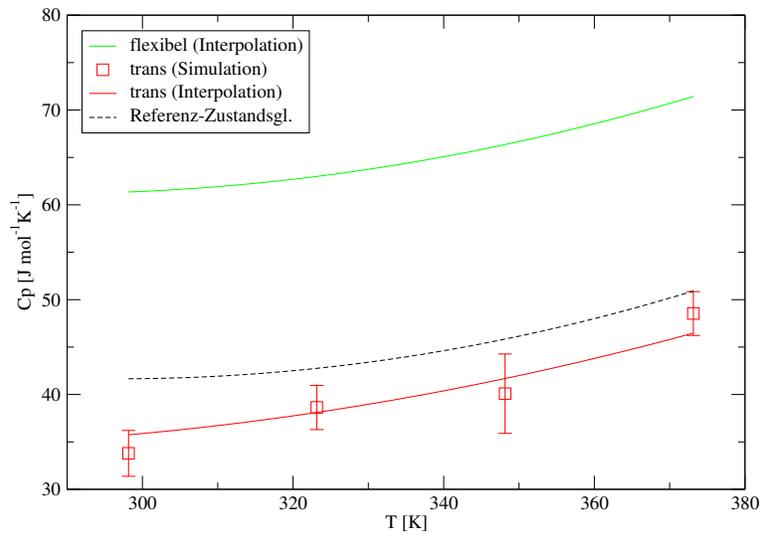


Abbildung 7.61: Die isobare Wärmekapazität für n-Butan mit dem flexiblen Modell **1** und dem starren Modell **2** (trans) bei 5 MPa in einem Bereich von 298,15–373,15 K. Die Wärmekapazität des flexiblen Modells (–) wurde durch Interpolation bestimmt. Für das starre Modell sind die Ergebnisse aus der Simulation (□) sowie der Interpolation (–) dargestellt. Zusätzlich ist die Referenz-Zustandsgleichung [96] der residuellen Wärmekapazität dargestellt (gestrichelt) dargestellt.

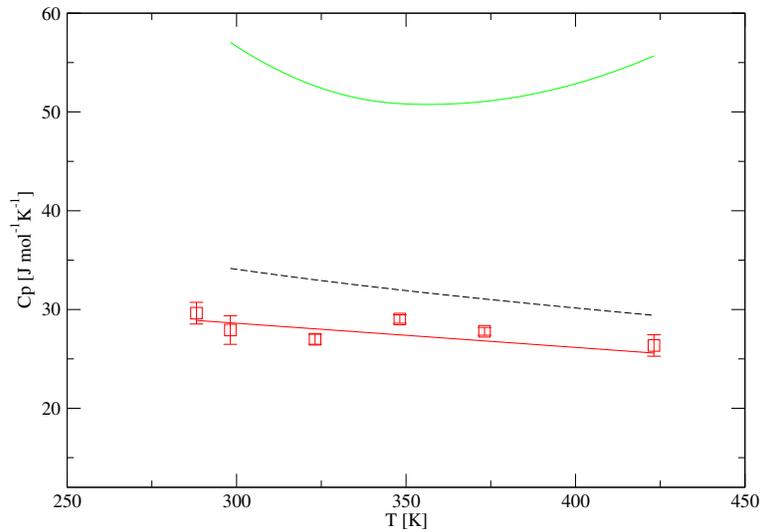


Abbildung 7.62: Die isobare Wärmekapazität von n-Butan mit dem flexiblen Modell **1** und dem starren Modells **2** bei 50 MPa in einem Bereich von 298,15–373,15 K. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abbildung 7.61 erklärt.

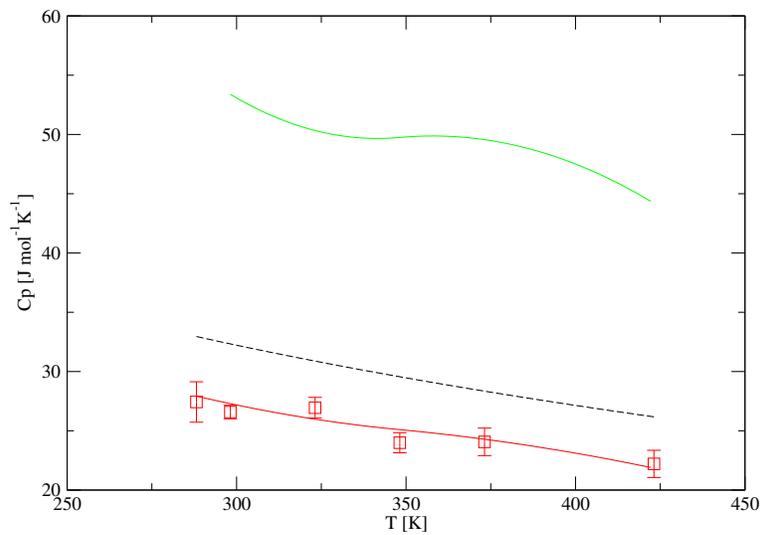


Abbildung 7.63: Die isobare Wärmekapazität des flexiblen Modells **1** und des starren Modells **2** für n-Butan bei 100 MPa im Bereich 298,15–423,15 K. Die Bedeutung der Symbole ist bei Abbildung 7.61 erklärt.

7.6.2 Wärmekapazität der trans-gauche-Umwandlung von n-Butan

Abbildung 7.66 zeigt die Wärmekapazitäten der starren Modelle **2** (trans) und **3** (gauche) für n-Butan bei 5 MPa. Die Differenz der beiden Modelle entspricht der Wärmekapazität der anti-gauche-Umwandlung. Mit den vorliegenden simulierten Wärmekapazitäten ist es allerdings schwierig diese Differenz zu bestimmen, da die Fehlerbalken relativ groß sind und die Wärmekapazitäten der beiden Modelle nahe beieinander liegen. Die Simulationszeiten müssten hier wesentlich länger sein. Der Vergleich der interpolierten Wärmekapazitäten scheint hier genauer zu sein. Allerdings müssen, wie bereits oben beschrieben, die Ränder der Interpolationskurven besonders beachtet werden. Dort kann es zu Ungenauigkeiten kommen. Es ist daher sinnvoll den Temperaturbereich der Simulationen zur Bestimmung der Enthalpien gewählt zu wählen. Die simulierten Wärmekapazitäten der starren gauche-Konformationen sind ebenfalls im Anhang angegeben.

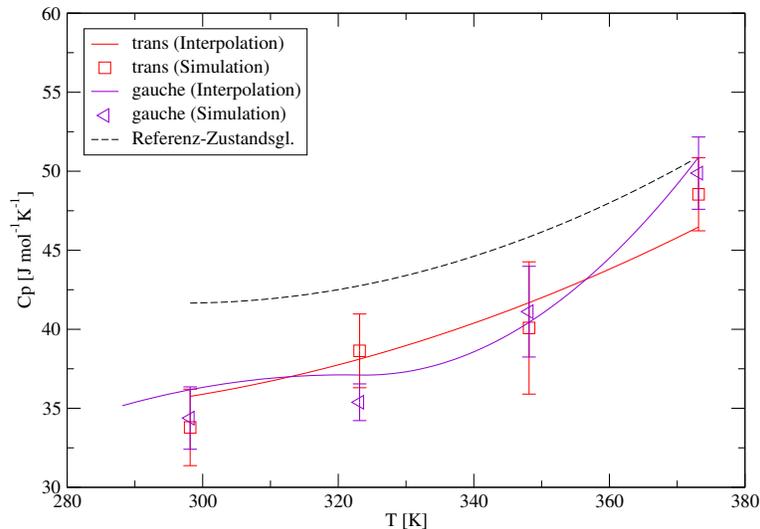


Abbildung 7.64: Die isobare Wärmekapazität der starren Modelle **2** (trans) und **3** (gauche) für n-Butan bei 5 MPa im Bereich 298,15–373,15 K. Für die beiden Modelle sind die Ergebnisse aus der Interpolation (— und —) und den Simulationen (□ und ◁) abgebildet.

7.7 Chemisches Potential

7.7.1 n-Octan

Mit den vorliegenden Dichtedaten ist es möglich, die Verschiebung des chemischen Potentials über eine numerische Integration über einen gewissen Druckbereich zu erhalten. Bei einer Temperatur von $T = 298,15$ K und Drücken bis zu 100 MPa zeigt Abbildung 7.65 für n-Octan die Verschiebung des chemischen Potentials der beiden Modelle **1** und **2**. Zum Vergleich ist die Verschiebung der Referenzkurve dargestellt. Die Verschiebung der Referenzkurve wurde ebenfalls durch numerische Integration mit Referenz-Dichtedaten [95] bestimmt. Beide Modelle geben diese Verschiebung gut wieder. Mit der Widom-Methode ist für n-Octan eine direkte Bestimmung des chemischen Potentials mit dem starren Modell nicht möglich (siehe Abschnitt 5). Selbst

mit dem Configurational-Bias-Algorithmus wäre mit sehr langen Simulationszeiten und mit größeren Fehlern zu rechnen.

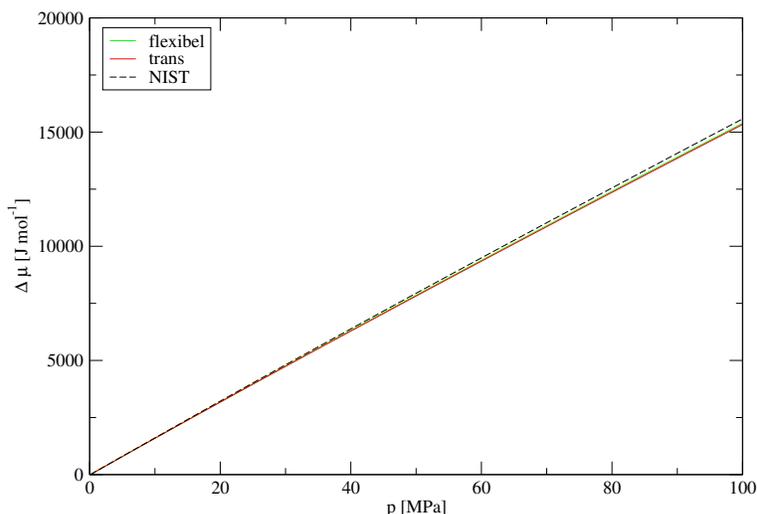


Abbildung 7.65: Die Verschiebung des chemischen Potentials des flexiblen Modells **1** sowie des starren Modells **2** (all-trans) für n-Octan bei $T = 298,15$ K.

7.8 Kompressibilität

7.8.1 n-Butan

Für n-Butan sind als Beispiel die Kompressibilitäten von n-Butan mit den beiden Modellen **1** und **2** bei $T = 298,15$ K dargestellt. Dabei wurden für beide Modelle die Kompressibilität durch Interpolation der Dichtedaten bestimmt (siehe Kapitel 5). Für das starre Modell sind zusätzlich Kompressibilitäten durch die Volumenfluktuationen während der Simulationen dargestellt. Beide Modelle nähern den Verlauf der Referenzgleichung gut an. Die direkt simulierte Kompressibilitäten von Modell **2** stimmen mit den interpolierten Werten gut überein. Wie bei der Wärmekapazität kann es an den Rändern der Interpolationskurve zu Ungenauigkeiten kommen. Beispielswei-

se ist die interpolierte Kompressibilität für das starre Modell bei 100 MPa etwas zu hoch. Für das flexible Modell trifft das nicht zu, da bei der Interpolation zusätzlich ein Wert für die Dichte bei $p = 125$ MPa berücksichtigt worden ist.

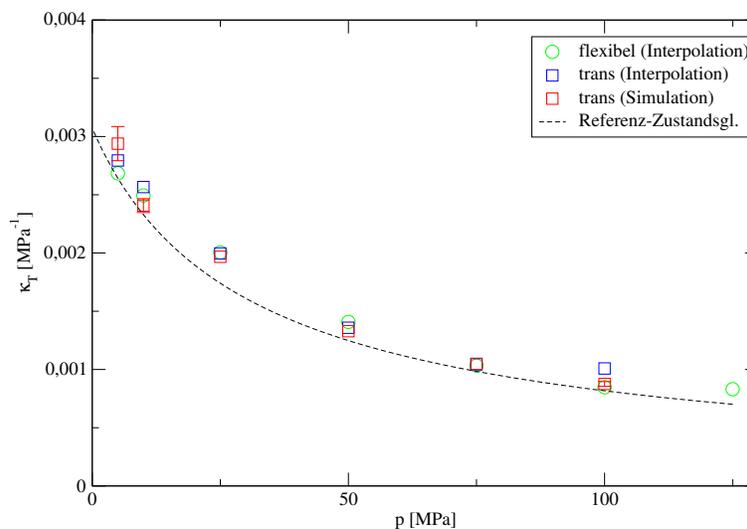


Abbildung 7.66: Die Kompressibilitäten der Modelle **1** und **2** für n-Butan Bei $T = 298,15$ K und Drücke bis zu 125 MPa. Für das starre Modell sind die Ergebnisse aus interpolierten Dichte-Daten (\square) und Simulationen (\square) abgebildet. Für das flexible Modell sind die Kompressibilitäten aus interpolierten Dichte-Daten (\circ). Zusätzlich sind die Ergebnisse der Referenz-Zustandsgleichung (gestrichelt) angegeben.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen zeigen, dass eine Festlegung der Konformationen bei Simulationen die ermittelten thermodynamischen Eigenschaften beeinflussen. Für die untersuchten Moleküle war dieser Einfluss dabei abhängig von der Einstellbarkeit von Diederwinkeln, der Länge der Ketten und der Anzahl der Verzweigungen. Für n-Alkane mit mindestens einem einstellbaren Diederwinkel und höchstens acht C-Atomen sind die Unterschiede für die Dichte zwischen der Gasphasenkonformation und dem flexiblen TraPPE-UA-Modell gering. Für die meisten untersuchten Zustände kommt die Gasphasenkonformation für diese n-Alkane sogar näher an die Referenzwerte für die Dichte heran.

Die Simulationen von n-Butan zeigen darüber hinaus, dass sich die gauche-Konformationen bezüglich der residuellen Energie und der Dichte von dem flexiblen Modell und der trans-Konformation unterscheiden. Die gauche-Konformation sagt eine im Vergleich zu den anderen Modellen eine zu hohe Dichte vorher und liegt energetisch über den beiden anderen Modellen. Diese Unterschiede sind für n-Butan nicht groß, aber deutlich erkennbar. Die residuelle Energie des starren Modells für n-Butan in der trans-Konformation ähnelt der des flexiblen Modells. Der betragsmäßige Unterschied nimmt aber mit steigender Kettenlänge der n-Alkane allmählich zu.

Überraschend ist, dass sich die Dichten der Gasphasenkonformation dann sprunghaft für n-Nonan von denen des flexiblen Modells und von Referenzwerten stark unterscheiden. Für n-Dodecan sind die Abweichungen noch größer. Außerdem entspricht die residuelle Energie der Gasphasenkonformation der gesamten Energie aus inter- und intramolekularen Lennard-Jones-Beiträgen des flexiblen Modells. Das starre Nonan-Modell, bei dem alle Diederwinkel in der gauche-Konformation vorliegen, weicht meist noch weiter vom flexiblen Modell ab. Diese all-gauche-Konformation weist im Vergleich mit den anderen Modellen die größte residuelle Energie auf. Realistische Dichten und Energien können mit den beiden starren Modellen in der all-trans- und all-gauche-Konformation nicht mehr erzielt werden.

Für n-Propan und Methylpropan gibt es bezüglich der residuellen Energie sowie der Dichte keine Abweichungen zwischen dem starren und dem flexiblen Modell. Allerdings treten Abweichungen bei Dimethylpropan auf.

Des Weiteren konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Simulationen mit dem flexiblen TraPPE-Modell erwartungsgemäß zu gauche- und trans-Konformationen führt. Dabei sind das trans-gauche-Verhältnis sowie der durchschnittliche Diederwinkel druckunabhängig. Die durchschnittlichen Bindungswinkel entsprechen nahezu den Gleichgewichtswinkeln, die das TraPPE-UA-Kraftfeld vorgibt. Für n-Butan lässt sich das Verhältnis zwischen den trans- und gauche-Konformationen einfach mit der Boltzmann-Verteilung bestimmen. Bei den anderen untersuchten n-Alkanen ist diese einfache Beschreibung ohne Weiteres nicht möglich, da hier zusätzliche sich beeinflussende Diederwinkel und intramolekulare LJ-Wechselwirkungen vorliegen.

Außerdem wurden Simulationen von Mischungen starrer Moleküle durchgeführt, welche die prozentualen Anteile von Diederwinkeln in der anti- und gauche-Konformation des flexiblen Modells wiedergeben. Für n-Butan und n-Nonan ist es auf diese Weise gelungen mit einer Mischung aus lediglich zwei starren Modellen in der (all-)trans- und (all-)gauche-Konformation die Ergeb-

nisse für die residuelle Energie und Dichte des flexiblen Modells anzunähern oder innerhalb der Fehlergrenzen genau wiederzugeben. Dabei gelang selbst eine Annäherung für n-Nonan mit einer Mischung bestehend aus einem starren Modell in der Gasphasenkonformation und dem eher unrealistischen starren Modell, bei welchem alle Diederwinkel in der gauche-Konformation vorlagen.

Eine weitere Verbesserung erfolgte durch eine Mischung mit drei starren Konformationen, wobei ein Modell in der Gasphasenkonformation vorlag und die beiden anderen Modelle aus alternierenden gauche- und trans-Diederwinkeln bestand. Ähnlich gute Ergebnisse konnte man mit der Simulation einer kompletten Konfiguration mit starren Modellen erzielen, die man vorher einer Simulation mit flexiblen Modellen entnommen hat. Wenn man eine trans-gauche-Verteilung des flexiblen Modells bei einem bestimmten Druck ermittelt hat, kann man diese für weitere Simulationen mit starren Modellen bei anderen Drücken nutzen. Man erhält auf diese Weise ähnlich gute Ergebnisse wie mit dem flexiblen Modell und kann sehr schnell ganze Isothermen simulieren. Ein weiteres Einsatzgebiet könnte in der raschen Erzeugung sinnvoller Ausgangskonfigurationen sein, beispielsweise für MD-Simulationen.

Beim Vergleich der Wärmekapazitäten zwischen dem flexiblen Modell und der starren trans-Konformation für n-Butan gibt es erwartungsgemäß Unterschiede. Eine vielversprechende Möglichkeit zur Bestimmung der Wärmekapazität der trans-gauche-Umwandlung ist der Vergleich der Wärmekapazitäten zweier starrer trans- und gauche-Konformationen. Hier müssten weitere und längere Simulationen durchgeführt werden, um den Fehler bei der Ermittlung der Wärmekapazität klein zu halten. Dabei kann man neben der direkten Simulation zusätzlich die Interpolation von Enthalpien bei unterschiedlichen Temperaturen nutzen, da diese weniger fehlerbehaftet sind.

Die Veränderung des chemischen Potentials über einen gewissen Druckbereich kann bei konstanter Temperatur über die Integration der simulierten Dichten erfolgen und wurde am Beispiel von n-Octan in der starren all-trans-

Konformation sowie für das flexible Molekül vorgestellt. Die Kompressibilität wurde neben der direkten Simulation über eine Interpolation dieser Dichten ermittelt. Da die simulierten Dichten nahe an den Referenzwerten liegen, sind diese beiden Methoden eine gute Alternative zu den fehlerbehafteten direkten Simulationen dieser Größen.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Konformationen bei zyklischen Verbindungen nicht betrachtet. Interessant wäre zu studieren bei welcher Größe sich Unterschiede zwischen flexiblem und starrem Modell bemerkbar machen. Erste Simulationen mit dem TraPPE-Kraftfeld zur Bestimmung der Dichte für Cyclohexan führten zu dem Problem, dass die Bindungswinkel am Ende bei unrealistischen 100° lagen. Es ist daher notwendig ein Kraftfeld zu wählen, welches nicht zu diesen Artefakten führt.

Mit den starren Molekülmodellen unterschiedlicher Konformationen können auch Aktivierungs- und Reaktionsvolumina einfach bestimmt werden. Auf diese Weise lässt sich die Druckabhängigkeit chemischer Reaktionen untersuchen, beispielsweise auch in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln. Zu diesem Thema gibt es bis jetzt allerdings nur wenig Literatur.

Literaturverzeichnis

- [1] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [2] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 1959.
- [3] W. W. Wood and F. R. Parker. Monte carlo equation of state of molecules interacting with the lennardjones potential. i. a supercritical isotherm at about twice the critical temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 27(3):720–733, 1957.
- [4] J.A. Barker and R.O. Watts. Structure of water; a monte carlo calculation. *Chemical Physics Letters*, 3(3):144 – 145, 1969.
- [5] Aneesur Rahman and Frank H. Stillinger. Molecular dynamics study of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 55(7):3336–3359, 1971.
- [6] Frank H. Stillinger and Aneesur Rahman. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 60(4):1545–1557, 1974.
- [7] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.

- [8] E.L. Pollock and B.J. Alder. Static dielectric properties of stockmayer fluids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 102(1):1 – 21, 1980.
- [9] J.A. Barker and R.O. Watts. Monte carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Molecular Physics*, 26(3):789–792, 1973.
- [10] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3):253–287.
- [11] M.J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, Sz. Páll, Jeremy 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.
- [12] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1 – 19, 1995.
- [13] Santiago A. Serebrinsky. Physical time scale in kinetic monte carlo simulations of continuous-time markov chains. *Phys. Rev. E*, 83:037701, Mar 2011.
- [14] Jörn Ilja Siepmann. A method for the direct calculation of chemical potentials for dense chain systems. *Molecular Physics*, 70(6):1145–1158, 1990.
- [15] Marcus G. Martin and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(14):2569–2577, 1998.
- [16] MICHAEL D. MACEDONIA and EDWARD J. MAGINN. A biased grand canonical monte carlo method for simulating adsorption using all-atom and branched united atom models. *Molecular Physics*, 96(9):1375–1390, 1999.

- [17] A.Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, and D.J. Tildesley. Phase equilibria by simulation in the gibbs ensemble. *Molecular Physics*, 63(4):527–545, 1988.
- [18] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2002.
- [19] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [20] Emeric Bourasseau, Philippe Ungerer, Anne Boutin, and Alain H. Fuchs. Monte carlo simulation of branched alkanes and long chain n -alkanes with anisotropic united atoms intermolecular potential. *Molecular Simulation*, 28(4):317–336, 2002.
- [21] B. Leblanc, B. Braunschweig, H. Toulhoat, and E. Lutton. Improving the sampling efficiency of monte carlo molecular simulations: an evolutionary approach. *Molecular Physics*, 101(22):3293–3308, 2003.
- [22] Emeric Bourasseau, Mehalia Haboudou, Anne Boutin, Alain H. Fuchs, and Philippe Ungerer. New optimization method for intermolecular potentials: Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins: Prediction of equilibrium properties. *The Journal of Chemical Physics*, 118(7):3020–3034, 2003.
- [23] B. Widom. Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential. *Journal of Statistical Physics*, 19(6):563–574, Dec 1978.
- [24] Athanassios Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by monte carlo simulation in a new ensemble. *Molecular Physics*, 61(4):813–826, 1987.
- [25] B. Smit, Ph. De Smedt, and D. Frenkel. Computer simulations in the gibbs ensemble. *Molecular Physics*, 68(4):931–950, 1989.

- [26] K. Binder and G. Ciccotti. *Monte Carlo and molecular dynamics of condensed matter systems*, volume 49 of *Conference proceedings (Società italiana di fisica)*. Italian Physical Society, 1996. Chapter 7.
- [27] Marshall N. Rosenbluth and Arianna W. Rosenbluth. Monte carlo calculation of the average extension of molecular chains. *The Journal of Chemical Physics*, 23(2):356–359, 1955.
- [28] Jörn Ilja Siepmann and Daan Frenkel. Configurational bias monte carlo: a new sampling scheme for flexible chains. *Molecular Physics*, 75(1):59–70, 1992.
- [29] Manuel Laso, Juan J. de Pablo, and Ulrich W. Suter. Simulation of phase equilibria for chain molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4):2817–2819, 1992.
- [30] G C A M Mooij, D Frenkel, and B Smit. Direct simulation of phase equilibria of chain molecules. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(16):L255, 1992.
- [31] R. Hentschke. *Statistische Mechanik: Eine Einführung für Physiker, Chemiker und Materialwissenschaftler*. Wiley, 2012.
- [32] J. Ilja Siepmann and Ian R. McDonald. Monte carlo study of the properties of self-assembled monolayers formed by adsorption of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ on the (111) surface of gold. *Molecular Physics*, 79(3):457–473, 1993.
- [33] Berend Smit, Sami Karaborni, and J. Ilja Siepmann. Computer simulations of vapor–liquid phase equilibria of nalkanes. *The Journal of Chemical Physics*, 102(5):2126–2140, 1995.
- [34] T. J. H. Vlugt, R. Krishna, and B. Smit. Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(7):1102–1118, 1999.

- [35] Marjolein Dijkstra. Confined thin films of linear and branched alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8):3277–3288, 1997.
- [36] Marcus G. Martin and J. Ilja Siepmann. Novel configurational-bias monte carlo method for branched molecules. transferable potentials for phase equilibria. 2. united-atom description of branched alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4508–4517, 1999.
- [37] Marcus G. Martin and Amalie L. Frischknecht. Using arbitrary trial distributions to improve intramolecular sampling in configurational-bias monte carlo. *Molecular Physics*, 104(15):2439–2456, 2006.
- [38] Randall Q. Snurr, Alexis T. Bell, and Doros N. Theodorou. Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical monte carlo simulations with biased insertions. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(51):13742–13752, 1993.
- [39] T. J. H. VLUGT, M. G. MARTIN, B. SMIT, J. I. SIEPMANN, and R. KRISHNA. Improving the efficiency of the configurational-bias monte carlo algorithm. *Molecular Physics*, 94(4):727–733, 1998.
- [40] Jindal K. Shah, Eliseo Marin-Rimoldi, Ryan Gotchy Mullen, Brian P. Keene, Sandip Khan, Andrew S. Paluch, Neeraj Rai, Lucienne L. Romanielo, Thomas W. Rosch, Brian Yoo, and Edward J. Maginn. Cassandra: An open source monte carlo package for molecular simulation. *Journal of Computational Chemistry*, 38(19):1727–1739.
- [41] Jindal K. Shah and Edward J. Maginn. A general and efficient monte carlo method for sampling intramolecular degrees of freedom of branched and cyclic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 135(13):134121, 2011.
- [42] B. Wittich and U. K. Deiters. The influence of the simulation box geometry in solid-state molecular simulations: phase behaviour of lithi-

- um iodide in a dynamic monte carlo simulation. *Molecular Simulation*, 36(5):364–372, 2010.
- [43] J E Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931.
- [44] Philip M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34:57–64, Jul 1929.
- [45] Wendy D. Cornell, Piotr Cieplak, Christopher I. Bayly, Ian R. Gould, Kenneth M. Merz, David M. Ferguson, David C. Spellmeyer, Thomas Fox, James W. Caldwell, and Peter A. Kollman. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules j. am. chem. soc. 1995, 117, 51795197. *Journal of the American Chemical Society*, 118(9):2309–2309, 1996.
- [46] William L. Jorgensen, David Maxwell, and Julian Tirado-Rives. Development and testing of the oplis all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. 118:11225–11236, 11 1996.
- [47] Wolfgang Damm, Antonio Frontera, Julian Tirado-Rives, and William L. Jorgensen. Opls all-atom force field for carbohydrates. *Journal of Computational Chemistry*, 18(16):1955–1970.
- [48] George A. Kaminski, Richard A. Friesner, Julian Tirado-Rives, and William L. Jorgensen. Evaluation and reparametrization of the oplis-aa force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides †. 105:6474–6487, 07 2001.
- [49] A D. MacKerell, Donald Bashford, M Bellott, Jeffrey Evanseck, M J. Field, Stefan Fischer, J Gao, H Guo, Shashikala Ha, Diane Joseph-McCarthy, LKK Kuchnir, Krzysztof Kuczera, F T. K. Lau, C Mattos, Stephen Michnick, Tom Ngo, Dzung Nguyen, B Prodhom, W E. Reiher,

- and M Karplus. All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. 102:3586–3616, 11 1997.
- [50] Nicolas Foloppe and Alexander D. MacKerell, Jr. All-atom empirical force field for nucleic acids: I. parameter optimization based on small molecule and condensed phase macromolecular target data. *Journal of Computational Chemistry*, 21(2):86–104.
- [51] Walter R. P. Scott, Philippe H. Hünenberger, Ilario G. Tironi, Alan E. Mark, Salomon R. Billeter, Jens Fennen, Andrew E. Torda, Thomas Huber, Peter Krüger, and Wilfred F. van Gunsteren. The gromos biomolecular simulation program package. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(19):3596–3607, 1999.
- [52] G. Raabe. *Molecular Simulation Studies on Thermophysical Properties: With Application to Working Fluids*. Molecular Modeling and Simulation. Springer Singapore, 2018.
- [53] Thomas A. Halgren. Merck molecular force field. i. basis, form, scope, parameterization, and performance of mmff94. *Journal of Computational Chemistry*, 17(56):490–519.
- [54] Norman L. Allinger. Conformational analysis. 130. mm2. a hydrocarbon force field utilizing v1 and v2 torsional terms. *Journal of the American Chemical Society*, 99(25):8127–8134, 1977.
- [55] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, William Goddard, and W M. J. Skiff. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. 114:10024–10035, 12 1992.
- [56] Jie Yang, Yi Ren, An-min Tian, and Huai Sun. Compass force field for 14 inorganic molecules, he, ne, ar, kr, xe, h2, o2, n2, no, co, co2, no2, cs2, and so2, in liquid phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(20):4951–4957, 2000.

- [57] J. Phillip Bowen and Norman L. Allinger. *Molecular Mechanics: The Art and Science of Parameterization*, pages 81–97. Wiley-Blackwell, 2007.
- [58] Alexander D. Mackerell. Empirical force fields for biological macromolecules: Overview and issues. *Journal of Computational Chemistry*, 25(13):1584–1604.
- [59] Liang Xu, Xu. *Computational Methods for Protein Structure Prediction and Modeling*. Springer, 2007.
- [60] David Dubbeldam, Ariana Torres-Knoop, and Krista S. Walton. On the inner workings of monte carlo codes. *Molecular Simulation*, 39(14-15):1253–1292, 2013.
- [61] Junmei Wang, Romain M. Wolf, James W. Caldwell, Peter A. Kollman, and David A. Case. Development and testing of a general amber force field. *Journal of Computational Chemistry*, 25(9):1157–1174.
- [62] Marco Klähn, Abirami Seduraman, and Ping Wu. A force field for guanidinium-based ionic liquids that utilizes the electron charge distribution of the actual liquid: A molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(35):10989–11004, 2008. PMID: 18683968.
- [63] Curt M. Breneman and Kenneth B. Wiberg. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. the need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 11(3):361–373.
- [64] Christopher I. Bayly, Piotr Cieplak, Wendy Cornell, and Peter A. Kollman. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. *J. Phys. Chem.*, 97(40):10269–10280, October 1993.

- [65] Robert Hellmann, Eckard Bich, Eckhard Vogel, and Velisa Vesovic. Ab initio intermolecular potential energy surface and thermophysical properties of hydrogen sulfide. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:13749–13758, 2011.
- [66] Bin Chen and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 3. explicit-hydrogen description of normal alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(25):5370–5379, 1999.
- [67] Collin D. Wick, Marcus G. Martin, and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 4. united-atom description of linear and branched alkenes and alkylbenzenes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(33):8008–8016, 2000.
- [68] Bin Chen, Jeffrey J. Potoff, and J. Ilja 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. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(15):3093–3104, 2001.
- [69] John M. Stubbs, Jeffrey J. Potoff, and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 6. united-atom description for ethers, glycols, ketones, and aldehydes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(45):17596–17605, 2004.
- [70] Collin D. Wick, John M. Stubbs, Neeraj Rai, and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 7. primary, secondary, and tertiary amines, nitroalkanes and nitrobenzene, nitriles, amides, pyridine, and pyrimidine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(40):18974–18982, 2005. PMID: 16853443.
- [71] Nusrat Lubna, Ganesh Kamath, Jeffrey J. Potoff, Neeraj Rai, and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 8. united-atom

- description for thiols, sulfides, disulfides, and thiophene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(50):24100–24107, 2005. PMID: 16375402.
- [72] Neeraj Rai and J. Ilja Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 9. explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(36):10790–10799, 2007. PMID: 17713943.
- [73] Becky L. Eggimann, Amara J. Sunnarborg, Hudson D. Stern, Andrew P. Bliss, and J. Ilja Siepmann. An online parameter and property database for the trappe force field. *Molecular Simulation*, 40(1-3):101–105, 2014.
- [74] R. Eisenschitz and F. London. Über das verhältnis der van der waalsschen kräfte zu den homöopolaren bindungskräften. *Zeitschrift für Physik*, 60(7):491–527, Jul 1930.
- [75] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2006.
- [76] Mie Gustav. Zur kinetischen theorie der einatomigen körper. *Annalen der Physik*, 316(8):657–697.
- [77] Jeffrey R. Errington and Athanassios Z. Panagiotopoulos. A new intermolecular potential model for the n-alkane homologous series. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(30):6314–6322, 1999.
- [78] The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 168(933):264–283, 1938.
- [79] P. van der Ploeg and H.J.C. Berendsen. Molecular dynamics of a bilayer membrane. *Molecular Physics*, 49(1):233–248, 1983.
- [80] William L. Jorgensen, Jeffrey D. Madura, and Carol J. Swenson. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 106(22):6638–6646, 1984.

- [81] Lagache et al. Prediction of thermodynamic derivative properties of fluids by monte carlo simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3:4333–4339, 2001 2001.
- [82] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, and John P. O’Connell. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, 2001.
- [83] B. Widom. Some topics in the theory of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 39(11):2808–2812, 1963.
- [84] Claus Hoheisel and Ulrich Deiters. High pressure molecular dynamics of the partially miscible fluid mixture neon/krypton. *Molecular Physics*, 37(1):95–109, 1979.
- [85] Simin Yazdi Nezhad and Ulrich K. Deiters. Estimation of the entropy of fluids with monte carlo computer simulation. *Molecular Physics*, 115(9-12):1074–1085, 2017.
- [86] Deiters. mc++ project homepage.
- [87] Marcus Martin. Mccs towhee: a tool for monte carlo molecular simulation. 39:1212–1222, 12 2013.
- [88] Ulrich Deiters. Efficient coding of the minimum image convention. 227:345–352, 03 2013.
- [89] M. E. J. Newman and G. T. Barkema. *Monte Carlo methods in statistical physics*. Clarendon Press, Oxford, 1999.
- [90] Lih-Yuan Deng. Efficient and portable multiple recursive generators of large order. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, 15(1):1–13, January 2005.
- [91] Pierre L’Ecuyer. Tables of maximally-equidistributed combined lfsr generators, 1998.

- [92] Marcus G. Martin and Aidan P. Thompson. Industrial property prediction using towhee and lammmps. *Fluid Phase Equilibria*, 217(1):105 – 110, 2004.
- [93] Michael Schappals, Andreas Mecklenfeld, Leif Kröger, Vitalie Botan, Andreas Köster, Simon Stephan, Edder J. García, Gabor Rutkai, Gabriele Raabe, Peter Klein, Kai Leonhard, Colin W. Glass, Johannes Lenhard, Jadran Vrabec, and Hans Hasse. Round robin study: Molecular simulation of thermodynamic properties from models with internal degrees of freedom. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(9):4270–4280, 2017. PMID: 28738147.
- [94] U. K. Deiters. A modular program system for the calculation of thermodynamic properties of fluids. *Chemical Engineering & Technology*, 23(7):581–584.
- [95] P. J. Linstrom and W. G. Mallard, editors. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, June 2005.
- [96] D. Bücker and W. Wagner. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(2):929–1019, 2006.
- [97] Frank-Gerrit Klärner, Bernd Krawczyk, Volker Ruster, and Ulrich K. Deiters. The pressure-dependence of the dimerization of 1,3-butadiene: Experimental and theoretical volumes of activation and reaction. *High Pressure Research*, 13(1-3):1–5, 1994.
- [98] Eric W. Lemmon, Mark O. McLinden, and Wolfgang Wagner. Thermodynamic properties of propane. iii. a reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 k and pressures up to 1000 mpa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(12):3141–3180, 2009.

Test

test

Anhang

Anhang A

Ergebnisse der Simulationen

A.1 n-Propan

Tabelle A.1: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Propan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]
	5	0,5028 ± 0,0005	-12,751± 0,014	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,239 ± 0,003
	10	0,5162 ± 0,0007	-13,104± 0,018	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,24 ± 0,003
	25	0,5442 ± 0,0006	-13,834± 0,018	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,239 ± 0,004
	50	0,5746 ± 0,0005	-14,604± 0,017	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,244 ± 0,002
	75	0,597 ± 0,0005	-15,152± 0,016	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,242 ± 0,002

	100	0,6147 ± 0,0004	-15,561± 0,014	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,241 ± 0,004
323,15	5	0,4623 ± 0,0008	-11,57 ± 0,02	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,34 ± 0,002
	10	0,483 ± 0,0009	-12,099± 0,02	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,34 ± 0,003
	25	0,5182 ± 0,0007	-13,005± 0,018	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,345 ± 0,005
	50	0,5548 ± 0,0007	-13,935± 0,021	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,347 ± 0,005

Tabelle A.2: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Propan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5025 ± 0,0005	-12,746± 0,013	-14,786± 0,013	0,005725± 4,4e - 05	37,09 ± 1,02
	50	0,5741 ± 0,0002	-14,595± 0,006	-13,232± 0,007	0,001802± 6,7e - 05	25,24 ± 1,17
	100	0,6143 ± 0,0001	-15,55 ± 0,005	-10,85 ± 0,006	0,001085± 7e - 06	22,96 ± 0,19
323,15	5	0,4622 ± 0,0017	-11,572± 0,042	-13,781± 0,044	0,010127± 0,00064	44,75 ± 2,31
	50	0,5538 ± 0,0003	-13,907± 0,01	-12,612± 0,012	0,002076± 0,000105	23,94 ± 1,69
	100	0,599 ± 0,0002	-14,997± 0,009	-10,321± 0,012	0,00116 ± 3e - 05	21,14 ± 0,97

A.2 n-Butan

Tabelle A.3: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Butan** mit Modell 1 für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} , Bindungswinkelenergie u_{bend} und der Enthalpie H .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]	H [kJ mol ⁻¹]
298,15	5	0,5807 ±	-17,511±	0,0 ± 0,0	2,568 ±	2,488 ±	-12,453±
		0,0007	0,026		0,007	0,004	0,032
	10	0,5894 ±	-17,79 ±	0,0 ± 0,0	2,564 ±	2,483 ±	-12,742±
		0,0006	0,021		0,005	0,006	0,025
	25	0,6095 ±	-18,418±	0,0 ± 0,0	2,576 ±	2,486 ±	-13,356±
		0,0003	0,011		0,011	0,006	0,029
	50	0,6348 ±	-19,191±	0,0 ± 0,0	2,573 ±	2,486 ±	-14,129±
		0,0003	0,011		0,007	0,007	0,034
	75	0,6544 ±	-19,761±	0,0 ± 0,0	2,589 ±	2,488 ±	-14,684±
		0,0009	0,037		0,007	0,009	0,042
	100	0,6704 ±	-20,204±	0,0 ± 0,0	2,594 ±	2,497 ±	-15,113±
		0,0002	0,009		0,007	0,005	0,022
323,15	5	0,5524 ±	-16,43 ±	0,0 ± 0,0	2,787 ±	2,685 ±	-10,418±
		0,0009	0,026		0,005	0,003	0,015
	10	0,5634 ±	-16,775±	0,0 ± 0,0	2,794 ±	2,693 ±	-10,250±
		0,0004	0,014		0,004	0,006	0,019
	25	0,5877 ±	-17,532±	0,0 ± 0,0	2,8 ±	2,689 ±	-9,582 ±
		0,0005	0,019		0,009	0,005	0,024
	50	0,6167 ±	-18,415±	0,0 ± 0,0	2,813 ±	2,697 ±	-8,191 ±
		0,0004	0,016		0,008	0,007	0,011

	75	0,6381 ± 0,0002	-19,041 ± 0,007	0,0 ± 0,0	2,815 ± 0,011	2,696 ± 0,005	-6,688 ± 0,027
	100	0,6555 ± 0,0004	-19,527 ± 0,017	0,0 ± 0,0	2,815 ± 0,013	2,699 ± 0,008	-5,148 ± 0,018
	125	0,6701 ± 0,0002	-19,913 ± 0,009	0,0 ± 0,0	2,825 ± 0,012	2,699 ± 0,006	-3,534 ± 0,013
348,15	5	0,5807 ± 0,0007	-17,511 ± 0,026	0,0 ± 0,0	2,568 ± 0,007	2,488 ± 0,004	-8,816 ± 0,016
	10	0,5894 ± 0,0006	-17,79 ± 0,021	0,0 ± 0,0	2,564 ± 0,005	2,483 ± 0,006	-8,781 ± 0,022
	25	0,6095 ± 0,0003	-18,418 ± 0,011	0,0 ± 0,0	2,576 ± 0,011	2,486 ± 0,006	-8,105 ± 0,029
	50	0,6348 ± 0,0003	-19,191 ± 0,011	0,0 ± 0,0	2,573 ± 0,007	2,486 ± 0,007	-6,918 ± 0,011
	75	0,6544 ± 0,0009	-19,761 ± 0,037	0,0 ± 0,0	2,589 ± 0,007	2,488 ± 0,009	-5,453 ± 0,014
	100	0,6704 ± 0,0002	-20,204 ± 0,009	0,0 ± 0,0	2,594 ± 0,007	2,497 ± 0,005	-3,914 ± 0,013
373,15	5	0,4823 ± 0,0021	-13,966 ± 0,058	0,0 ± 0,0	3,213 ± 0,011	3,099 ± 0,018	-7,102 ± 0,011
	10	0,502 ± 0,0016	-14,549 ± 0,052	0,0 ± 0,0	3,223 ± 0,005	3,095 ± 0,004	-7,129 ± 0,015
	25	0,5423 ± 0,0017	-15,778 ± 0,06	0,0 ± 0,0	3,225 ± 0,011	3,105 ± 0,015	-6,816 ± 0,008
	50	0,5805 ± 0,0009	-16,939 ± 0,031	0,0 ± 0,0	3,234 ± 0,007	3,1 ± 0,012	-5,645 ± 0,019
	75	0,6066 ± 0,0006	-17,707 ± 0,018	0,0 ± 0,0	3,24 ± 0,018	3,11 ± 0,01	-4,234 ± 0,029
	100	0,6269 ± 0,0007	-18,274 ± 0,03	0,0 ± 0,0	3,244 ± 0,015	3,122 ± 0,014	-2,671 ± 0,021

423,15	5	0,3606 ±	-10,299±	0,0 ± 0,0	3,609 ±	3,502 ±	-2,426 ±
		0,0064	0,161		0,009	0,011	0,007
	10	0,4283 ±	-12,127±	0,0 ± 0,0	3,603 ±	3,506 ±	-3,605 ±
		0,0047	0,129		0,012	0,011	0,005
	25	0,4934 ±	-14,009±	0,0 ± 0,0	3,609 ±	3,511 ±	-3,988 ±
		0,0015	0,044		0,005	0,011	0,006
	50	0,5449 ±	-15,541±	0,0 ± 0,0	3,615 ±	3,525 ±	-3,004 ±
		0,0009	0,037		0,01	0,01	0,009
	75	0,5765 ±	-16,471±	0,0 ± 0,0	3,626 ±	3,535 ±	-1,782 ±
		0,0009	0,033		0,024	0,022	0,013
	100	0,6002 ±	-17,135±	0,0 ± 0,0	3,627 ±	3,532 ±	-0,299 ±
		0,0008	0,026		0,015	0,009	0,016

Tabelle A.4: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Butan** mit dem Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5781 ±	-17,555±	-19,531±	0,002939±	33,79 ±
		0,0003	0,011	0,011	0,000147	2,42
	10	0,5874 ±	-17,849±	-19,338±	0,002407±	29,96 ±
		0,0004	0,016	0,017	6e - 05	1,49
	25	0,6069 ±	-18,46 ±	-18,545±	0,001983±	31,88 ±
		0,0002	0,01	0,01	0,000122	2,43
	50	0,6322 ±	-19,233±	-17,114±	0,001344±	27,92 ±
		0,0002	0,009	0,01	2,9e - 05	1,45
	75	0,6515 ±	-19,802±	-15,589±	0,001042±	26,02 ±
		0,0004	0,013	0,016	1,7e - 05	0,97

	100	0,6677 ± 0,0001	-20,252± 0,004	-14,025± 0,005	0,000876± 2e - 05	26,58 ± 0,57
323,15	5	0,5491 ± 0,0003	-16,453± 0,006	-18,61 ± 0,006	0,004445± 0,000195	38,63 ± 2,33
	10	0,5599 ± 0,0005	-16,792± 0,015	-18,44 ± 0,016	0,003677± 2,5e - 05	36,45 ± 0,23
	25	0,585 ± 0,0002	-17,58 ± 0,007	-17,782± 0,008	0,002412± 1,5e - 05	31,36 ± 0,15
	50	0,6135 ± 0,0003	-18,457± 0,011	-16,407± 0,014	0,001561± 3,3e - 05	26,99 ± 0,51
	75	0,6358 ± 0,0003	-19,112± 0,011	-14,942± 0,014	0,001195± 2,5e - 05	26,06 ± 0,78
	100	0,6526 ± 0,0002	-19,579± 0,009	-13,359± 0,012	0,001007± 1,8e - 05	26,95 ± 0,87
348,15	5	0,5166 ± 0,0015	-15,284± 0,042	-17,615± 0,044	0,006226± 0,000691	40,08 ± 4,19
	10	0,5321 ± 0,0005	-15,758± 0,01	-17,56 ± 0,011	0,004694± 0,000354	35,7 ± 3,43
	25	0,5622 ± 0,0001	-16,691± 0,002	-17,0 ± 0,002	0,003022± 0,00013	31,75 ± 1,88
	50	0,5955 ± 0,0003	-17,708± 0,007	-15,721± 0,009	0,001902± 2,2e - 05	29,04 ± 0,43
	75	0,6188 ± 0,0007	-18,398± 0,023	-14,248± 0,03	0,001345± 5,2e - 05	25,48 ± 1,48
	100	0,638 ± 0,0001	-18,941± 0,004	-12,725± 0,005	0,001054± 1,9e - 05	23,99 ± 0,85
373,15	5	0,4796 ± 0,0019	-14,02 ± 0,055	-16,516± 0,057	0,010761± 0,000829	48,54 ± 2,31
	10	0,5015 ± 0,0007	-14,667± 0,021	-16,61 ± 0,023	0,006262± 0,00027	36,43 ± 1,31

25	0,5392 ±	-15,825±	-16,232±	0,003619±	30,82 ±	
	0,0006	0,025	0,028	1,6e - 05	0,47	
50	0,577 ±	-16,97 ±	-15,034±	0,002193±	27,79 ±	
	0,0003	0,004	0,007	2e - 05	0,39	
75	0,6038 ±	-17,766±	-13,647±	0,001502±	25,17 ±	
	0,0004	0,014	0,019	3,7e - 05	1,06	
100	0,6236 ±	-18,323±	-12,104±	0,001174±	24,06 ±	
	0,0001	0,006	0,008	2,1e - 05	1,16	
423,15	5	0,35 ±	-10,153±	-12,833±	0,133705±	144,56 ±
		0,0033	0,075	0,085	0,032078	20,19
	10	0,4244 ±	-12,147±	-14,293±	0,017817±	51,31 ±
		0,0019	0,043	0,049	0,000959	2,05
	25	0,5411 ±	-15,578±	-13,724±	0,002859±	26,36 ±
		0,0002	0,007	0,009	6,6e - 05	1,09
	75	0,5726 ±	-16,501±	-12,404±	0,001865±	23,55 ±
		0,0005	0,016	0,022	2,5e - 05	0,45
	100	0,5964 ±	-17,177±	-10,947±	0,001378±	22,21 ±
		0,0001	0,004	0,007	5e - 05	1,15

Tabelle A.5: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Butan** mit Modell **3** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5845 ±	-17,371±	-19,353±	0,002914±	34,38 ±
		0,0003	0,013	0,013	0,000154	1,97
	10	0,5926 ±	-17,624±	-19,121±	0,002608±	33,66 ±
		0,0005	0,015	0,016	0,000151	2,58

	25	0,613 ±	-18,262±	-18,37 ±	0,001911±	30,3 ±	
		0,0006	0,017	0,019	3,2e - 05	0,69	
	50	0,6379 ±	-19,016±	-16,938±	0,001392±	29,05 ±	
		0,0001	0,002	0,003	4,8e - 05	1,64	
	75	0,6576 ±	-19,584±	-15,433±	0,001017±	25,84 ±	
		0,0002	0,007	0,009	8e - 06	0,62	
	100	0,6735 ±	-20,023±	-13,871±	0,000881±	26,26 ±	
		0,0002	0,007	0,009	3,5e - 05	1,73	
323,15	5	0,5551 ±	-16,266±	-18,429±	0,003969±	35,38 ±	
		0,0003	0,011	0,012	0,000149	1,16	
	50	0,62 ±	-18,269±	-16,267±	0,001577±	27,9 ±	
		0,0004	0,014	0,017	2,9e - 05	1,16	
	100	0,6582 ±	-19,352±	-13,207±	0,000987±	25,91 ±	
		0,0001	0,003	0,004	2,2e - 05	0,71	
348,15	5	0,5235 ±	-15,137±	-17,477±	0,006274±	41,11 ±	
		0,001	0,025	0,026	0,000596	2,87	
	10	0,5371 ±	-15,553±	-17,365±	0,004581±	34,74 ±	
		0,0002	0,006	0,007	0,000135	1,58	
	25	0,5668 ±	-16,465±	-16,796±	0,003097±	32,47 ±	
		0,0006	0,016	0,019	9,7e - 05	1,34	
	50	0,601 ±	-17,498±	-15,556±	0,001791±	26,8 ±	
		0,0004	0,011	0,014	1,9e - 05	0,52	
	75	0,625 ±	-18,202±	-14,12 ±	0,001307±	24,42 ±	
		0,0001	0,005	0,006	1,3e - 05	0,54	
	100	0,6439 ±	-18,73 ±	-12,596±	0,001068±	24,49 ±	
		0,0004	0,015	0,02	1,6e - 05	0,42	
373,15	5	0,4852 ±	-13,846±	-16,349±	0,011031±	49,88 ±	
		0,001	0,034	0,035	0,000586	2,28	
	10	0,5051 ±	-14,442±	-16,393±	0,006615±	36,71 ±	
		0,0006	0,016	0,018	0,000281	1,83	

25	0,5446 ±	-15,626±	-16,059±	0,003602±	30,93 ±	
	0,0002	0,004	0,005	4,8e - 05	0,98	
50	0,5826 ±	-16,773±	-14,886±	0,002114±	26,68 ±	
	0,0005	0,014	0,018	0,000139	2,44	
100	0,6296 ±	-18,121±	-11,99 ±	0,001176±	23,94 ±	
	0,0003	0,011	0,015	4,6e - 05	1,27	
423,15	5	0,3549 ±	-10,023±	-12,714±	0,124113±	144,98 ±
		0,0066	0,151	0,167	0,013127	5,52
	50	0,5467 ±	-15,395±	-13,595±	0,002792±	25,8 ±
		0,0009	0,03	0,039	0,000194	1,59
	100	0,6017 ±	-16,967±	-10,823±	0,00135 ±	21,09 ±
		0,0003	0,011	0,015	2e - 06	0,2

Tabelle A.6: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Butan** mit Mischung **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5811 ±	-17,53 ±	-19,509±	0,002888±	34,15 ±
		0,0008	0,024	0,025	0,000132	2,66
	50	0,634 ±	-19,16 ±	-17,055±	0,001361±	28,9 ±
		0,0003	0,011	0,013	3,9e - 05	1,53
	100	0,6693 ±	-20,162±	-13,955±	0,000873±	26,66 ±
		0,0002	0,007	0,009	1,3e - 05	0,9
323,15	5	0,5516 ±	-16,409±	-18,569±	0,004419±	39,52 ±
		0,0011	0,034	0,035	0,000263	1,8
	50	0,6157 ±	-18,386±	-16,352±	0,001592±	27,64 ±
		0,0003	0,013	0,015	3,7e - 05	0,74

100	0,6548 ±	-19,505±	-13,314±	0,000964±	24,88 ±
	0,0004	0,018	0,023	6e - 05	2,29

Tabelle A.7: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Butan** mit Mischung **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5799 ±	-17,486±	-19,464±	0,00293 ±	33,55 ±
		0,0005	0,019	0,02	0,000148	1,81
	50	0,6341 ±	-19,166±	-17,061±	0,001365±	28,79 ±
		0,0004	0,013	0,016	7,5e - 05	2,37
	100	0,6694 ±	-20,163±	-13,958±	0,000881±	26,76 ±
		0,0004	0,014	0,019	4e - 05	1,97
323,15	5	0,5503 ±	-16,365±	-18,523±	0,004225±	36,71 ±
		0,0003	0,012	0,012	7,9e - 05	0,98
	50	0,6158 ±	-18,381±	-16,347±	0,001641±	29,09 ±
		0,0003	0,01	0,012	7,5e - 05	1,97
	100	0,6542 ±	-19,489±	-13,291±	0,000999±	26,14 ±
		0,0006	0,024	0,032	1,7e - 05	0,06

Tabelle A.8: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Butan** mit Mischung **3** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5799 ±	-17,493±	-19,471±	0,003132±	36,3 ±
		0,0004	0,015	0,015	0,00024	3,67
	50	0,6347 ±	-19,212±	-17,111±	0,001396±	29,81 ±
		0,0004	0,018	0,02	0,000119	4,01
	100	0,6697 ±	-20,165±	-13,963±	0,00081 ±	22,45 ±
		0,0006	0,027	0,035	3,8e - 05	1,55
323,15	5	0,5516 ±	-16,402±	-18,562±	0,004165±	36,18 ±
		0,0006	0,018	0,019	0,000258	1,99
	50	0,6168 ±	-18,411±	-16,385±	0,00161 ±	28,84 ±
		0,0004	0,012	0,014	0,000121	4,03
	100	0,6548 ±	-19,504±	-13,313±	0,000951±	24,19 ±
		0,0003	0,01	0,014	8e - 05	3,58

Tabelle A.9: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Butan** mit Modell 4 für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
323,15	5	0,5486 ±	-16,355±	-18,512±	0,004261±	37,13 ±
		0,0003	0,009	0,009	9,9e - 05	1,55
	50	0,6139 ±	-18,373±	-16,325±	0,001649±	29,0 ± 0,1
		0,0005	0,021	0,025	1,1e - 05	

A.3 Methylpropan

Tabelle A.10: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Methylpropan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]
298,15	5	0,5606 ±	-16,268±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,802 ±
		0,0007	0,021			0,008
	10	0,57 ±	-16,558±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,812 ±
		0,0006	0,023			0,007
	25	0,5925 ±	-17,238±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,811 ±
		0,0005	0,019			0,005
	50	0,6191 ±	-18,026±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,81 ±
		0,0005	0,02			0,007

Tabelle A.11: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **Methylpropan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5597 ±	-16,25 ±	-18,209±	0,003588±	35,25 ±
		0,0005	0,01	0,01	0,000213	1,52
	10	0,5697 ±	-16,559±	-18,018±	0,003089±	33,52 ±
		0,0005	0,019	0,019	0,000153	2,19
	25	0,592 ±	-17,241±	-17,265±	0,002077±	28,61 ±
		0,0003	0,011	0,012	3,6e - 05	0,86

A.4 n-Pentan

Tabelle A.12: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Pentan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]
298,15	0,1	0,6234 ±	-21,858±	-0,547 ±	4,886 ±	3,719 ±
		0,0005	0,02	0,001	0,004	0,017
	5	0,6301 ±	-22,107±	-0,547 ±	4,896 ±	3,726 ±
		0,0009	0,034	0,001	0,014	0,006
	10	0,6368 ±	-22,361±	-0,547 ±	4,874 ±	3,726 ±
		0,0003	0,014	0,002	0,022	0,015
	25	0,6536 ±	-22,975±	-0,547 ±	4,897 ±	3,731 ±
		0,0006	0,024	0,001	0,015	0,008
	50	0,6755 ±	-23,749±	-0,548 ±	4,907 ±	3,725 ±
		0,0003	0,015	0,0	0,015	0,018
	75	0,6926 ±	-24,317±	-0,549 ±	4,925 ±	3,73 ±
		0,0006	0,034	0,001	0,027	0,011
100	0,7074 ±	-24,797±	-0,549 ±	4,933 ±	3,743 ±	
	0,0004	0,018	0,001	0,014	0,014	
323,15	5	0,6059 ±	-20,973±	-0,548 ±	5,305 ±	4,038 ±
		0,0007	0,028	0,001	0,01	0,007
	10	0,6136 ±	-21,251±	-0,549 ±	5,299 ±	4,037 ±
		0,0006	0,023	0,001	0,013	0,005
	25	0,6338 ±	-21,995±	-0,55 ±	5,318 ±	4,039 ±
		0,0004	0,018	0,001	0,019	0,009

	50	0,6584 ±	-22,869±	-0,549 ±	5,31 ±	4,04 ±	
		0,0002	0,009	0,001	0,003	0,006	
	75	0,6774 ±	-23,514±	-0,55 ±	5,325 ±	4,045 ±	
		0,0003	0,015	0,001	0,007	0,009	
	100	0,694 ±	-24,055±	-0,55 ±	5,34 ±	4,057 ±	
		0,0007	0,035	0,001	0,018	0,007	
348,15	5	0,5786 ±	-19,741±	-0,548 ±	5,702 ±	4,347 ±	
		0,0011	0,044	0,001	0,016	0,014	
	10	0,5895 ±	-20,145±	-0,549 ±	5,697 ±	4,34 ±	
		0,0012	0,048	0,001	0,017	0,006	
	25	0,6139 ±	-21,036±	-0,549 ±	5,705 ±	4,35 ±	
		0,0004	0,017	0,0	0,013	0,011	
	50	0,6415 ±	0,023 ±	0,023 ±	0,023 ±	0,023 ±	
		0,0007	0,023	0,023	0,023	0,023	
	75	0,6627 ±	-22,748±	-0,549 ±	5,717 ±	4,346 ±	
		0,0007	0,032	0,002	0,01	0,014	
	100	0,6801 ±	-23,319±	-0,55 ±	5,721 ±	4,357 ±	
		0,0005	0,025	0,001	0,015	0,016	
373,15	5	0,5504 ±	-18,535±	-0,547 ±	6,074 ±	4,643 ±	
		0,0045	0,172	0,002	0,019	0,019	
	10	0,5631 ±	-18,991±	-0,545 ±	6,07 ±	4,664 ±	
		0,0021	0,079	0,002	0,028	0,044	
	25	0,5934 ±	-20,082±	-0,545 ±	6,06 ±	4,659 ±	
		0,0027	0,116	0,003	0,036	0,027	
	50	0,6257 ±	-21,24 ±	-0,548 ±	6,124 ±	4,659 ±	
		0,0022	0,103	0,004	0,059	0,038	
	75	0,6478 ±	-21,991±	-0,546 ±	6,102 ±	4,658 ±	
		0,0006	0,028	0,002	0,015	0,016	
	100	0,6666 ±	-22,615±	-0,547 ±	6,114 ±	4,672 ±	
		0,0007	0,032	0,002	0,021	0,019	

423,15	5	0,4822 ±	-15,834±	-0,535 ±	6,806 ±	5,254 ±
		0,0028	0,097	0,002	0,025	0,013
	10	0,5049 ±	-16,573±	-0,537 ±	6,799 ±	5,272 ±
		0,0032	0,104	0,002	0,02	0,03
	25	0,5499 ±	-18,164±	-0,537 ±	6,809 ±	5,278 ±
		0,0012	0,051	0,002	0,019	0,011
	50	0,591 ±	-19,605±	-0,537 ±	6,825 ±	5,277 ±
		0,001	0,037	0,002	0,01	0,015
	75	0,6188 ±	-20,559±	-0,537 ±	6,833 ±	5,266 ±
		0,0005	0,021	0,001	0,014	0,014
	100	0,6401 ±	-21,262±	-0,536 ±	6,835 ±	5,306 ±
		0,0003	0,014	0,002	0,008	0,011

Tabelle A.13: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Pentan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	p [MPa]	ρ	$U_{\text{pot}}^{\text{res}}$	H_p^{res}	kappa	Waermeka
298,15	0.1	0,6189 ±	-21,946±	-24,414±	0,002477±	39,66 ±
		0,0002	0,014	0,014	0,000191	4,0
	5	0,6265 ±	-22,233±	-24,136±	0,002258±	39,07 ±
		0,0006	0,025	0,025	4,3e - 05	0,81
	10	0,633 ±	-22,474±	-23,813±	0,002021±	37,61 ±
		0,0003	0,011	0,012	5,6e - 05	0,85
	25	0,6482 ±	-23,022±	-22,717±	0,001582±	34,67 ±
		0,0002	0,007	0,008	7e - 05	2,0

50	0,6715 ±	-23,863±	-20,969±	0,001116±	30,74 ±	
	0,0003	0,014	0,017	1,7e - 05	0,8	
75	0,6887 ±	-24,443±	-19,064±	0,000895±	30,39 ±	
	0,0004	0,018	0,022	1,9e - 05	1,01	
100	0,7033 ±	-24,912±	-17,131±	0,00078 ±	31,56 ±	
	0,0002	0,011	0,013	3e - 05	2,11	
<hr/>						
323,15	1	0,5941 ±	-20,799±	-23,365±	0,003231±	41,35 ±
		0,0003	0,013	0,013	0,000159	3,14
	5	0,6021 ±	-21,101±	-23,188±	0,002812±	38,51 ±
		0,0001	0,004	0,004	0,000133	2,92
	10	0,6096 ±	-21,376±	-22,879±	0,002579±	38,47 ±
		0,0006	0,022	0,024	5,7e - 05	0,82
	25	0,6297 ±	-22,111±	-21,933±	0,001822±	33,65 ±
		0,0004	0,019	0,02	8,5e - 05	3,12
	50	0,6543 ±	-22,996±	-20,168±	0,001315±	31,77 ±
		0,0004	0,019	0,022	2,9e - 05	0,61
	75	0,6731 ±	-23,632±	-18,279±	0,001012±	29,36 ±
		0,0003	0,016	0,02	1,9e - 05	0,86
	100	0,6891 ±	-24,159±	-16,375±	0,000843±	29,13 ±
		0,0003	0,018	0,023	4e - 05	2,08
<hr/>						
348,15	1	0,5665 ±	-19,585±	-22,352±	0,004479±	42,83 ±
		0,0011	0,043	0,044	0,000262	2,68
	5	0,5757 ±	-19,92 ±	-22,188±	0,003764±	39,65 ±
		0,0011	0,044	0,045	5,6e - 05	0,88
	10	0,586 ±	-20,307±	-21,97 ±	0,003345±	39,47 ±
		0,0003	0,015	0,015	0,000104	0,71
	25	0,6091 ±	-21,145±	-21,078±	0,002208±	33,94 ±
		0,0002	0,01	0,011	0,000133	2,39

50	0,6368 ±	-22,133±	-19,362±	0,001538±	31,73 ±	
	0,0002	0,009	0,011	3,9e - 05	1,23	
75	0,6586 ±	-22,89 ±	-17,567±	0,001122±	28,48 ±	
	0,0003	0,017	0,02	1,2e - 05	0,31	
100	0,6752 ±	-23,427±	-15,635±	0,000935±	28,56 ±	
	0,0001	0,004	0,006	4,1e - 05	2,31	
<hr/>						
373,15	5	0,5463 ±	-18,679±	-21,121±	0,005681±	45,07 ±
		0,0004	0,021	0,021	0,00044	4,63
	10	0,5603 ±	-19,177±	-20,991±	0,00435 ±	40,71 ±
		0,0004	0,016	0,017	9,9e - 05	1,18
	25	0,5887 ±	-20,209±	-20,247±	0,002745±	35,38 ±
		0,0004	0,018	0,02	0,000159	2,23
	50	0,6199 ±	-21,322±	-18,603±	0,001755±	31,03 ±
		0,0004	0,012	0,015	7,4e - 05	2,04
	75	0,6437 ±	-22,147±	-16,842±	0,001221±	26,84 ±
		0,0003	0,017	0,02	1,2e - 05	0,87
	100	0,6616 ±	-22,73 ±	-14,926±	0,00098 ±	25,13 ±
		0,0003	0,015	0,02	6,2e - 05	2,63
<hr/>						
423,15	5	0,4805 ±	-16,048±	-18,815±	0,011526±	51,05 ±
		0,0013	0,043	0,045	0,001138	4,79
	10	0,503 ±	-16,83 ±	-18,913±	0,0075 ±	40,16 ±
		0,0005	0,016	0,018	0,000265	1,86
	25	0,5464 ±	-18,347±	-18,562±	0,003917±	34,29 ±
		0,0003	0,003	0,005	5,3e - 05	0,76
	50	0,5871 ±	-19,779±	-17,151±	0,00217 ±	28,67 ±
		0,0004	0,018	0,022	8e - 06	0,5
	75	0,6148 ±	-20,741±	-15,456±	0,001525±	26,36 ±
		0,0007	0,03	0,04	7,4e - 05	2,28
	100	0,6362 ±	-21,449±	-13,625±	0,001169±	25,28 ±
		0,0001	0,004	0,006	1,7e - 05	0,47

A.5 n-Hexan

Tabelle A.14: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Hexan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]
298,15	0,1	0,6581 ±	-26,322±	-1,031 ±	7,224 ±	4,96 ±
		0,0004	0,022	0,002	0,016	0,008
	5	0,6647 ±	-26,61 ±	-1,03 ±	7,234 ±	4,961 ±
		0,0009	0,042	0,002	0,019	0,014
	10	0,6702 ±	-26,837±	-1,032 ±	7,233 ±	4,97 ±
		0,0002	0,015	0,001	0,015	0,009
	25	0,6851 ±	-27,476±	-1,032 ±	7,209 ±	4,978 ±
		0,0009	0,042	0,001	0,028	0,008
	50	0,7052 ±	-28,285±	-1,035 ±	7,276 ±	4,983 ±
		0,0006	0,04	0,001	0,03	0,007
	75	0,721 ±	-28,887±	-1,034 ±	7,274 ±	4,985 ±
		0,0004	0,025	0,002	0,013	0,008
100	0,7352 ±	-29,418±	-1,033 ±	7,266 ±	4,987 ±	
	0,0004	0,028	0,003	0,022	0,01	
323,15	0,1	0,6346 ±	-25,031±	-1,036 ±	7,843 ±	5,387 ±
		0,0003	0,018	0,001	0,014	0,015
	5	0,6421 ±	-25,341±	-1,037 ±	7,848 ±	5,359 ±
		0,0011	0,047	0,002	0,023	0,009
	10	0,6492 ±	-25,648±	-1,038 ±	7,854 ±	5,382 ±
		0,0007	0,035	0,001	0,006	0,009

25	0,6663 ±	-26,362±	-1,036 ±	7,861 ±	5,391 ±	
	0,0009	0,045	0,003	0,03	0,019	
50	0,6884 ±	-27,27 ±	-1,037 ±	7,864 ±	5,391 ±	
	0,0004	0,022	0,001	0,019	0,011	
75	0,7062 ±	-27,962±	-1,039 ±	7,868 ±	5,392 ±	
	0,0003	0,013	0,003	0,027	0,011	
100	0,7217 ±	-28,544±	-1,04 ±	7,895 ±	5,396 ±	
	0,0007	0,043	0,002	0,021	0,02	
125	0,7462 ±	-29,387±	-1,041 ±	7,91 ±	5,419 ±	
	0,0004	0,02	0,001	0,034	0,009	
<hr/>						
348,15	5	0,6194 ±	-24,119±	-1,038 ±	8,448 ±	5,8 ±
		0,0005	0,025	0,001	0,019	0,008
	10	0,6293 ±	-24,55 ±	-1,04 ±	8,429 ±	5,797 ±
		0,0021	0,1	0,003	0,045	0,014
	25	0,6475 ±	-25,302±	-1,039 ±	8,448 ±	5,802 ±
		0,0008	0,037	0,001	0,015	0,018
	50	0,6726 ±	-26,328±	-1,04 ±	8,464 ±	5,793 ±
		0,0004	0,023	0,002	0,014	0,013
	75	0,6923 ±	-27,109±	-1,038 ±	8,444 ±	5,806 ±
		0,0007	0,041	0,002	0,008	0,015
	100	0,7083 ±	-27,702±	-1,041 ±	8,484 ±	5,82 ±
		0,0006	0,035	0,002	0,032	0,019
<hr/>						
373,15	5	0,5941 ±	-22,824±	-1,036 ±	9,009 ±	6,204 ±
		0,0019	0,088	0,002	0,022	0,02
	10	0,6044 ±	-23,253±	-1,036 ±	9,012 ±	6,204 ±
		0,0017	0,08	0,003	0,022	0,023
	25	0,6281 ±	-24,236±	-1,036 ±	9,027 ±	6,216 ±
		0,0009	0,045	0,003	0,032	0,024
	50	0,6565 ±	-25,397±	-1,037 ±	9,031 ±	6,212 ±
		0,0015	0,075	0,003	0,029	0,021

	75	0,6776 ± 0,001	-26,231 ± 0,05	-1,038 ± 0,003	9,031 ± 0,035	6,222 ± 0,032
	100	0,6954 ± 0,0008	-26,899 ± 0,048	-1,037 ± 0,003	9,051 ± 0,034	6,227 ± 0,016
423,15	5	0,5397 ± 0,0023	-20,185 ± 0,096	-1,026 ± 0,001	10,109 ± 0,014	7,017 ± 0,023
	10	0,554 ± 0,0012	-20,76 ± 0,053	-1,023 ± 0,001	10,102 ± 0,028	7,028 ± 0,019
	25	0,5895 ± 0,0014	-22,195 ± 0,068	-1,025 ± 0,003	10,113 ± 0,01	7,034 ± 0,008
	50	0,6241 ± 0,0008	-23,592 ± 0,038	-1,025 ± 0,002	10,113 ± 0,018	7,034 ± 0,019
	75	0,6503 ± 0,0008	-24,633 ± 0,041	-1,026 ± 0,004	10,109 ± 0,025	7,033 ± 0,025
	100	0,6706 ± 0,0008	-25,413 ± 0,04	-1,026 ± 0,004	10,1 ± 0,057	7,026 ± 0,034

Tabelle A.15: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Hexan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	0,1	0,6556 ± 0,0003	-26,655 ± 0,008	-29,121 ± 0,008	0,001835 ± 6,8e - 05	39,7 ± 1,3
		0,662 ± 0,0005	-26,935 ± 0,023	-28,763 ± 0,023	0,001793 ± 8,9e - 05	42,14 ± 3,76
	5	0,6671 ± 0,0003	-27,153 ± 0,015	-28,34 ± 0,016	0,001647 ± 4,7e - 05	41,62 ± 1,99
	10					

25	0,6825 ±	-27,804±	-27,126±	0,001331±	39,37 ±	
	0,0009	0,056	0,061	4e - 06	0,61	
50	0,7015 ±	-28,571±	-24,907±	0,000963±	33,65 ±	
	0,0005	0,032	0,036	5,4e - 05	2,99	
75	0,7177 ±	-29,198±	-22,671±	0,00084 ±	37,52 ±	
	0,0002	0,013	0,016	1,1e - 05	0,79	
100	0,7316 ±	-29,722±	-20,422±	0,000748±	39,21 ±	
	0,0003	0,022	0,028	3,7e - 05	3,45	
<hr/>						
323,15	0,1	0,6317 ±	-25,369±	-28,042±	0,002493±	42,68 ±
		0,0011	0,047	0,047	0,000153	2,29
5	0,6394 ±	-25,701±	-27,714±	0,002102±	38,67 ±	
	0,0006	0,034	0,035	7,4e - 05	2,73	
x10	0,6455 ±	-25,954±	-27,306±	0,001988±	39,82 ±	
	0,0001	0,005	0,005	0,000218	4,82	
25	0,6634 ±	-26,715±	-26,154±	0,001491±	36,78 ±	
	0,0004	0,026	0,028	3,7e - 05	1,94	
50	0,685 ±	-27,594±	-23,991±	0,001179±	37,1 ±	
	0,0003	0,021	0,023	1,8e - 05	0,45	
75	0,7028 ±	-28,296±	-21,786±	0,000886±	32,86 ±	
	0,0005	0,033	0,039	3,8e - 05	3,03	
100	0,7185 ±	-28,907±	-19,599±	0,000796±	36,34 ±	
	0,0001	0,007	0,008	1e - 06	0,93	
<hr/>						
373,15	1	0,5833 ±	-22,859±	-25,814±	0,004286±	47,28 ±
		0,0012	0,051	0,051	0,000327	3,53
5	0,592 ±	-23,223±	-25,597±	0,003683±	43,65 ±	
	0,0002	0,013	0,013	3,8e - 05	0,82	
10	0,6024 ±	-23,673±	-25,344±	0,00317 ±	42,8 ±	
	0,0011	0,045	0,047	0,000273	3,79	
25	0,6258 ±	-24,655±	-24,314±	0,002128±	36,39 ±	
	0,0002	0,006	0,007	0,000145	3,73	

50	0,6535 ±	-25,784±	-22,292±	0,001445±	34,08 ±	
	0,0008	0,049	0,057	3,3e - 05	1,46	
75	0,6739 ±	-26,585±	-20,095±	0,001114±	32,29 ±	
	0,0002	0,008	0,01	5,4e - 05	2,14	
100	0,6915 ±	-27,269±	-17,909±	0,000892±	30,76 ±	
	0,0001	0,008	0,01	2,4e - 05	1,32	
<hr/>						
423,15	1	0,0321 ±	-1,986 ±	-2,804 ±	1,44278 ±	28,1 ±
		0,0001	0,008	0,014	0,02346	0,49
5		0,5385 ±	-20,639±	-23,357±	0,007158±	50,6 ±
		0,0004	0,013	0,013	0,000479	3,63
10		0,5546 ±	-21,29 ±	-23,254±	0,005106±	45,13 ±
		0,0004	0,019	0,021	0,000415	4,02
25		0,5868 ±	-22,616±	-22,461±	0,002937±	35,84 ±
		0,0007	0,023	0,027	0,000127	2,11
50		0,6212 ±	-24,026±	-20,607±	0,001877±	32,75 ±
		0,0009	0,038	0,048	6,3e - 05	1,65
75		0,6472 ±	-25,058±	-18,588±	0,001333±	30,19 ±
		0,0005	0,03	0,038	6,9e - 05	3,3
100		0,6666 ±	-25,81 ±	-16,4 ±	0,001033±	27,81 ±
		0,0	0,004	0,004	2,6e - 05	1,19

A.6 Dimethylpropan

Tabelle A.16: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **Dimethylpropan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]
298,15	5	0,5924 ±	-18,187±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,22 ±
		0,0012	0,049			0,009
	10	0,6013 ±	-18,483±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,224 ±
		0,001	0,041			0,005
	25	0,6231 ±	-19,201±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,22 ±
		0,0004	0,02			0,011
	50	0,6492 ±	-20,028±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,226 ±
		0,0007	0,029			0,011
	75	0,6685 ±	-20,597±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,23 ±
		0,0008	0,035			0,009
	100	0,6847 ±	-21,051±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,237 ±
		0,0007	0,032			0,011
323,15	5	0,5649 ±	-17,101±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,739 ±
		0,0006	0,02			0,009
	10	0,5766 ±	-17,482±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,749 ±
		0,0009	0,031			0,01
	25	0,6018 ±	-18,303±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,749 ±
		0,0005	0,022			0,006
	50	0,6312 ±	-19,231±	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	6,758 ±
		0,0004	0,017			0,012

Tabelle A.17: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **Dimethylpropan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,5838 ±	-18,056±	-19,917±	0,00318 ±	34,54 ±
		0,0007	0,025	0,026	6,5e - 05	0,56
	10	0,5928 ±	-18,361±	-19,623±	0,002614±	31,43 ±
		0,0008	0,027	0,028	0,000329	4,42
	25	0,6142 ±	-19,086±	-18,628±	0,001946±	29,91 ±
		0,0009	0,032	0,037	5,3e - 05	0,59
	50	0,6417 ±	-20,011±	-16,868±	0,001395±	28,97 ±
		0,0008	0,031	0,037	8,5e - 05	2,38
	75	0,6617 ±	-20,655±	-14,955±	0,001105±	29,31 ±
		0,0009	0,041	0,053	2,2e - 05	1,0
	100	0,6779 ±	-21,154±	-12,989±	0,000852±	26,31 ±
		0,0005	0,018	0,026	6,6e - 05	1,98
323,15	5	0,5553 ±	-16,938±	-18,974±	0,005166±	41,89 ±
		0,0008	0,024	0,024	0,000876	6,99
	10	0,5675 ±	-17,34 ±	-18,755±	0,003661±	35,25 ±
		0,0008	0,028	0,03	0,000522	6,14
	25	0,5939 ±	-18,241±	-17,89 ±	0,00226 ±	28,44 ±
		0,0005	0,02	0,023	0,000124	1,6
	50	0,6234 ±	-19,226±	-16,125±	0,001554±	26,8 ± 3,1
		0,0001	0,003	0,004	0,000159	
	75	0,6455 ±	-19,941±	-14,243±	0,001126±	24,53 ±
		0,0002	0,007	0,01	0,000105	2,66
	100	0,6633 ±	-20,503±	-12,312±	0,000889±	23,78 ±
		0,0005	0,023	0,031	1,4e - 05	0,43

A.7 n-Heptan

Tabelle A.18: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Heptan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]
298,15	0,1	0,6845 ±	-30,789±	-1,536 ±	9,555 ±	6,215 ±
		0,0007	0,038	0,002	0,03	0,007
	5	0,6895 ±	-31,026±	-1,538 ±	9,55 ±	6,212 ±
		0,0006	0,039	0,001	0,025	0,006
	10	0,6943 ±	-31,249±	-1,536 ±	9,542 ±	6,205 ±
		0,0007	0,036	0,003	0,022	0,016
	25	0,7084 ±	-31,918±	-1,542 ±	9,577 ±	6,205 ±
		0,0007	0,048	0,003	0,035	0,014
	50	0,7267 ±	-32,745±	-1,542 ±	9,577 ±	6,211 ±
		0,0005	0,033	0,004	0,029	0,013
	75	0,7429 ±	-33,469±	-1,543 ±	9,608 ±	6,214 ±
		0,0006	0,041	0,002	0,019	0,02
100	0,7563 ±	-34,031±	-1,54 ±	9,592 ±	6,229 ±	
	0,0003	0,025	0,004	0,026	0,016	
323,15	0,1	0,6622 ±	-29,353±	-1,547 ±	10,364 ±	6,727 ±
		0,0007	0,049	0,001	0,025	0,025
	5	0,6683 ±	-29,649±	-1,546 ±	10,364 ±	6,722 ±
		0,0009	0,045	0,002	0,025	0,018
	10	0,6751 ±	-29,988±	-1,549 ±	10,361 ±	6,711 ±
		0,0012	0,07	0,003	0,027	0,021

	25	0,6909 ±	-30,73 ±	-1,547 ±	10,374 ±	6,737 ±	
		0,0009	0,048	0,003	0,022	0,01	
	50	0,7114 ±	-31,676±	-1,547 ±	10,361 ±	6,75 ±	
		0,0009	0,054	0,003	0,014	0,002	
	75	0,7286 ±	-32,44 ±	-1,548 ±	10,407 ±	6,762 ±	
		0,0007	0,053	0,006	0,023	0,026	
	100	0,7429 ±	-33,04 ±	-1,55 ±	10,4 ±	6,733 ±	
		0,0001	0,009	0,003	0,016	0,017	
348,15	0,1	0,6402 ±	-27,996±	-1,55 ±	11,146 ±	7,235 ±	
		0,0024	0,13	0,003	0,025	0,025	
	5	0,6477 ±	-28,358±	-1,55 ±	11,137 ±	7,244 ±	
		0,0012	0,068	0,003	0,031	0,02	
	10	0,6552 ±	-28,713±	-1,552 ±	11,149 ±	7,244 ±	
		0,0012	0,07	0,003	0,019	0,013	
	25	0,6731 ±	-29,558±	-1,553 ±	11,16 ±	7,239 ±	
		0,0004	0,02	0,003	0,021	0,021	
	50	0,6956 ±	-30,59 ±	-1,552 ±	11,185 ±	7,246 ±	
		0,0008	0,049	0,004	0,027	0,015	
	75	0,7145 ±	-31,427±	-1,555 ±	11,209 ±	7,255 ±	
		0,0009	0,053	0,003	0,012	0,023	
	100	0,7302 ±	-32,109±	-1,553 ±	11,185 ±	7,256 ±	
		0,0008	0,061	0,005	0,054	0,017	
373,15	5	0,6253 ±	-27,001±	-1,55 ±	11,915 ±	7,743 ±	
		0,0009	0,044	0,002	0,014	0,018	
	10	0,6344 ±	-27,437±	-1,55 ±	11,914 ±	7,758 ±	
		0,0009	0,047	0,001	0,028	0,022	
	25	0,6544 ±	-28,369±	-1,549 ±	11,935 ±	7,76 ±	
		0,0005	0,024	0,002	0,014	0,009	
	50	0,6807 ±	-29,59 ±	-1,552 ±	11,914 ±	7,756 ±	
		0,0007	0,043	0,001	0,021	0,008	

	75	0,7006 ±	−30,477±	−1,553 ±	11,952 ±	7,777 ±
		0,0007	0,045	0,003	0,028	0,017
	100	0,7168 ±	−31,16 ±	−1,556 ±	11,939 ±	7,781 ±
		0,0007	0,041	0,002	0,021	0,012
423,15	5	0,5771 ±	−24,259±	−1,537 ±	13,358 ±	8,787 ±
		0,0006	0,034	0,003	0,029	0,016
	10	0,5883 ±	−24,778±	−1,536 ±	13,35 ±	8,776 ±
		0,0011	0,054	0,003	0,021	0,018
	25	0,6176 ±	−26,107±	−1,535 ±	13,328 ±	8,785 ±
		0,0008	0,04	0,006	0,042	0,029
	50	0,6495 ±	−27,586±	−1,534 ±	13,35 ±	8,806 ±
		0,0016	0,091	0,003	0,024	0,03
	75	0,6732 ±	−28,63 ±	−1,539 ±	13,363 ±	8,81 ±
		0,0007	0,045	0,004	0,013	0,02
	100	0,6929 ±	−29,496±	−1,533 ±	13,364 ±	8,807 ±
		0,0006	0,037	0,002	0,021	0,026

Tabelle A.19: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Heptan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	0,1	0,6817 ±	−31,378±	−33,842±	0,001563±	44,42 ±
		0,0008	0,059	0,059	9,7e − 05	3,7
	5	0,6875 ±	−31,658±	−33,408±	0,001474±	43,31 ±
		0,001	0,073	0,075	2,5e − 05	1,24
	10	0,6927 ±	−31,929±	−32,961±	0,00132 ±	41,97 ±
		0,0004	0,034	0,035	0,000111	4,13

25	0,7061 ±	-32,561±	-31,492±	0,001171±	42,9	±
	0,0004	0,02	0,022	0,000119	6,93	
50	0,7242 ±	-33,388±	-28,948±	0,000936±	42,98	±
	0,0006	0,045	0,05	5,8e - 05	4,23	
75	0,739 ±	-34,027±	-26,335±	0,000756±	40,48	±
	0,0003	0,025	0,029	4,7e - 05	4,59	
100	0,7529 ±	-34,625±	-23,794±	0,000682±	42,38	±
	0,0003	0,025	0,03	4,9e - 05	4,97	
<hr/>						
323,15	0,1	0,7527 ±	-30,016±	-32,688±	0,002061±	46,16 ±
		0,0006	0,036	0,036	9,2e - 05	3,49
	5	0,667 ±	-30,348±	-32,284±	0,001946±	50,31 ±
		0,0003	0,027	0,027	0,000195	5,67
	10	0,6724 ±	-30,603±	-31,799±	0,001705±	44,24 ±
		0,0008	0,046	0,048	0,000119	3,92
	25	0,6874 ±	-31,318±	-30,36 ±	0,001381±	43,28 ±
		0,0004	0,023	0,025	5,6e - 05	3,51
	50	0,709 ±	-32,353±	-27,973±	0,001027±	40,76 ±
		0,0006	0,036	0,042	2,8e - 05	2,59
	75	0,7246 ±	-33,008±	-25,323±	0,000832±	37,44 ±
		0,0002	0,015	0,018	4,1e - 05	4,36
	100	0,7393 ±	-33,673±	-22,806±	0,000715±	38,27 ±
		0,0006	0,052	0,063	2,4e - 05	1,6
<hr/>						
373,15	1	0,6152 ±	-27,289±	-30,228±	0,003041±	45,91 ±
		0,0003	0,016	0,016	0,00021	3,7
	5	0,6237 ±	-27,716±	-30,015±	0,002927±	48,42 ±
		0,0012	0,072	0,074	0,000198	3,95
	10	0,6312 ±	-28,067±	-29,582±	0,002385±	41,73 ±
		0,0003	0,021	0,022	0,000217	4,29
	25	0,6521 ±	-29,065±	-28,326±	0,001831±	41,18 ±
		0,0002	0,019	0,02	7,7e - 05	2,49

	50	0,677 ±	-30,232±	-25,934±	0,001324±	38,82 ±
		0,0004	0,022	0,026	6,5e - 05	2,53
	75	0,6971 ±	-31,143±	-23,465±	0,001066±	39,9 ±
		0,0008	0,047	0,058	3,8e - 05	0,83
	100	0,7132 ±	-31,831±	-20,884±	0,000841±	36,53 ±
		0,0001	0,011	0,014	1,7e - 05	1,48
<hr/>						
423,	5	0,6011 ±	-26,423±	-28,899±	0,003567±	45,44 ±
		0,0235	1,336	1,161	0,000798	0,38
	10	0,5878 ±	-25,549±	-27,362±	0,003943±	47,26 ±
		0,0012	0,06	0,063	0,000273	3,05
	25	0,615 ±	-26,833±	-26,277±	0,002365±	38,08 ±
		0,0005	0,021	0,024	0,000169	2,72
	50	0,6665 ±	-29,562±	-25,282±	0,001429±	37,76 ±
		0,0148	0,94	0,914	0,000183	2,17
	75	0,6702 ±	-29,38 ±	-21,684±	0,001248±	35,6 ±
		0,0002	0,009	0,013	9e - 06	0,49
	100	0,7049 ±	-31,269±	-20,29 ±	0,00088 ±	35,15 ±
		0,0118	0,787	0,831	6,2e - 05	2,35

A.8 n-Octan

Tabelle A.20: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Octan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	$u_{\text{Inter-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	$u_{\text{Intra-LJ}}$ [kJ mol ⁻¹]	u_{tors} [kJ mol ⁻¹]	u_{bend} [kJ mol ⁻¹]
298,15	0,1	0,7044 ± 0,0008	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	11,863 ± 0,05	7,44 ± 0,041
		0,709 ± 0,0009	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	11,865 ± 0,04	7,479 ± 0,014
	5	0,714 ± 0,001	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	11,896 ± 0,032	7,453 ± 0,014
		0,7266 ± 0,0018	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	11,83 ± 0,065	7,464 ± 0,02
	50	0,7446 ± 0,0004	-35,194 ± 0,055	-2,056 ± 0,004	11,92 ± 0,044	7,465 ± 0,023
		0,7591 ± 0,0005	-35,437 ± 0,069	-2,057 ± 0,007	11,915 ± 0,019	7,469 ± 0,021
	100	0,7724 ± 0,0007	-35,7 ± 0,069	-2,061 ± 0,006	11,902 ± 0,063	7,492 ± 0,027
		323,15	0,6839 ± 0,0002	-33,684 ± 0,016	-2,072 ± 0,003	12,893 ± 0,052
	5		0,6907 ± 0,001	-34,06 ± 0,052	-2,07 ± 0,004	12,856 ± 0,03
		10	0,6954 ± 0,0007	-34,31 ± 0,043	-2,071 ± 0,005	12,892 ± 0,048
	25		0,7098 ± 0,0011	-35,064 ± 0,083	-2,075 ± 0,003	12,894 ± 0,042

50	0.7296 ±	-36.087±	-2.077 ±	12.882 ±	8.06 ±	
	0.0004	0.025	0.004	0.035	0.026	
75	0.7455 ±	-36.863±	-2.078 ±	12.9 ±	8.105 ±	
	0.0008	0.065	0.005	0.048	0.029	
100	0.7594 ±	-37.503±	-2.077 ±	12.906 ±	8.081 ±	
	0.0004	0.04	0.003	0.035	0.015	
<hr/>						
348,15	0,1	0,6121 ±	-26,961±	-1,885 ±	13,842 ±	8,685 ±
		0,0013	0,066	0,003	0,044	0,018
5		0,622 ±	-27,436±	-1,883 ±	13,834 ±	8,663 ±
		0,0009	0,048	0,001	0,023	0,026
10		0,6312 ±	-27,881±	-1,885 ±	13,848 ±	8,644 ±
		0,001	0,05	0,003	0,01	0,024
25		0,6528 ±	-28,913±	-1,886 ±	13,853 ±	8,674 ±
		0,0005	0,029	0,001	0,032	0,026
50		0,6797 ±	-30,166±	-1,888 ±	13,895 ±	8,713 ±
		0,0004	0,03	0,003	0,017	0,018
75		0,7005 ±	-31,1 ±	-1,887 ±	13,895 ±	8,716 ±
		0,0005	0,032	0,002	0,011	0,026
100		0,7172 ±	-31,808±	-1,89 ±	13,879 ±	8,717 ±
		0,0009	0,058	0,004	0,033	0,021
<hr/>						
373,15	0,1	0,6407 ±	-30,688±	-2,083 ±	14,808 ±	9,298 ±
		0,0016	0,097	0,006	0,039	0,032
5		0,6491 ±	-31,133±	-2,079 ±	14,805 ±	9,35 ±
		0,0014	0,087	0,005	0,039	0,041
10		0,6565 ±	-31,527±	-2,082 ±	14,835 ±	9,32 ±
		0,0014	0,092	0,005	0,039	0,02
25		0,6752 ±	-32,517±	-2,08 ±	14,823 ±	9,327 ±
		0,0013	0,086	0,003	0,028	0,053
50		0,6998 ±	-33,787±	-2,083 ±	14,796 ±	9,305 ±
		0,0008	0,061	0,003	0,089	0,032

	75	0,7185 ±	−34,703±	−2,089 ±	14,819 ±	9,332 ±
		0,0007	0,059	0,004	0,042	0,033
	100	0,7344 ±	−35,47 ±	−2,083 ±	14,776 ±	9,347 ±
		0,0008	0,054	0,013	0,096	0,069
423,15	5	0,6042 ±	−28,196±	−2,07 ±	16,617 ±	10,556 ±
		0,0011	0,069	0,005	0,018	0,026
	10	0,6149 ±	−28,742±	−2,068 ±	16,613 ±	10,549 ±
		0,0021	0,117	0,003	0,02	0,053
	25	0,6401 ±	−30,06 ±	−2,072 ±	16,596 ±	10,545 ±
		0,0015	0,091	0,006	0,03	0,026
	50	0,6688 ±	−31,522±	−2,064 ±	16,631 ±	10,53 ±
		0,0009	0,047	0,007	0,047	0,025
	75	0,6914 ±	−32,647±	−2,067 ±	16,585 ±	10,571 ±
		0,0004	0,019	0,003	0,038	0,032
	100	0,7101 ±	−33,563±	−2,074 ±	16,606 ±	10,56 ±
		0,0004	0,025	0,003	0,056	0,048

Tabelle A.21: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Octan** mit Modell 2 für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	0,1	0,7061 ±	−36,408±	−38,871±	0,001337±	44,84 ±
		0,0007	0,071	0,071	0,000114	5,87
	5	0,7127 ±	−36,823±	−38,5 ±	0,001413±	58,04 ±
		0,0015	0,14	0,142	0,000138	9,91
	10	0,7152 ±	−36,879±	−37,761±	0,001362±	55,79 ±
		0,0005	0,048	0,049	0,000214	12,0

25	0,7297 ±	-37,731±	-36,296±	0,001083±	49,22 ±	
	0,0009	0,084	0,089	7e - 05	4,35	
50	0,7473 ±	-38,681±	-33,517±	0,000862±	47,78 ±	
	0,0011	0,099	0,11	0,000114	11,9	
75	0,7631 ±	-39,506±	-30,758±	0,000724±	48,7 ±	
	0,0024	0,218	0,254	0,000107	10,43	
100	0,7751 ±	-40,04 ±	-27,781±	0,000547±	35,95 ±	
	0,0021	0,192	0,232	1,9e - 05	2,72	
323,15	0,1	0,6846 ±	-34,835±	-37,505±	0,001854±	57,0 ±
		0,0008	0,045	0,045	0,000101	4,26
5	0,6915 ±	-35,245±	-37,105±	0,001557±	48,41 ±	
	0,0011	0,096	0,097	0,000267	10,72	
10	0,6971 ±	-35,567±	-36,615±	0,001409±	45,73 ±	
	0,0011	0,076	0,078	2,6e - 05	1,45	
25	0,7107 ±	-36,289±	-34,957±	0,001204±	46,8 ±	
	0,0009	0,078	0,083	0,000104	6,84	
50	0,7308 ±	-37,371±	-32,242±	0,000955±	46,02 ±	
	0,0009	0,068	0,077	3,8e - 05	4,67	
75	0,7467 ±	-38,168±	-29,38 ±	0,000715±	38,22 ±	
	0,0015	0,138	0,162	2,9e - 05	0,67	
100	0,7619 ±	-38,966±	-26,659±	0,000661±	45,9 ± 3,2	
	0,0006	0,055	0,066	2,9e - 05		
348,15	0,1	0,6625 ±	-33,273±	-36,151±	0,002381±	57,58 ±
		0,0009	0,053	0,053	0,000135	2,65
5	0,6694 ±	-33,676±	-35,718±	0,00179 ±	44,25 ±	
	0,0007	0,036	0,037	4,7e - 05	2,52	
10	0,6766 ±	-34,075±	-35,281±	0,001779±	49,48 ±	
	0,0012	0,072	0,075	2,5e - 05	1,78	
25	0,685 ±	-34,522±	-34,383±	0,001614±	50,5 ±	
	0,0104	0,566	0,977	0,000195	1,12	

75	0,7134 ±	-36,02 ±	-30,908±	0,000986±	38,27 ±	
	0,0008	0,08	0,088	3,7e - 05	2,0	
100	0,7315 ±	-36,967±	-28,15 ±	0,000832±	40,2 ±	
	0,0005	0,041	0,048	5,4e - 05	5,44	
1125	0,7467 ±	-37,722±	-25,318±	0,000738±	42,25 ±	
	0,0013	0,11	0,137	4,8e - 05	5,27	
<hr/>						
373,15	0,1	0,6418 ±	-31,887±	-34,972±	0,002753±	54,85 ±
		0,0003	0,021	0,021	0,000131	1,75
5	0,6482 ±	-32,222±	-34,443±	0,002246±	45,97 ±	
	0,0008	0,029	0,03	3,6e - 05	1,96	
10	0,6573 ±	-32,735±	-34,099±	0,002191±	50,71 ±	
	0,0006	0,05	0,051	5,6e - 05	2,56	
25	0,6748 ±	-33,669±	-32,539±	0,001562±	42,09 ±	
	0,0006	0,044	0,048	0,000102	3,41	
50	0,6996 ±	-34,998±	-29,936±	0,001158±	42,14 ±	
	0,0013	0,106	0,121	7,3e - 05	3,24	
75	0,7173 ±	-35,867±	-27,024±	0,00095 ±	41,8 ±	
	0,0007	0,066	0,078	7,2e - 05	4,78	
100	0,7333 ±	-36,658±	-24,182±	0,000809±	42,84 ±	
	0,0016	0,128	0,161	7,5e - 05	5,15	
<hr/>						
423,15	1	0,6001 ±	-28,876±	-32,202±	0,004593±	54,66 ±
		0,0002	0,012	0,012	0,000386	5,34
5	0,6038 ±	-29,324±	-31,896±	0,003722±	50,12 ±	
	0,0008	0,036	0,037	0,00021	2,07	
10	0,6153 ±	-29,941±	-31,602±	0,002971±	46,8 ±	
	0,0009	0,052	0,055	5,1e - 05	0,47	
25	0,6396 ±	-31,228±	-30,28 ±	0,002241±	45,94 ±	
	0,0001	0,025	0,026	0,000167	3,89	
50	0,6689 ±	-32,766±	-27,745±	0,001292±	33,41 ±	
	0,0006	0,046	0,053	9,2e - 05	3,91	

75	0,6905 ±	-33,849±	-24,959±	0,001209±	44,07 ±
	0,0001	0,015	0,017	4,1e - 05	2,39
100	0,7089 ±	-34,781±	-22,186±	0,00088 ±	36,06 ±
	0,0001	0,014	0,017	8e - 06	1,04

A.9 n-Nonan

Tabelle A.22: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Nonan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T	p	ρ	$u_{\text{Inter-LJ}}$	$u_{\text{Intra-LJ}}$	u_{tors}	u_{bend}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]			
298,15	0,1	0,7203 ±	-39,604±	-2,584 ±	14,177 ±	8,668 ±
		0,0009	0,087	0,01	0,067	0,016
	5	0,7264 ±	-39,968±	-2,593 ±	14,187 ±	8,703 ±
		0,0006	0,043	0,007	0,077	0,014
	10	0,7303 ±	-40,199±	-2,589 ±	14,173 ±	8,696 ±
		0,0005	0,046	0,006	0,042	0,024
	25	0,742 ±	-40,897±	-2,581 ±	14,102 ±	8,722 ±
		0,0007	0,058	0,007	0,066	0,067
	50	0,7592 ±	-41,849±	-2,587 ±	14,138 ±	8,716 ±
		0,0005	0,081	0,017	0,136	0,041
	75	0,7729 ±	-42,56 ±	-2,591 ±	14,18 ±	8,72 ±
		0,0005	0,051	0,005	0,052	0,024
	100	0,7856 ±	-43,216±	-2,588 ±	14,156 ±	8,722 ±
		0,0005	0,034	0,006	0,056	0,028

323,15	0,1	0,7008 ±	-37,977±	-2,612 ±	15,405 ±	9,43 ±	
		0,0012	0,085	0,003	0,038	0,036	
	5	0,707 ±	-38,367±	-2,607 ±	15,341 ±	9,422 ±	
		0,0009	0,061	0,002	0,036	0,038	
	10	0,7114 ±	-38,607±	-2,606 ±	15,393 ±	9,437 ±	
		0,0011	0,086	0,006	0,021	0,042	
	25	0,7254 ±	-39,429±	-2,609 ±	15,404 ±	9,43 ±	
		0,0006	0,05	0,008	0,063	0,021	
	50	0,7439 ±	-40,481±	-2,615 ±	15,412 ±	9,426 ±	
		0,0007	0,07	0,011	0,079	0,033	
	75	0,7601 ±	-41,365±	-2,615 ±	15,38 ±	9,459 ±	
		0,0004	0,035	0,012	0,066	0,043	
	100	0,7731 ±	-42,014±	-2,616 ±	15,417 ±	9,471 ±	
		0,0004	0,05	0,009	0,058	0,034	
348,15	5	0,6808 ±	-36,389±	-2,613 ±	16,503 ±	10,141 ±	
		0,0008	0,056	0,003	0,058	0,017	
	10	0,6873 ±	-36,763±	-2,621 ±	16,573 ±	10,129 ±	
		0,0005	0,05	0,002	0,025	0,029	
	25	0,6922 ±	-37,048±	-2,62 ±	16,557 ±	10,15 ±	
		0,0005	0,044	0,006	0,059	0,031	
	50	0,7088 ±	-38,023±	-2,627 ±	16,601 ±	10,145 ±	
		0,0004	0,018	0,004	0,061	0,035	
	75	0,7297 ±	-39,221±	-2,626 ±	16,607 ±	10,144 ±	
		0,0002	0,027	0,007	0,073	0,031	
	100	0,7459 ±	-40,085±	-2,623 ±	16,542 ±	10,151 ±	
		0,0003	0,03	0,005	0,083	0,029	
373,15	0,1	0,6606 ±	-34,82 ±	-2,626 ±	17,693 ±	10,842 ±	
		0,0019	0,129	0,009	0,088	0,056	
	5	0,6666 ±	-35,155±	-2,623 ±	17,704 ±	10,831 ±	
		0,0008	0,053	0,006	0,04	0,034	

10	0,6737 ±	-35,584±	-2,621 ±	17,693 ±	10,878 ±
	0,0019	0,133	0,007	0,098	0,058
25	0,6921 ±	-36,665±	-2,627 ±	17,689 ±	10,842 ±
	0,0013	0,1	0,01	0,113	0,067
50	0,7146 ±	-37,925±	-2,63 ±	17,736 ±	10,884 ±
	0,0016	0,135	0,013	0,076	0,085
75	0,7328 ±	-38,922±	-2,632 ±	17,736 ±	10,887 ±
	0,0013	0,112	0,012	0,13	0,087
100	0,7482 ±	-39,734±	-2,62 ±	17,715 ±	10,924 ±
	0,0011	0,087	0,017	0,098	0,078
423,15	0,1	0,6141 ±	-31,439±	-2,61 ±	19,806 ±
		0,0018	0,131	0,007	0,054
5	0,6254 ±	-32,11 ±	-2,614 ±	19,811 ±	12,305 ±
	0,0016	0,1	0,009	0,041	0,034
10	0,6347 ±	-32,644±	-2,609 ±	19,926 ±	12,302 ±
	0,0015	0,088	0,003	0,067	0,038
25	0,6577 ±	-33,956±	-2,616 ±	19,857 ±	12,279 ±
	0,0006	0,037	0,005	0,028	0,059
50	0,685 ±	-35,499±	-2,62 ±	19,819 ±	12,303 ±
	0,0014	0,114	0,01	0,054	0,049
75	0,707 ±	-36,717±	-2,615 ±	19,846 ±	12,318 ±
	0,0004	0,032	0,005	0,058	0,035
100	0,7249 ±	-37,688±	-2,62 ±	19,819 ±	12,33 ±
	0,0007	0,052	0,004	0,071	0,079

Tabelle A.23: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	0,1	0,7338 ±	-42,336±	-44,797±	0,001259±	56,99 ±
		0,0009	0,093	0,093	8,6e - 05	7,62
	5	0,7382 ±	-42,57 ±	-44,18 ±	0,00106 ±	45,99 ±
		0,0023	0,221	0,224	3,9e - 05	1,57
	10	0,746 ±	-43,198±	-43,958±	0,001177±	69,19 ±
		0,0015	0,168	0,172	0,000167	18,48
	25	0,7569 ±	-43,826±	-42,069±	0,000807±	42,44 ±
		0,003	0,311	0,328	5,2e - 05	3,76
	50	0,7699 ±	-44,435±	-38,584±	0,000717±	47,89 ±
		0,0013	0,126	0,14	6,2e - 05	10,29
	75	0,7833 ±	-45,118±	-35,317±	0,000772±	72,8 ±
		0,0023	0,212	0,248	0,000119	19,52
100	0,7937 ±	-45,582±	-31,901±	0,000506±	38,65 ±	
	0,0034	0,404	0,473	1,2e - 05	1,74	
323,15	0,1	0,7122 ±	-40,495±	-43,164±	0,00169 ±	74,44 ±
		0,0018	0,162	0,162	8,1e - 05	9,47
	5	0,7168 ±	-40,767±	-42,559±	0,0013 ±	50,28 ±
		0,0026	0,271	0,274	4,2e - 05	3,7
	10	0,7202 ±	-40,901±	-41,807±	0,001368±	59,83 ±
		0,0004	0,056	0,057	0,000157	10,81
	25	0,738 ±	-42,192±	-40,534±	0,000984±	45,49 ±
		0,001	0,087	0,092	6e - 05	3,83
	50	0,7554 ±	-43,169±	-37,366±	0,000892±	53,8 ±
		0,0022	0,232	0,257	0,000171	17,66

	75	0,7712 ±	-44,075±	-34,288±	0,000754±	56,69 ±
		0,0017	0,179	0,206	0,000118	14,35
	100	0,7813 ±	-44,454±	-30,724±	0,000703±	63,92 ±
		0,0008	0,078	0,095	0,000162	27,37
373,15	0,1	0,6658 ±	-36,778±	-39,861±	0,002158±	52,41 ±
		0,0029	0,227	0,227	0,000255	5,31
	5	0,6734 ±	-37,231±	-39,382±	0,00194 ±	49,03 ±
		0,0015	0,126	0,128	4,9e - 05	2,77
	10	0,6794 ±	-37,58 ±	-38,794±	0,001951±	57,86 ±
		0,001	0,086	0,089	7,4e - 05	2,56
	25	0,6976 ±	-38,714±	-37,22 ±	0,001436±	48,23 ±
		0,0017	0,154	0,165	0,00014	5,15
	50	0,7203 ±	-40,079±	-34,278±	0,001015±	42,46 ±
		0,0015	0,146	0,165	4,7e - 05	3,62
	75	0,7404 ±	-41,298±	-31,408±	0,000872±	48,35 ±
		0,0026	0,258	0,305	7,3e - 05	7,13
	100	0,7585 ±	-42,452±	-28,644±	0,000677±	41,54 ±
		0,0012	0,117	0,144	2,2e - 05	3,76
423,15	5	0,6292 ±	-33,909±	-36,408±	0,003258±	60,94 ±
		0,0011	0,082	0,084	6,8e - 05	0,94
	10	0,6399 ±	-34,568±	-36,081±	0,002666±	53,33 ±
		0,0003	0,037	0,037	0,000247	5,24
	25	0,662 ±	-35,925±	-34,599±	0,002048±	52,73 ±
		0,0011	0,094	0,102	0,000209	5,52
	50	0,6896 ±	-37,536±	-31,754±	0,001377±	47,33 ±
		0,0011	0,105	0,119	5,1e - 05	2,55
	75	0,7107 ±	-38,744±	-28,726±	0,001086±	47,69 ±
		0,0011	0,103	0,122	0,000146	11,17
	100	0,7299 ±	-39,889±	-25,834±	0,00087 ±	44,85 ±
		0,0007	0,088	0,104	7,5e - 05	7,08

Tabelle A.24: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Modell **3** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,7366 ±	-37,6 ±	-39,208±	0,001185±	48,51 ±
		0,0009	0,064	0,065	3,3e - 05	1,9
	50	0,7721 ±	-39,609±	-33,782±	0,000734±	42,62 ±
		0,0003	0,019	0,022	3,7e - 05	4,21
	100	0,7988 ±	-40,975±	-27,397±	0,000618±	52,41 ±
		0,0001	0,015	0,017	8,1e - 05	11,79
323,15	5	0,7169 ±	-36,097±	-37,889±	0,001561±	54,62 ±
		0,0007	0,047	0,048	8,7e - 05	2,35
	50	0,7552 ±	-38,249±	-32,443±	0,000945±	50,03 ±
		0,0002	0,016	0,018	6,6e - 05	4,51
	100	0,7843 ±	-39,757±	-26,091±	0,00061 ±	42,29 ±
		0,0008	0,065	0,082	2,3e - 05	3,23
373,15	5	0,6758 ±	-33,138±	-35,291±	0,002123±	48,15 ±
		0,001	0,07	0,071	0,000141	3,02
	50	0,7244 ±	-35,848±	-30,097±	0,001096±	42,26 ±
		0,0003	0,018	0,021	0,000127	7,24
	100	0,7589 ±	-37,66 ±	-23,86 ±	0,000736±	42,51 ±
		0,0007	0,062	0,078	9e - 06	1,36

Tabelle A.25: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Modell 4 für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,7238 ±	-40,688±	-42,281±	0,001206±	52,27 ±
		0,0017	0,147	0,149	8,3e - 05	6,53
	50	0,7575 ±	-42,671±	-36,684±	0,000758±	46,5 ±
		0,0017	0,155	0,174	4,6e - 05	5,12
	100	0,7802 ±	-43,65 ±	-29,691±	0,000551±	42,85 ±
		0,001	0,114	0,136	2,4e - 05	4,55
323,15	5	0,7031 ±	-38,931±	-40,705±	0,001357±	48,45 ±
		0,0011	0,117	0,119	6,2e - 05	6,27

Tabelle A.26: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Mischung 4 für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,7329 ±	-40,708±	-42,312±	0,001114±	48,15 ±
		0,0003	0,039	0,039	0,000112	9,06
	50	0,764 ±	-42,434±	-36,519±	0,000754±	48,81 ±
		0,001	0,085	0,096	6,7e - 05	8,98
	100	0,7919 ±	-43,934±	-30,216±	0,000485±	35,63 ±
		0,0012	0,127	0,152	1,1e - 05	2,51

Tabelle A.27: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Mischung **5** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,7293 ±	-40,468±	-42,068±	0,001202±	50,97 ±
		0,0008	0,078	0,079	0,000162	9,16
	50	0,7635 ±	-42,496±	-36,575±	0,000751±	43,75 ±
		0,001	0,128	0,139	4,2e - 05	5,36
	100	0,7884 ±	-43,738±	-29,949±	0,000493±	35,58 ±
		0,0008	0,081	0,098	4,3e - 05	6,15

Tabelle A.28: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Mischung **6** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,7241 ±	-39,891±	-41,484±	0,001325±	57,07 ±
		0,0005	0,046	0,047	0,00011	6,49
	50	0,7579 ±	-41,842±	-35,859±	0,00072 ±	39,75 ±
		0,0008	0,075	0,084	3e - 05	1,98
	100	0,7846 ±	-43,251±	-29,382±	0,000513±	36,09 ±
		0,001	0,109	0,13	1,5e - 05	0,75
323,15	5	0,7049 ±	-38,27 ±	-40,047±	0,001455±	49,81 ±
		0,0002	0,021	0,021	3,1e - 05	3,79
	50	0,7417 ±	-40,382±	-34,422±	0,00089 ±	47,12 ±
		0,0001	0,005	0,006	4,9e - 05	5,66

100	0,7719 ±	-42,025±	-28,095±	0,000587±	38,69 ±
	0,0005	0,045	0,056	8e - 06	1,88

Tabelle A.29: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Mischung **7** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,723 ±	-39,793±	-41,385±	0,001026±	39,35 ±
		0,0024	0,167	0,17	3,6e - 05	2,93
	50	0,7573 ±	-41,737±	-35,748±	0,000704±	39,15 ±
		0,001	0,088	0,099	1,9e - 05	1,63
	100	0,7809 ±	-42,842±	-28,896±	0,000507±	33,78 ±
		0,0014	0,112	0,14	7,4e - 05	6,37
323,15	5	0,7042 ±	-38,086±	-39,862±	0,00126 ±	41,88 ±
		0,0033	0,242	0,246	0,000114	6,73
	10	0,7414 ±	-40,225±	-34,262±	0,000854±	42,24 ±
		0,0005	0,043	0,048	4,2e - 05	2,23
	25	0,7684 ±	-41,665±	-27,66 ±	0,000535±	34,07 ±
		0,0013	0,126	0,155	6,1e - 05	8,68

Tabelle A.30: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Nonan** mit Mischung **8** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T	p	ρ	U^{res}	H^{res}	κ_T	C_p^{res}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[MPa ⁻¹]	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,7231 ±	-39,701±	-41,293±	0,00115 ±	44,82 ±
		0,0017	0,143	0,145	0,000141	7,06
	10	0,7556 ±	-41,599±	-35,59 ±	0,000737±	42,51 ±
		0,0017	0,138	0,156	6,6e - 05	6,48
	25	0,7823 ±	-42,916±	-28,999±	0,000467±	30,2 ±
		0,0025	0,185	0,237	4,6e - 05	5,58

A.10 n-Dodecan

Tabelle A.31: Ergebnisse der Towhee-Simulationen für **n-Dodecan** mit Modell **1** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , intermolekulare LJ-Energie $u_{\text{Inter-LJ}}$, intramolekulare LJ-Energie $u_{\text{Intra-LJ}}$, Torsionsenergie u_{tors} und Bindungswinkelenergie u_{bend} .

T	p	ρ	$u_{\text{Inter-LJ}}$	$u_{\text{Intra-LJ}}$	u_{tors}	u_{bend}
[K]	[MPa]	[g cm ⁻³]	[kJ mol ⁻¹]			
298,15	0,1	0,7546 ±	-52,921±	-4,177 ±	20,932 ±	12,438 ±
		0,0008	0,114	0,01	0,183	0,037
	5	0,7581 ±	-53,203±	-4,181 ±	20,9 ±	12,438 ±
		0,0024	0,253	0,01	0,089	0,076
	10	0,7643 ±	-53,768±	-4,148 ±	20,86 ±	12,399 ±
		0,0026	0,286	0,025	0,231	0,075
	25	0,7718 ±	-54,126±	-4,203 ±	21,033 ±	12,43 ±
		0,0011	0,126	0,025	0,079	0,046
	50	0,788 ±	-55,334±	-4,182 ±	20,899 ±	12,416 ±
		0,0012	0,137	0,009	0,06	0,093

75	0,8026 ±	-56,438±	-4,206 ±	21,031 ±	12,449 ±
	0,0007	0,082	0,013	0,139	0,082
100	0,8141 ±	-57,149±	-4,179 ±	20,818 ±	12,503 ±
	0,0014	0,147	0,023	0,108	0,077
373,15	0,6981 ±	-46,818±	-4,302 ±	26,394 ±	15,504 ±
0,1	0,001	0,097	0,005	0,04	0,043
5	0,7052 ±	-47,393±	-4,3 ±	26,336 ±	15,505 ±
	0,0014	0,154	0,02	0,144	0,056
10	0,7105 ±	-47,779±	-4,298 ±	26,324 ±	15,503 ±
	0,0006	0,04	0,013	0,047	0,079
25	0,7257 ±	-48,883±	-4,291 ±	26,364 ±	15,528 ±
	0,0011	0,073	0,018	0,104	0,107
50	0,7466 ±	-50,455±	-4,307 ±	26,428 ±	15,559 ±
	0,0005	0,058	0,019	0,04	0,071
75	0,7628 ±	-51,582±	-4,293 ±	26,369 ±	15,549 ±
	0,0007	0,068	0,014	0,072	0,071
100	0,7769 ±	-52,492±	-4,306 ±	26,378 ±	15,577 ±
	0,001	0,121	0,025	0,096	0,084
0,1	0,6593 ±	-43,005±	-4,305 ±	29,621 ±	17,542 ±
	0,0016	0,13	0,011	0,1	0,028
5	0,6676 ±	-43,619±	-4,298 ±	29,547 ±	17,564 ±
	0,0012	0,097	0,012	0,042	0,027
10	0,6758 ±	-44,236±	-4,3 ±	29,518 ±	17,55 ±
	0,0024	0,214	0,012	0,101	0,04
25	0,6941 ±	-45,603±	-4,295 ±	29,558 ±	17,549 ±
	0,0014	0,132	0,015	0,064	0,049
50	0,6701 ±	-45,723±	-4,298 ±	29,608 ±	17,577 ±
	0,0993	3,513	0,015	0,05	0,082
75	0,7383 ±	-48,767±	-4,301 ±	29,616 ±	17,628 ±
	0,0008	0,098	0,016	0,1	0,058

100	0,7541 ±	-49,829±	-4,307 ±	29,587 ±	17,564 ±
	0,0011	0,112	0,006	0,126	0,164

Tabelle A.32: Ergebnisse der mc++-Simulationen für **n-Dodecan** mit Modell **2** für verschiedene Temperaturen T bei unterschiedlichen Drücken p : Dichte ρ , residuelle Energie U^{res} , residuelle Enthalpie H^{res} , isotherme Kompressibilität κ_T und isobare residuelle Wärmekapazität C_p^{res} .

T [K]	p [MPa]	ρ [g cm ⁻³]	U^{res} [kJ mol ⁻¹]	H^{res} [kJ mol ⁻¹]	κ_T [MPa ⁻¹]	C_p^{res} [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
298,15	5	0,7775 ±	-58,11 ±	-59,494±	0,001067±	98,74 ±
		0,0045	0,653	0,659	0,000248	34,0
	50	0,7852 ±	-57,231±	-48,863±	0,000531±	32,86 ±
		0,0009	0,061	0,073	1,6e - 05	2,25
	100	0,7882 ±	-56,728±	-41,629±	0,000635±	51,02 ±
		0,014	0,871	4,455	0,000151	5,81
323,15	5	0,774 ±	-58,026±	-59,613±	0,000801±	44,88 ±
		0,0011	0,111	0,113	3,8e - 05	8,52
	50	0,7875 ±	-57,863±	-49,735±	0,0008 ±	74,91 ±
		0,0018	0,25	0,274	0,000303	54,44
	100	0,8 ±	-57,763±	-39,158±	0,000529±	52,34 ±
		0,0018	0,276	0,321	5,7e - 05	11,69
373,15	5	0,7447 ±	-54,971±	-56,93 ±	0,001454±	85,19 ±
		0,0068	0,95	0,96	0,000316	27,09
	50	0,7676 ±	-55,899±	-47,906±	0,001199±	101,02 ±
		0,0015	0,159	0,18	0,000253	24,36
	100	0,7844 ±	-56,1 ±	-37,487±	0,000684±	66,59 ±
		0,002	0,219	0,274	0,000122	20,23
423,15	5	0,7223 ±	-53,03 ±	-55,369±	0,001662±	68,8 ±
		0,0046	0,694	0,702	0,000262	13,57

50	0,7558 ±	-54,802±	-47,05 ±	0,00124 ±	81,33 ±
	0,0046	0,536	0,605	0,000444	44,03
100	0,78 ±	-55,976±	-37,654±	0,00071 ±	56,11 ±
	0,0009	0,17	0,193	0,000106	18,56

Anhang B

Konstanten

Wechselwirkungszentrum	Molare Masse [g/mol]
CH3	15,0347
CH2	14,0268
CH	13,0189
C	12,011

Tabelle B.1: Molare Massen der verwendeten Wechselwirkungszentren. Sie wurden dem Towhee-Paket entnommen [87].

Symbolverzeichnis

Abkürzungen

NpT isobar-isothermes Ensemble

NVT kanonisches Ensemble

bend Bindungswinkelschwingung

CBMC Configurational-Bias Monte-Carlo

cut Cutoff

ext extern

int intern

inter intermolekular

intra intramolekular

LJ Lennard-Jones

lrc long range correction

MC Monte-Carlo

MD Molekulardynamik

pot potentielle

res residuell

tors Bindungstorsion

skalare Größen

κ_T isotherme Kompressibilität

μ chemisches Potential

ϕ Diederwinkel

ρ Dichte

$\rho(\mathbf{a})$ Wahrscheinlichkeitsdichte eines Zustandes \mathbf{a}

$\rho(\mathbf{n})$ Wahrscheinlichkeitsdichte eines Zustandes \mathbf{n}

θ Bindungswinkel

ξ Zufallszahl

C_p isobare Wärmekapazität

H Enthalpie

k_B Boltzmann-Konstante

N Anzahl der Teilchen

p Druck

R allgemeine Gaskonstante

T Temperatur

U innere Energie

u Teilbeitrag der inneren Energie

V	Volumen
V_m	molares Volumen
W	Rosenbluth-Faktor einer Kette
w	Rosenbluth-Faktor eines CBMC-Schritts
\mathbf{R}	Konfiguration
\mathbf{r}	Ortskoordinaten
V_{trans}	Anteil an Diederwinkeln in der trans-Konformation

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ulrich K. Deiters danke ich für das sehr interessante Forschungsthema, die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Gespräche. Für den großzügig gewährten Forschungsfreiraum und Ihre Unterstützung bin ich Ihnen sehr dankbar. Ich habe hier sehr viel lernen dürfen! Ausdrücklich möchte ich mich auch für die Bereitstellung des ausgezeichneten Computerpools und dessen hervorragende Betreuung bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Thomas Kraska danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Axel G. Griesbeck danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Ronald Alle danke ich für die Übernahme des Beisitzes.

Allen Mitgliedern und Gästen der Arbeitskreise Deiters und Kraska danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich

Frau Dr. Simin Yazdi Nezhad, Herrn Dipl.-Chem. Stephan Braun und Herrn M.Sc. Eder Leonel Granados Bazan für die sehr nette Gesellschaft und Unterstützung.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Ulrich K. Deiters betreut worden.

Köln, den 21.02.2019

Mark Dörrstein

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Mark Dörrstein

Geburtsdaten: 24. Januar 1983 in Köln

Staatsbürgerschaft: Deutsch

Familienstand: ledig

Ausbildung

02/2013 – 05/2019: Promotion, Universität zu Köln, Lehrstuhl für Thermodynamik und Statistische Thermodynamik (Prof. Dr. Ulrich K. Deiters)
Titel: Monte-Carlo-Simulationen von Alkanen unter Verwendung des TraPPE-Kraftfelds und Untersuchung des Einflusses von Konformationen auf die thermodynamischen Eigenschaften.

10/2003 – 11/2012: Chemiestudium, Universität zu Köln, Institut f. Phys. Chemie (Prof. Dr. U.K. Deiters), *Diplom*. Titel: Verbesserung von Paarpotentialen aromatischer Verbindungen für Computersimulationen.

1993 – 2002: Gymnasium, Kaiserin-Augusta-Schule in Köln, *Abitur*.

Lehre und Wissenschaft

04/2013 – 10/2018: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Universität zu Köln, Institut für Physikalische Chemie

Zivildienst

07/2002 – 04/2003: Altenpflegehelfer im Seniorenzentrum Severinswall
Köln