

Oliver Konrad und Timm Lankau

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King Platz 6, 20146 Hamburg

Einleitung

Unser Fernziel ist es, die Thermodynamik und Kinetik von Methanhydraten mit der Molekulardynamik zu untersuchen. Voraussetzung dafür ist die Fähigkeit des simulierten Modells, bekannte thermodynamische und kinetische Größen erfolgreich zu reproduzieren. Um abschätzen zu können, ob das OPLS-UA Kraftfeld oder unser eigenes Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial in Kombination mit einem der Wassermodelle SPC, SPC/E, MSPC/E oder TIP3P für diesen Zweck besser geeignet ist, wurde die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Methan in Wasser durch Simulationen mit dem Programmpaket GROMACS bestimmt und mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur[1-3] verglichen.

Das klassische Kraftfeld OPLS-UA von Jorgensen *et. al* wird für das *Molecular Modelling* von Biomolekülen eingesetzt, wenn die zur Verfügung stehende Rechenleistung nicht ausreicht, um jedes Atom einzeln beschreiben zu können. Die Potenzialformen dieses Kraftfeldes erlauben die Kombination mit den am häufigsten eingesetzten Wassermodellen, so dass auch die Eigenschaften wässriger Systeme untersucht werden können. Die nicht-bindenden Lennard-Jones Wechselwirkungen zwischen den Atomen des OPLS-UA Kraftfeldes und der Wassermodelle werden dabei meistens mit den Lorentz-Berthelot Mischungsregeln berechnet.

Potenzialentwicklung

Das neue Wechselwirkungspotenzial zwischen Wasser und Methan besteht ausschließlich aus einem 12,6 Lennard-Jones Term zwischen einer das Methanmolekül repräsentierenden Lennard-Jones Sphäre und dem Sauerstoffatom des Wassermodells. Die Wechselwirkungsparameter wurden durch die Anpassung von Simulationsergebnissen an experimentelle Werte erhalten. Als Vergleichsgröße wurde die Henry-Konstante von Methan in Wasser über einen Temperaturbereich von 270 bis 450 K ausgewählt.

Bei Simulationen mit über 200 durch einen downhill-Simplex Algorithmus ausgewählten, verschiedenen Parametersätzen zur Bestimmung der Henry-Konstanten bei 277 K und 1 Bar Druck zeigte sich, dass die statistischen Schwankungen der Ergebnisse zu groß sind, um es dem Simplex Algorithmus zu ermöglichen, das globale Minimum der Differenz von experimenteller und simulierter Henry-Konstante zu finden. Für diese Simulationen wurde abweichend von den späteren ein kleineres System mit 128 Wassermolekülen und einem Methanmolekül verwendet, weil Testsimulationen zeigten, dass sich die Ergebnisse bei dem Übergang zu größeren Systemen mit 216 oder 820 Wassermolekülen nicht wesentlich ändern.

Die drei besten Parametersätze wurden für weitere Simulationen mit einem größeren System (216 Wassermoleküle, 1 Methanmolekül) über einen Temperaturbereich von 250 bis 450 K ausgewählt. Aus dem besten Wechselwirkungspotenzial wurden durch empirische Veränderung von σ und ϵ noch fünf weitere Wechselwirkungspotenziale erhalten, wobei eine dieser sechs Varianten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigt.

Bei dem Übergang zu einer Systemgröße von 820 Wassermolekülen nehmen die Werte für die Henry-Konstanten leicht ab, die Lage des Maximums verändert sich dabei jedoch nicht.

Simulation

Die Simulationen zur Bestimmung der Henry-Konstanten wurden in einem kubischen System (216 Wassermoleküle, ein Methanmolekül) bei einem Bar Druck im NpT-Ensemble mit einer Schrittweite von 1 fs durchgeführt. Druck und Energie des Systems wurden um den durch die Anwendung des Cut-off (0.9 nm) auf die Lennard-Jones Wechselwirkungen verursachten Fehlers korrigiert. Der Druck wurde nach Parrinello-Rahman und die Temperatur nach Nosé-Hoover konstant gehalten. Die elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite wurden durch die Verwendung eines *Reaction-Fields* ($\epsilon_r = 78.5$) berücksichtigt.

Die chemischen Potentiale $\Delta\mu_{\text{Methan}}$ wurden mit der *Thermodynamic Integration* unter Verwendung von *soft-core* Potenzialen aus jeweils 21 Simulationen bestimmt. Die Werte für λ wurden dabei gleichmäßig auf das Intervall von 0 bis 1 verteilt.

Mischungsregeln

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i^3 + \sigma_j^3}{\sigma_i^2 + \sigma_j^2} \quad \epsilon_{ij} = \frac{4 \epsilon_i \epsilon_j}{(\sqrt{\epsilon_i} + \sqrt{\epsilon_j})^2} \quad (3)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad \epsilon_{ij} = 2 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \left(\frac{\sigma_i^3 \sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6} \right) \quad (4)$$

Auswertung

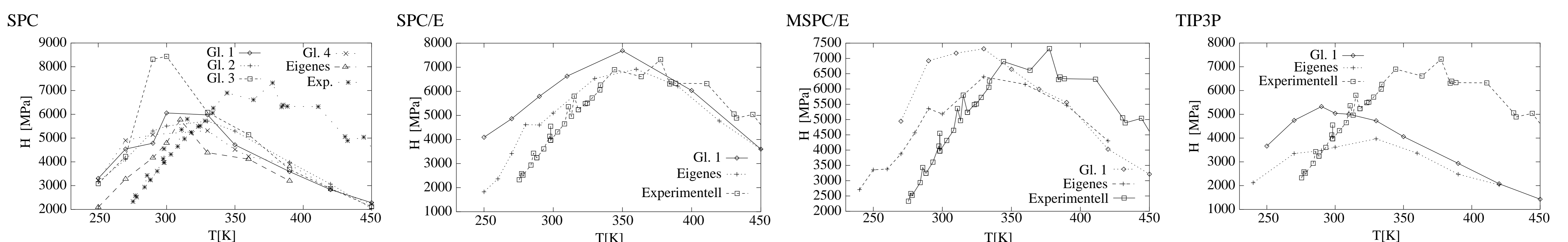
Die Löslichkeit eines Gases in einer ideal verdünnten Lösung kann nach dem Henry'schen Gesetz aus dem Molbruch x_{Methan} und der Fugazität f_{Methan} des Gases bestimmt werden.

$$H_{\text{Methan}} = \lim_{x_{\text{Methan}} \rightarrow 0} \left(\frac{f_{\text{Methan}}}{x_{\text{Methan}}} \right)$$

Aus der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_{\text{Methan}}$ von Methan im Vakuum und in Lösung bei ansonsten identischen Bedingungen kann bei Kenntnis der molaren Dichte des reinen Lösungsmittels die Henry-Konstante H_{Methan} berechnet werden.

$$H_{\text{Methan}} = \lim_{x_{\text{Methan}} \rightarrow 0} \left(\frac{RT \rho_{\text{Wasser}}}{M_{\text{Wasser}}} \right) \exp(\Delta\mu_{\text{Methan}}/RT)$$

Ergebnisse



In den Diagrammen sind jeweils die Ergebnisse für die Henry-Konstanten bei der Verwendung des selben Wassermodells und unterschiedlicher Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale im Vergleich mit dem Experiment aufgetragen. Besonders auffällig ist, dass bei jedem der dargestellten Wassermodelle die Temperatur des Maximums der Henry-Konstanten vom verwendeten Methan-Wasser Potenzial nahezu unabhängig ist. Die Temperatur, bei der die Henry-Konstante ihr Maximums erreicht, wird fast ausschließlich durch die Wahl des Wassermodells festgelegt. Bei dem SPC/E Wassermodell ist die Übereinstimmung der Maxima von experimentellen und simulierten Werten sehr gut. Bei den übrigen Modellen liegen die aus den Simulationen berechneten Maxima bei zu niedrigen Temperaturen.

Die Auswahl der Mischungsregel, mit der die Parameter des Methan-Wasser Potentials berechnet werden, beeinflusst zwar nicht die Temperatur, bei der die Henry-Konstante ihr Maximum erreicht, aber die genauen Werte bei den jeweiligen Temperaturen werden maßgeblich verändert. In dem Diagramm des Wassermodells SPC/E ist gut zu erkennen, dass die am häufigsten eingesetzte Lorentz-Berthelot Mischungsregel im Vergleich mit experimentellen Werten schlechter geeignet ist, als das eigene Wechselwirkungspotenzial.

Unser neues Potenzial versagt, wie auch die verwendeten Mischungsregeln, wenn ein anderes Wassermodell als SPC/E verwendet wird. Daraus läßt sich schließen, dass die wesentlichen Eigenschaften des Systems durch die Wassermoleküle in der Solvationshülle bestimmt werden. Die Wahl des richtigen Wassermodells ist daher für dieses System wesentlich wichtiger, als die Verwendung einer bestimmten Mischungsregel.

Danksagung

Die Autoren danken Prof. K. Nagorny (Hamburg) und der Eduard-Job-Stiftung für ihre finanzielle Unterstützung.

Literatur

- Rettich, T. R.; Handa, Y. P.; Battino, R.; Wilhelm, E. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85(22), 3230–3237.
 Cramer, S. D.; Truhlar, D. G. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, 23(3), 533–545.
 Crovetto, R.; Fernández-Prini, R.; Japas, M. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76(2), 1077–1086.