

**Entwicklung von Potentialparametern
der intermolekularen Wechselwirkung
in Wasser zur Berechnung
thermodynamischer und struktureller
Eigenschaften
reinen flüssigen Wassers und
wässriger Lösungen**

**Integralgleichungsmethoden und deren
Kopplung mit quantenchemischen Verfahren**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät IV -
Chemie und Pharmazie
der
Universität Regensburg

vorgelegt von
Andrea Straßer
aus Straubing

Regensburg 2003

Promotionsgesuch eingereicht am: 13. Februar 2003

Tag des Kolloquiums: 20. März 2003

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. G. Schmeer
Prof. Dr. H. Krienke

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. A. Buschauer
Prof. Dr. G. Schmeer
Prof. Dr. H. Krienke
Prof. Dr. N. Korber

Meinem Lehrer Joe

*Wer kämpft kann verlieren.
Wer nicht kämpft hat schon verloren.*

aus China

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Januar 2000 bis Februar 2003 am Lehrstuhl für Chemie VI - Physikalische Chemie - der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie - der Universität Regensburg.

An dieser Stelle möchte ich meinen beiden Doktoren **Herrn Prof. Dr. G. Schmeer** und **Herrn Prof. Dr. H. Krienke** sehr herzlich für die Erteilung dieses interessanten Themas, ihre wissenschaftliche Betreuung, ihre stete Diskussionsbereitschaft trotz der vielen terminlichen Engpässe und die überaus gute Zusammenarbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Wegweiser zur Physikalischen Chemie, Dr. H.-J. Wittmann für sein Interesse an der Arbeit, für die vielen fachlichen Diskussionen und Anregungen, für so manche Aufmunterung in den Tiefen der Energiehyperfläche. Ohne seine fundierte und breitgefächerte Lehre im Rahmen seiner das gesamte Chemie-Studium begleitenden EDV-Kurse wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Nicht zu vergessen sind die vielen kleinen und großen Späße während unserer langjährigen Zusammenarbeit.

Bei Herrn P. Fuchs aus der Elektronikwerkstatt Chemie/Pharmazie bedanke ich mich sehr herzlich für die stete, unbürokratische und kompetente Hilfe bei Hardwareproblemen der Rechner.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dr. R. Neueder und G. Berger für ihre humorvolle Kollegialität und ihre Hilfestellung bei so manchen kleineren Problemen.

Danken möchte ich meinen Arbeitskreiskollegen G. Ahn-Ercan und T. Starke für zahlreiche fachliche Diskussionen in den Arbeitskreisseminaren und die gute Zusammenarbeit.

Bei allen weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls, insbesondere C. Blattner und J. Duschl bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und so manche Unterstützung.

Nicht zuletzt gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Die Berechnung von Moleküleigenschaften mit der Quantenmechanik	3
I.1 Die Schrödinger-Gleichung	3
I.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	4
I.1.2 Die Hartree-Fock-Gleichungen	5
I.1.3 Die Roothaan-Hall-Gleichungen	7
I.1.4 Gegenüberstellung von ab-initio und semiempirischen Verfahren	9
I.1.5 Die Kern-Schrödinger-Gleichung	10
I.2 Die Energiehyperfläche	11
I.2.1 Die Berechnung der Energiehyperfläche	11
I.2.2 Ausgezeichnete Punkte auf der Energiehyperfläche und deren chemische Interpretation	11
I.2.3 Das Auffinden von Minima und Übergangszuständen auf der Energiehyperfläche	14
II Die Statistische Thermodynamik idealer Gase	17
II.1 Die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften aus der Zustandssumme	17
II.2 Die Berechnung der Zustandssumme	18
II.2.1 Die Energieeigenwerte der elektronischen Schrödinger-Gleichung	18
II.2.2 Die Energieeigenwerte der nuklearen Schrödinger-Gleichung	18
II.2.2.1 Die translatorische Zustandssumme	19
II.2.2.2 Die rotatorische Zustandssumme	19
II.2.2.3 Die vibratorische Zustandssumme	20
III Die Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichung	21
III.1 Theoretische Grundlagen	22
III.1.1 Die SSOZ-Gleichung und ihre Abschlussrelation	22
III.1.1.1 Reine Komponenten	22
III.1.1.2 Mischungen und unendlich verdünnte Lösungen	24
III.1.2 Potentialansätze im SSOZ-Formalismus	25
III.1.3 Die Berechnung thermodynamischer Größen basierend auf der SSOZ- Integralgleichungstheorie	29
III.1.3.1 Thermodynamische Größen von Reinstoffen	29
III.1.3.2 Thermodynamische Größen in unendlicher Verdünnung	32
III.2 Das direkte Iterationsverfahren zur Lösung der SSOZ-Gleichung	34
III.2.1 Eine Einführung in den Algorithmus der direkten Iteration	34

III.2.2	Das einfache direkte Iterationsverfahren	36
III.2.2.1	Lösung der SSOZ-Gleichung für reine Komponenten	36
III.2.2.2	Lösung der SSOZ-Gleichung für die unendliche Verdünnung . .	40
III.2.3	Einfluss der Iterationsparameter auf das Ergebnis der Iteration	42
III.2.3.1	Iterationsparameter	42
III.2.3.2	Dämpfungsparameter β	42
III.2.3.3	Iterationszyklen I und Abbruchkriterium ε_{limit}	43
III.2.3.4	Punkte N und Schrittweite Δr im Ortsraum	44
III.3	Entwicklung konvergenzstabilisierender und konvergenzbeschleunigender Lösungsverfahren auf der Basis der direkten Iteration	46
III.3.1	Probleme des einfachen direkten Iterationsverfahrens	46
III.3.2	Modifikation des Abbruchkriteriums der Iteration	48
III.3.3	Das Least-square-Extrapolationsverfahren	49
III.3.4	Das β -Variationsverfahren	59
III.3.5	Das β -Extrapolationsverfahren	63
III.4	Die Berechnung von Flüssigkeitseigenschaften mit Wechselwirkungsparametern aus der Literatur	69
III.4.1	Wahl der Iterationsparameter und des Iterationsverfahrens	69
III.4.2	Wasser	70
III.4.3	Kohlenwasserstoffe	71
III.4.4	Alkylether	72
III.4.5	Alkohole, Amide, Carbonsäuren	73
III.4.6	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	73
III.5	Entwicklung eines Potentialparametersatzes für reines Wasser	73
III.5.1	Spezifikation von Geometrie und Partialladungen für das Wasser-Modell .	74
III.5.2	Spezifikation des Potentialmodells	75
III.5.3	Anpassung der Potentialparameter an ausgewählte experimentelle Größen .	76
III.5.3.1	Grundüberlegungen	76
III.5.3.2	Wahl der Verfahren zur Parameterbestimmung	77
III.5.3.3	Experimentell gegebene Stützpunkte	80
III.5.3.4	Iterationsalgorithmus und Iterationsparameter	80
III.5.4	Ergebnis der Parameteranpassung	81
III.5.4.1	Ergebnis des Monte-Carlo-Verfahrens zur Parameterabschätzung	81
III.5.4.2	Ergebnis der Methode des steilsten Abstiegs	82
III.5.4.3	Ergebnis des Gitterscan-Verfahrens	82
III.5.4.4	Rechenzeitaufwand	85
III.5.5	Untersuchung ausgewählter Parametersätze bezüglich thermodynamischer und struktureller Eigenschaften	86
III.5.5.1	Theoretische Grundlagen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften	86
III.5.5.2	Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser . .	91
III.5.5.3	Berechnung von Paarverteilungsfunktionen	111
III.6	Berechnung thermodynamischer Eigenschaften wässriger Alkalihalogenidlösungen in unendlicher Verdünnung unter Verwendung von Potentialparametern aus der Literatur	114
III.6.1	Wahl der Iterationsparameter und des Iterationsverfahrens	114
III.6.2	Thermodynamische und strukturelle Eigenschaften für Ionen	115

III.6.3	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	115
III.7	Entwicklung eines Parametersatzes für wässrige Alkalihalogenidlösungen in unendlicher Verdünnung	116
III.7.1	Spezifikation des Wasser-Modells	116
III.7.2	Spezifikation des Potentialmodells	116
III.7.3	Anmerkungen zur Berechnung der Solvatationsentropie	117
III.7.3.1	Numerische Berechnung der Solvatationsentropie	117
III.7.3.2	Fehlerabschätzung der Solvatationsentropie	117
III.7.4	Anpassung der Potentialparameter an ausgewählte thermodynamische Größen	119
III.7.4.1	Grundüberlegungen	119
III.7.4.2	Wahl der Verfahren zur Parameterbestimmung	120
III.7.4.3	Experimentell gegebene Stützpunkte	120
III.7.4.4	Iterationsalgorithmus und Iterationsparameter	120
III.7.5	Ergebnis der Parameteranpassung	121
III.7.6	Untersuchung ausgewählter Parametersätze bezüglich thermodynamischer und struktureller Eigenschaften	125
III.7.6.1	Thermodynamische Eigenschaften	125
III.7.6.2	Strukturelle Eigenschaften	129
III.7.6.3	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	133
IV	Kopplung von Integralgleichungsmethoden mit der Schrödinger-Gleichung	135
IV.1	Theoretische Grundlagen	135
IV.1.1	Konzeptionelle Grundlagen	135
IV.1.2	Modifikation der Schrödinger-Gleichung	137
IV.1.3	Berechnung des Solvens-Potentials	138
IV.1.4	Partialladungen und Lennard-Jones-Parameter	138
IV.1.5	Berechnung thermodynamischer Größen	139
IV.2	Programmtechnische Realisierung	142
IV.2.1	Wahl des quantenchemischen Programmpaketes	142
IV.2.2	Programmstrukturierung zur Kopplung des SSOZ-Formalismus mit der Quantenmechanik	143
IV.2.3	Integration des SSOZ-Formalismus in das Programmpaket <i>MOPAC 93</i>	144
IV.2.4	Konvergenzbeschleunigung durch Verwendung einer Startnäherung	146
IV.3	Entwicklung eines Parametersatzes für reines Wasser	147
IV.3.1	Spezifikation des Potentialmodells	147
IV.3.2	Anpassung der Potentialparameter an ausgewählte thermodynamische Größen	148
IV.3.3	Ergebnis der Parameteranpassung	148
IV.3.4	Berechnung thermodynamischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften	153
IV.3.4.1	Wahl des Rechenverfahrens und Ladungsmodells	153
IV.3.4.2	Theoretische Grundlagen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften	153
IV.3.4.3	Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser	153
IV.3.4.4	Berechnung der intramolekularen Wasserstruktur und der Paarverteilungsfunktionen	163

IV.3.4.5	Berechnung elektronischer Eigenschaften	165
IV.4	Entwicklung von Potentialparametersätzen zur Berechnung von Eigenschaften von Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung	167
IV.4.1	Spezifikation des Wassermodells	167
IV.4.2	Spezifikation des Potentialmodells	167
IV.4.3	Anpassung von Potentialparametern zur Berechnung der Eigenschaften von Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung	168
IV.4.3.1	Wahl der Verfahren zur Parameterbestimmung	168
IV.4.3.2	Experimentell gegebene Stützpunkte	169
IV.4.3.3	Iterationsalgorismus und Iterationsparameter	169
IV.4.4	Ergebnis der Parameteranpassung	170
IV.4.5	Untersuchung der angepassten Parametersätze bezüglich thermodynamischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften	171
IV.4.5.1	Methan	171
IV.4.5.2	Ethan	174
IV.4.5.3	Test auf Vorhersagemöglichkeit thermodynamischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften unbekannter Substanzen	178
IV.5	Versuch der Entwicklung von Potentialparametern zur Berechnung von Eigenschaften von Ethen und Benzol in unendlich verdünnter wässriger Lösung	179
V	Diskussion und Ausblick	181
Zusammenfassung		184
A	Mathematische Formeln	189
A.1	Die Fourier-Transformationen	189
A.1.1	Die Fourier-Bessel-Transformation	189
A.1.2	Die Fourier-Sinus-Transformation	189
A.1.3	Zusammenhang zwischen der Fourier-Bessel- und der Fourier-Sinus-Transformation	189
A.2	Die Bessel-Funktion	190
A.3	Die Fehlerfunktion	190
A.4	Das Kronecker-Symbol	190
A.5	Die Diracsche Deltafunktion	190
B	Potentialmodelle aus der Literatur	191
B.1	Wasser	191
B.2	Kohlenwasserstoffe	193
B.3	Alkylether	194
B.4	Ionen in wässriger unendlich verdünnter Lösung	195
C	Ergebnisse der Anpassung der Lennard-Jones-Parameter für reines Wasser	197
C.1	Mit Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot	198
C.2	Ohne Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot	200
D	Abhängigkeit der Partialladungen vom Rechenverfahren, Basissatz und Partialladungsmodell	203

E Verwendete Software	205
F Verwendete Rechner	207
Naturkonstanten	208
Verzeichnis der wichtigsten Formelzeichen	210
Akronyme	220
Abbildungsverzeichnis	223
Tabellenverzeichnis	228
Literaturverzeichnis	233

Einleitung

Mit der Einführung der Quantenmechanik wurde es prinzipiell möglich, neben Moleküleigenschaften in der Gasphase, wie z. B. IR-, NMR-, UV-Spektren, und Dipolmomente, auch makroskopische Eigenschaften unter Verwendung der Statistischen Thermodynamik vorausberechnen. Diese liefert jedoch nur für die ideale Gasphase brauchbare Resultate, wohingegen industrielle Anwendungen Daten der kondensierten Phase benötigen. Dafür sind mehrere Gründe zu nennen: Biochemische Vorgänge in Organismen laufen in Lösung ab. Auch in der präparativen Chemie wird vorwiegend in der kondensierten Phase gearbeitet. Hier liegt auch die enorme Bedeutung der Vorausberechnung thermodynamischer Daten, da mit ihrer Hilfe Gleichgewichtslagen und Energetik chemischer Reaktionen berechnet werden können. Unabdingbare Voraussetzung dafür ist allerdings die bis auf wenige Prozent Abweichung genaue Vorausberechnung thermodynamischer Eigenschaften kondensierter Phasen. Daher ist es notwendig, Konzepte für die Vorhersage von Eigenschaften realer Gasphasen bzw. kondensierter Phasen zu erstellen, bzw. bereits vorhandene Konzepte auf ihre Güte durch Vergleich mit experimentellen Daten zu testen und zu verbessern. Dabei ist die theoretische Beschreibung von Flüssigkeitseigenschaften ungleich schwieriger, als die der idealen Gasphase bzw. eines kristallinen Festkörpers. Grund hierfür ist das Fehlen von intermolekularen Wechselwirkungen in der idealen Gasphase und die hohe Ordnung in einem kristallinen Festkörper, verglichen mit der ungeordneten Flüssigkeitsstruktur. Seit die Wichtigkeit der sicheren Vorausberechnung von Flüssigkeitseigenschaften erkannt worden ist, und die Möglichkeit zur Durchführung komplexer und aufwendiger numerischer Berechnung durch die Entwicklung leistungsfähiger Computer geschaffen wurde, sind viele Modelle, die auf den verschiedensten Theorien basieren, entwickelt worden.

Ein Modell, welches sich unmittelbar aus der Schrödinger-Gleichung ergibt, ist der Supermolekülausatz (auch Clusteransatz genannt). Im Rahmen dieser Näherung wird eine große Anzahl von Molekülen vollständig quantenchemisch behandelt. Das hat einerseits den Vorteil, das alle Arten von intermolekularen Wechselwirkungen ebenso wie intermolekulare Charge-Transfer-Effekte automatisch in die Rechnung miteinbezogen werden. Diese Art der Berechnung bringt aber insofern Schwierigkeiten mit sich, als eine genaue Analyse der Energiehyperfläche bzgl. der Konfigurationen und Konformationen der Einzelmoleküle zueinander angefertigt werden muss, was auch wegen der enormen Rechenzeit, die hierfür aufgewendet werden müsste in keiner sinnvollen Weise durchführbar ist. Weiterhin erfordert die Berechnung thermodynamischer Größen eine statistisch mechanische Mittelung einer großen Anzahl von Gleichgewichtskonfigurationen. Daher wird im Gegensatz zum Supermolekülausatz in Kontinuumsmodellen, wie beispielsweise *COSMO* [88, 89] oder *PCM* [141] und seinen Derivaten im Falle der Behandlung von Lösungen nur das Solute quantenchemisch behandelt, während das Solvens als dielektrisches Kontinuum mit in die Rechnung einbezogen wird. Dadurch wird zwar die Rechenzeit im Vergleich zum Supermolekülausatz start reduziert, gleichzeitig gehen aber Informationen, die die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Solvens und Solute betreffen, verloren. Eine andere Klasse von Modellen zur Beschrei-

bung flüssiger Phasen ist durch die Computersimulationen gegeben. Eine Methode, die hierbei zu erwähnen ist, ist die Molekulardynamik-Simulation. Hierin werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein N-Teilchensystem unter Verwendung von klassischen Wechselwirkungspotentialen numerisch gelöst. Der Vorteil der Molekulardynamik ist in der Möglichkeit zu sehen, nicht nur Gleichgewichtsgrößen zu berechnen, sondern auch Transportprozesse zu untersuchen. Ein etwas anderer Algorithmus liegt den Monte-Carlo-Simulationen zugrunde. Diese Methode basiert auf der Erzeugung statistisch gewichteter Konfigurationen eines N-Teilchensystems und berechnet durch Mittelwertbildung Gleichgewichtsstrukturen und thermodynamische Größen im Gleichgewicht. Sowohl die Molekulardynamik- als auch die Monte-Carlo-Simulation berücksichtigen über die Verwendung von Potentialmodellen auch spezifische intermolekulare Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, was im Vergleich zu den Kontinuumsmodellen von Vorteil ist. Als Nachteil bei den Computersimulationen erweist sich die doch relativ hohe Rechenzeit, die durchaus im Bereich von einigen Tagen bis mehreren Monaten liegen kann. Ein wesentlich geringerer Rechenzeitaufwand bei der Berechnung von Eigenschaften der kondensierten Phase ist im Rahmen der Integralgleichungstheorien der Statistischen Mechanik erforderlich. In dem Zusammenhang ist neben der molekularen Ornstein-Zernike-Gleichung insbesondere die Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichung zu nennen. Da auch die Ornstein-Zernike-Gleichungen mit Wechselwirkungspotentialen arbeiten, und so im Gegensatz zu den Kontinuumsmodellen spezifische intermolekulare Wechselwirkungen miteinbeziehen, stellen sie wegen ihres geringfügigen Rechenaufwands einen guten Mittelweg zwischen den Kontinuumsmodellen einerseits und den Computersimulationen andererseits dar. Neben den eben genannten Methoden kennt die Literatur noch zahlreiche andere Modelle [125, 113, 73] für die Berechnung struktureller und thermodynamischer Eigenschaften von Flüssigkeiten. In dieser Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf die Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichung an sich und deren Kopplung mit der Quantenmechanik gerichtet. Dabei werden nicht nur schnellere numerische Methoden zur Lösung der Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichungen entwickelt und vorgestellt, sondern ein wesentlicher Bestandteil wird auch die Entwicklung eines semiempirischen Parametersatzes sein, um thermodynamische Eigenschaften reiner kondensierter Phasen bzw. unendlich verdünnter Lösungen zu berechnen. Vorrangig wird dabei das Lösungsmittel *Wasser* untersucht, da es zum einen ein häufig verwendetes, kostengünstiges und nicht-toxisches Lösungsmittel in der chemischen und pharmazeutischen Industrie darstellt. Zum anderen finden in allen Organismen biochemische Reaktionen in wässrigem Milieu statt.

Kapitel I

Die Berechnung von Moleküleigenschaften in der idealen Gasphase mit Hilfe der Quantenmechanik

I.1 Die Schrödinger-Gleichung

Die Möglichkeit der Berechnung von Moleküleigenschaften mit Hilfe der Quantenmechanik basiert auf der Schrödinger-Gleichung, die 1926 von Schrödinger postuliert wurde. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator \mathcal{H} , der Wellenfunktion Ψ und dem Energieniveau E lautet:

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi \quad (I.1)$$

Unter der Annahme, dass die Wellenfunktion Ψ sowohl von den Koordinaten der Elektronen \mathbf{r}_i , als auch von den Koordinaten der Kerne \mathbf{R}_α abhängt, gilt

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (I.2)$$

Der Hamilton-Operator \mathcal{H} zur Beschreibung eines Systems aus N Elektronen und M Atomkernen setzt sich aus Operatoren zur Beschreibung der kinetischen Energie \mathcal{T} und der potentiellen Energie \mathcal{V} zusammen (Gleichung (I.3)). Der kinetische Anteil lässt sich nach Gleichung (I.4) in einen elektronischen \mathcal{T}_e und einen nuklearen Anteil \mathcal{T}_n aufspalten. In den Ausdruck für die potentielle Energie gehen nach Gleichung (I.5) die Coulombwechselwirkungen zwischen Elektron-Elektron \mathcal{V}_{ee} , Elektron-Kern \mathcal{V}_{en} und Kern-Kern \mathcal{V}_{nn} ein:

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \quad (I.3)$$

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_n \quad (I.4)$$

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{en} + \mathcal{V}_{nn} \quad (I.5)$$

Obige Operatoren sind im Einzelnen gegeben durch:

$$\mathcal{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 \quad * \quad (I.6)$$

$$\mathcal{T}_n = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (I.7)$$

$$\mathcal{V}_{ee} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.8)$$

$$\mathcal{V}_{en} = - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha^M \sum_i^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \quad (I.9)$$

$$\mathcal{V}_{nn} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (I.10)$$

Darin ist $r_{\alpha i}$ der Abstand zwischen Kern α und Elektron i , $R_{\alpha\beta}$ der Abstand zwischen den Kernen α und β und r_{ij} der Abstand zwischen den Elektronen i und j . Z_α gibt die Ladung, M_α die Masse eines Atomkernes und m_e die Masse eines Elektrons an.

I.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Wesentlich für die Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung ist die Einführung der Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung). Sie beruht auf dem großen Massenunterschied zwischen Atomkernen und Elektronen. Unter der Annahme, dass die Kernbewegung relativ zur Elektronenbewegung sehr viel langsamer ist, kann die Kernkonfiguration als fest gegenüber der Elektronenbewegung betrachtet werden. Die Wellenfunktion Ψ wird im Rahmen der BO-Näherung als Produkt zweier Funktionen formuliert:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \Phi(\mathbf{R}_\alpha) \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (I.11)$$

Dabei ist $\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ die elektronische Eigenfunktion von \mathcal{H} , die die Bewegung der Elektronen \mathbf{r}_i für eine feste Kernkonfiguration \mathbf{R}_α beschreibt. Die nukleare Eigenfunktion $\Phi(\mathbf{R}_\alpha)$ hängt nur von den Kernkoordinaten ab und ist für eine feste Kernkonfiguration konstant. Zur besseren Übersicht werden im folgenden die Kürzel $\varphi = \varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ und $\Phi = \Phi(\mathbf{R}_\alpha)$ eingeführt.

Durch Kombination der Gleichungen (I.3) bis (I.11) mit der Schrödinger-Gleichung (I.1) resultiert folgender Ausdruck:

$$(\mathcal{T}_e + \mathcal{T}_N + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{en} + \mathcal{V}_{nn}) \varphi \Phi = E \varphi \Phi \quad (I.12)$$

*Definition des Laplace-Operators: $\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$

Unter Verwendung der Beziehungen

$$\nabla_i^2 \Phi \varphi = \Phi \nabla_i^2 \varphi \quad (\text{I.13})$$

und

$$\nabla_\alpha^2 \Phi \varphi = \varphi \nabla_\alpha^2 \Phi + 2 \nabla_\alpha \varphi \nabla_\alpha \Phi + \Phi \nabla_\alpha^2 \varphi \quad (\text{I.14})$$

ergibt sich für Gleichung (I.12)

$$-\Phi \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 \varphi - \sum_{\alpha=1}^M \frac{h^2}{8\pi^2 M_\alpha} (\varphi \nabla_\alpha^2 \Phi + \underbrace{2 \nabla_\alpha \varphi \nabla_\alpha \Phi + \Phi \nabla_\alpha^2 \varphi}_{\star}) +$$

$$(\mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{en} + \mathcal{V}_{nn}) \varphi \Phi = E \varphi \Phi \quad (\text{I.15})$$

Die Vernachlässigung der in Gleichung (I.15) durch das Symbol \star gekennzeichneten Terme und die Verwendung von

$$E = E_e + E_n \quad (\text{I.16})$$

führt zu folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} \Phi \left(-\sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 + V_{ee} + V_{en} \right) \varphi + \varphi \left(-\sum_{\alpha=1}^M \frac{h^2}{8\pi^2 M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + V_{nn} \right) \Phi \\ = (E_e + E_n) \Phi \varphi \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Nun kann die Schrödinger-Gleichung in eine elektronische

$$\left(-\sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 + V_{ee} + V_{en} \right) \varphi = E_e \varphi \quad (\text{I.18})$$

und in eine nukleare

$$\left(-\sum_{\alpha=1}^M \frac{h^2}{8\pi^2 M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + V_{nn} \right) \Phi = E_n \Phi \quad (\text{I.19})$$

Schrödinger-Gleichung separiert werden. Für die meisten Anwendungen ist die Vernachlässigung der mit \star gekennzeichneten Terme in Gleichung (I.15) erlaubt.

I.1.2 Die Hartree-Fock-Gleichungen

Die elektronische Schrödinger-Gleichung (I.18) kann für chemisch relevante Systeme, also Mehr-elektronensysteme, nicht mehr exakt gelöst werden. Zur näherungsweisen Behandlung solcher Systeme muss die elektronische Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst werden. Dazu wird eine Näherung für die elektronische Wellenfunktion φ in Form einer Slaterdeterminante, die aus orthonormierten Einelektronenorbitalen χ_i aufgebaut ist, eingeführt:

$$\varphi = \varphi^{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.20})$$

Darin wird das i -te Orbital mit dem k -ten Elektron durch die Funktion $\chi_i(k)$ beschrieben. Unter Verwendung eines Variationsverfahrens nach Hartree-Fock werden diejenigen Orbitalfunktionen χ_i bestimmt, für die die daraus gebildete Slaterdeterminante einen minimalen Wert für die Energie E_e liefert. Dieser ist gegeben durch

$$E_e = \frac{\langle \varphi^{SD} | \mathcal{H}_e | \varphi^{SD} \rangle}{\langle \varphi^{SD} | \varphi^{SD} \rangle} \quad (I.21)$$

wobei durch \mathcal{H}_e die Kurzform des elektronischen Hamilonoperators nach

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 + V_{ee} + V_{en} \quad (I.22)$$

gegeben ist. Darin wird der Einelektronenoperator $h(i)$ nach

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (I.23)$$

eingeführt, so dass sich Gleichung (I.22) auch in der Form

$$\mathcal{H}_e = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I.24)$$

bei gleichzeitiger Einführung atomarer Einheiten schreiben lässt. Die Anwendung des Ausdrucks für die Slaterdeterminante auf Gleichung (I.21) führt nach einiger Rechnung zu

$$E_e = \sum_{k=1}^N \underbrace{\langle \chi_i | h | \chi_j \rangle}_{\star_1} + \frac{1}{2} \sum_{k,l}^N \left\{ \underbrace{\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle}_{\star_2} - \underbrace{\langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle}_{\star_3} \right\} \quad (I.25)$$

Darin wird der durch \star_1 gekennzeichnete Term als Einelektronenintegral I_k bezeichnet. Die durch \star_2 und \star_3 markierten Formelteile sind die Zweielektronenintegrale, wobei ersteres auch als Coulombintegral J_{kl} und letzteres als Austauschintegral K_{kl} bezeichnet wird [31]. Die Anwendung einer Variationsrechnung auf Gleichung (I.25) mit der Nebenbedingung, dass die zu bestimmenden Orbitalfunktionen χ_i orthonormiert sein sollen, führt schließlich nach Anwendung der Methode von Lagrange zu den Hartree-Fock-Gleichungen [31]

$$\left[h(i) + \sum_{l=1}^N [\mathcal{J}_l(i) - \mathcal{K}_l(i)] \right] \chi_k(i) = \epsilon_k \chi_k(i) \quad \text{mit } k = 1, 2, \dots, N \quad (I.26)$$

mit dem Coulomboperator

$$\mathcal{J}_j(1) = \int d\mathbf{r}_2 \chi_j^*(2) \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \quad (I.27)$$

und dem Austauschoperator

$$\mathcal{K}_j(1) = \int d\mathbf{r}_2 \chi_j^*(2) \chi_i(2) \frac{1}{r_{12}} \quad (I.28)$$

Eine vereinfachte Schreibweise von Gleichung (I.26) ergibt sich durch die Einführung des Fock-Operators, der durch

$$f(i) = h(i) + \sum_{l=1}^N [\mathcal{J}_l(i) - \mathcal{K}_l(i)] \quad (I.29)$$

gegeben ist:

$$f(i) \chi_k(i) = \epsilon_k \chi_k(i) \quad \text{mit } k = 1, 2, \dots, N \quad (I.30)$$

Diese Gleichungen (I.30) werden als Hartree-Fock-Gleichungen (HF-Gleichungen) bezeichnet. Ihre Lösung liefert die Orbitalfunktionen χ_i . Da diese aber bereits zur Berechnung des Fock-Operators benötigt werden, muss die Lösung iterativ erfolgen. Dazu wird ein Satz von Orbitalfunktionen vorgegeben, mit diesem der Fock-Operator gebildet und die Gleichung gelöst, was zu einem neuen Satz an Orbitalfunktionen führt. Mit diesem wird das beschriebene Iterationschema so lange fortgesetzt, bis Konvergenz erreicht wird, d. h. bis sich die Orbitalfunktionen innerhalb einer vorgegebenen Grenze nicht mehr ändern, also selbstkonsistent sind.

I.1.3 Die Roothaan-Hall-Gleichungen

Die HF-Gleichungen können mit großem numerischen Aufwand für kleine, hochsymmetrische Moleküle gelöst werden [73]. Da aber in der Chemie auch große, nichtsymmetrische Moleküle von Interesse sind, wird in der Praxis zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung der Roothaan-Hall-Formalismus verwendet. Diesem Verfahren liegt die Darstellung der Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen, den sogenannten Basisfunktionen zugrunde. Für Systeme mit abgeschlossenen Schalen, d. h. $N/2$ doppelt besetzten Orbitalen ergibt sich [31]:

$$\chi_l = \sum_t^M c_{tl} \phi_t \quad \text{mit } l = 1, 2, \dots, M \quad (I.31)$$

Darin sind die HF-Orbitale durch χ_l , die Basissatzfunktionen durch ϕ_t gegeben. Es wurde eine Vielzahl von Basissatzfunktionen [58] entwickelt, deren ausführliche Erläuterung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Nach Einsetzen von Gleichung (I.31) in die HF-Gleichungen (I.30) und längerer Rechnung ergeben sich die Roothaan-Hall-Gleichungen [31]

$$\sum_{t=1}^M (F_{st} - \epsilon_l S_{st}) c_{tl} = 0 \quad \text{mit } l = 1, 2, \dots, M, \quad (I.32)$$

die sich in Matrixnotation in der folgenden Weise darstellen:

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon} \quad (I.33)$$

Die Elemente der Überlappungsmatrix \mathbf{S} sind durch

$$S_{st} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_s^*(\mathbf{r}_1) \phi_t(\mathbf{r}_1) \quad (I.34)$$

und die Elemente der Fock-Matrix \mathbf{F} durch

$$F_{st} = H_{st}^{core} + \sum_u^M \sum_v^M \sum_k^{N/2} c_{uk}^* c_{vk} \{ 2 \langle \phi_s \phi_u | \phi_t \phi_v \rangle - \langle \phi_s \phi_u | \phi_v \phi_t \rangle \} \quad (I.35)$$

gegeben, wobei

$$H_{st}^{core} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_s^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \phi_t(\mathbf{r}_1) \quad (I.36)$$

und

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) \quad (I.37)$$

gelten. Die Linearkombinationskoeffizienten sind durch die Matrix C gegeben. Die Dichtematrix P , auch als Ladungs- und Bindungsordnungsmatrix bezeichnet, wird aus den Linearkombinationskoeffizienten c_{uk} über folgende Definition berechnet:

$$P_{uv} = 2 \sum_k^{N/2} c_{uk}^* c_{vk} \quad (I.38)$$

Auch die Roothaan-Hall-Gleichungen können nicht mehr analytisch gelöst werden. Eine schematische Darstellung des Iterationszyklus zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen ist in Abbildung I.1 gegeben. Vor dem ersten Iterationszyklus werden die Elektronenwechselwirkungsintegrale unter Verwendung eines Basissatzes berechnet. Mit einer ersten Schätzung für die Linearkombinationskoeffizienten c_{uk} wird der Iterationszyklus gestartet, die Fock-Matrix berechnet und die Roothaan-Hall-Gleichungen gelöst. Daraus ergibt sich ein neuer Satz an Linearkombinationskoeffizienten, mit dem erneut die Fock-Matrix berechnet wird. Dieser beschriebene Zyklus wird solange fortgesetzt, bis sich die Linearkombinationskoeffizienten zweier unmittelbar aufeinanderfolgender Iterationszyklen innerhalb fest vorgegebener Schranken nicht mehr ändern. Dieser Iterationsprozess wird auch als *self-consistent-field*-Verfahren (SCF-Verfahren) bezeichnet. Nach Abschluss der Iteration können die elektronischen Eigenschaften, wie z. B. die Elektronendichte-Verteilung des Moleküls berechnet werden.

Die gesamte elektronische Energie E_e (auch als *total energy* bezeichnet) des berechneten Systems ergibt sich nicht aus der Summe

$$E_e \neq \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (I.39)$$

der einzelnen Orbitalenergien ε_i , die sich nach

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | h | \chi_j \rangle + \sum_{j=1}^N \left\{ \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle \right\} \quad (I.40)$$

berechnen [31]. Die Ursache liegt darin, dass in einer Orbitalenergie ε_i die Coulomb- und Austauschwechselwirkungen zwischen einem Elektron in Orbital χ_i mit allen anderen Elektronen in den Orbitalen χ_j enthalten sind. Genauso ist in einer Orbitalenergie ε_j die Coulomb- und Austauschwechselwirkung zwischen einem Elektron in Orbital χ_j mit allen anderen Elektronen in den Orbitalen χ_i enthalten. Infolgedessen würde bei einer Additon der Orbitalenergien ε_i und ε_j die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen in den Orbitalen χ_i und χ_j doppelt gezählt werden. Somit berechnet sich die gesamte elektronische Energie E_e nach folgender Gleichung:

$$E_e = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \left\{ \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{12}} | \chi_j \chi_i \rangle \right\} \quad (I.41)$$

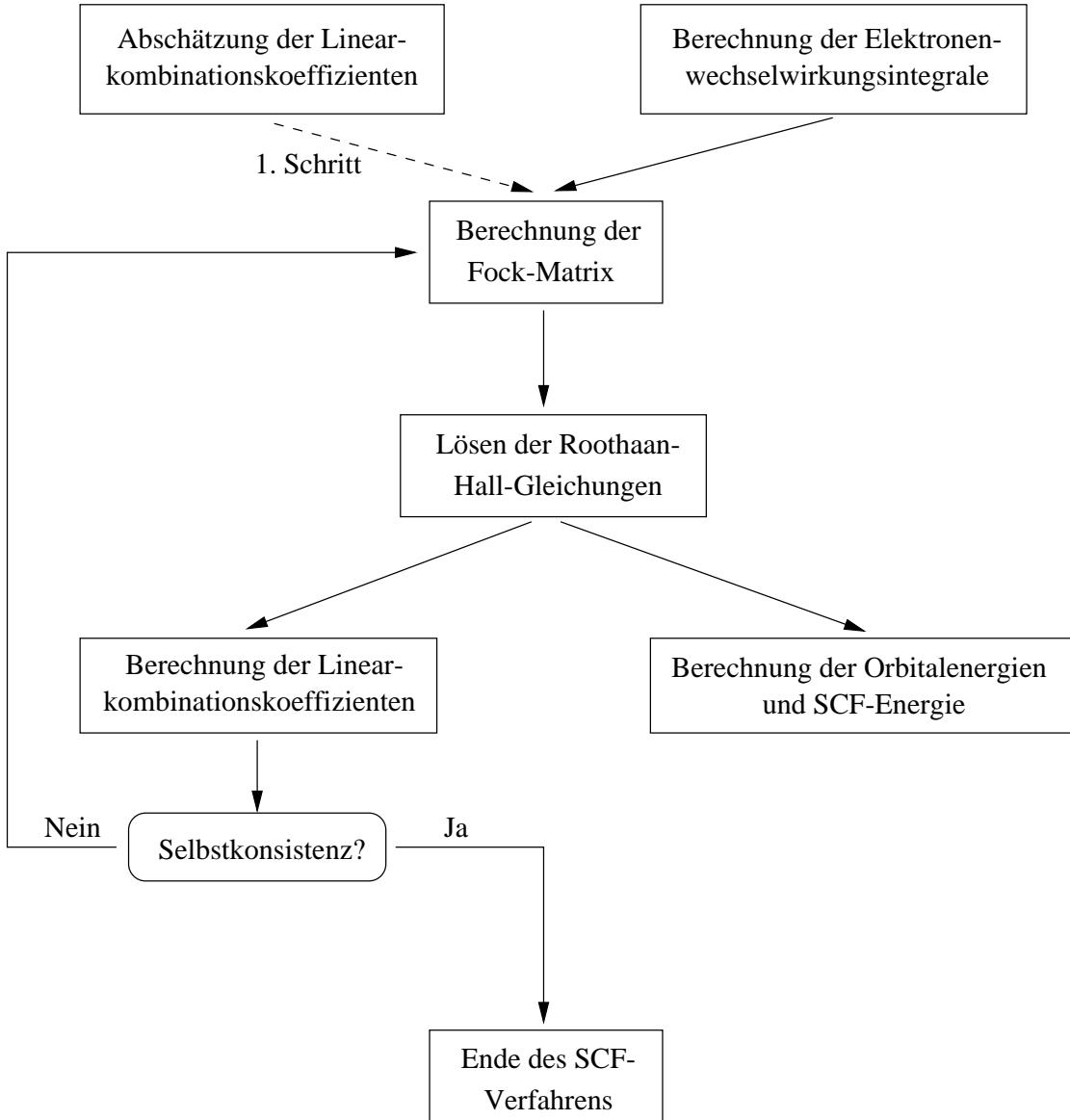


Abbildung I.1: Schematische Darstellung des SCF-Verfahrens zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen

Addiert man zusätzlich zur elektronischen Energie E_e die Abstoßungsenergie zwischen den Kernen V_{nn} , so erhält man die oftmals als SCF-Energie bezeichnete Gesamtenergie des Moleküls:

$$E_{SCF} = E_e + V_{nn} \quad (I.42)$$

I.1.4 Gegenüberstellung von ab-initio und semiempirischen Verfahren

Werden für die Berechnung von Moleküleigenschaften nur Verfahren angewendet, die ausschließlich auf den Theorien der Quantenchemie basieren, so werden diese Methoden als *ab-initio* Verfahren bezeichnet [58]. Diese Verfahren erfordern jedoch sowohl programmiertechnisch als auch bezüglich der Rechenzeit einen sehr hohen Aufwand. So sind bereits bei kleinen Molekülen, bestehend aus etwa 10 Atomen, Rechenzeiten von mehreren Stunden bis hin zu mehreren Tagen auf

leistungsfähigen Computern zu erwarten. Um die Möglichkeiten der Berechnung von Moleküleigenschaften, wie sie die Quantenchemie bietet, auch auf praxisrelevante große chemische Systeme anwenden zu können, wurden die *semiempirischen* [130, 149] Verfahren, wie z. B. *MNDO* [129, 37], *AM1* [38] und *PM3* [129] entwickelt. Diese zeichnen sich durch ihre im Vergleich zu den *ab-initio* Verfahren wesentlich kürzere Rechenzeit auch bei großen Molekülen aus, was durch die Näherung von Ein- und Zweielektronenintegralen mit Parametern, die so angepasst werden, dass experimentelle Messdaten, wie das Dipolmoment oder die Standardbildungsenthalpie mit geringem Fehler berechnet werden, erreicht wird. Dadurch liefern die *semiempirischen* Verfahren im Vergleich zu *ab-initio* Verfahren häufig bessere Vorhersagen. In quantenchemischen Programmen werden in der Regel eine Vielzahl an *semiempirischen* und *ab-initio* Verfahren zur Verfügung gestellt. Je nach berechnetem Molekül, berechneter Eigenschaft und verwendetem Rechenverfahren weichen die Vorhersagen mitunter bis zu 50 % oder mehr voneinander ab. Generell können keine allgemeingültigen Regeln angegeben werden, in welchen Fällen welche Rechenmethode zu wählen ist, so dass bei der Beurteilung von Rechenergebnissen die Erfahrung eine wesentliche Rolle spielt.

I.1.5 Die Kern-Schrödinger-Gleichung

In der SCF-Energie ist die kinetische Energie des Moleküls nicht berücksichtigt. Zur exakten Berechnung der kinetischen Energie muss die Kern-Schrödinger-Gleichung (I.19) gelöst werden. Da deren Lösung wiederum numerisch sehr aufwendig ist, bedient man sich häufig einfacher Näherungen. Die einfachste davon basiert auf der Annahme, dass sich die Kernbewegung aus Anteilen der Translation, Rotation und Vibration zusammensetzt, wobei diese nicht miteinander gekoppelt sind. Der Hamilton-Operator der Kern-Schrödinger-Gleichung \mathcal{H}_n wird in dieser Näherung aus der Summe einzelner Hamilton-Operatoren, die obige drei Bewegungsformen repräsentieren, zusammengesetzt:

$$\mathcal{H}_n = \mathcal{H}_n^{trans} + \mathcal{H}_n^{rot} + \mathcal{H}_n^{vib} \quad (I.43)$$

In obiger Gleichung (I.43) wurde das Coulombpotential der Kern-Kern-Wechselwirkung nicht mehr aufgenommen, da dieses bereits im Term zur Berechnung der SCF-Energie berücksichtigt wurde. Setzt man weiterhin den Energieeigenwert E_n aus der Summe der Energieeigenwerte und die Wellenfunktion als Produkt der Wellenfunktionen der drei Bewegungsformen an, so zerfällt die Kern-Schrödinger-Gleichung in drei Gleichungen, die gelöst werden können:

$$\mathcal{H}_n^{trans} \Phi^{trans} = \varepsilon_n^{trans} \Phi^{trans} \quad (I.44)$$

$$\mathcal{H}_n^{rot} \Phi^{rot} = \varepsilon_n^{rot} \Phi^{rot} \quad (I.45)$$

$$\mathcal{H}_n^{vib} \Phi^{vib} = \varepsilon_n^{vib} \Phi^{vib} \quad (I.46)$$

Zur Lösung dieser drei Gleichungen werden Modellansätze verwendet. So basiert die Translation auf dem Modell eines Teilchens im dreidimensionalen Kasten. Für die Rotation bzw. die Vibration werden die Modelle des starren Rotators bzw. harmonischen Oszillators verwendet.

I.2 Die Energiehyperfläche

I.2.1 Die Berechnung der Energiehyperfläche

Für jede Kernkonfiguration eines Moleküls oder Molekülverbandes lässt sich die SCF-Energie nach Gleichung (I.42) berechnen. Sie ist, für den Fall, dass kein äusseres Potential vorliegt, nur von der relativen Lage der Atomkerne zueinander abhängig, nicht aber von der Lage und der Orientierung des Moleküls im Raum.

Ein nichtlineares Molekül, bestehend aus M Atomen, besitzt je drei Freiheitsgrade der Translation und der Rotation. Es verbleiben dann noch $F = 3M - 6$ Freiheitsgrade für die Vibration. Diese Schwingungsfreiheitsgrade werden auch als innere Freiheitsgrade bezeichnet. Die relative Lage der Atomkerne eines Moleküls zueinander kann durch F Koordinatenpunkte der einzelnen Atome an den Orten $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_F$ ausgedrückt werden. Infolgedessen kann man die SCF-Energie E_{SCF} als Funktion von F Koordinaten darstellen:

$$E_{SCF} = E_{SCF}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_F) \quad (\text{I.47})$$

Daraus folgt, dass die SCF-Energie für jede Kerngeometrie durch Lösen der elektronischen Schrödinger-Gleichung und Berechnung der Kern-Kern-Abstoßung V_{nn} erneut berechnet werden muss. Allgemein stellt Gleichung (I.47) eine F -dimensionale Hyperfläche in einem $(F + 1)$ -dimensionalen Raum dar. Sie wird auch als Energiehyperfläche (EHF) oder Potential Energy Surface (PES) bezeichnet. Die Energiehyperfläche stellt also den mathematischen Zusammenhang dar, der die molekulare Struktur und die zugehörige SCF-Energie wiedergibt.

Für Moleküle mit $M \leq 3$ kann die Hyperfläche problemlos berechnet werden. Bei Molekülen bestehend aus mehr als drei Atomen kann sie nur noch ausschnittsweise berechnet werden. Sollen z. B. für ein M -atomiges Molekül für jeden 1-dimensionalen Schnitt durch die PES l Punkte berechnet werden, so wären für den Fall, dass kein äusseres Potential vorhanden ist, insgesamt l^{3M-6} Punkte zu berechnen. An einem kleinen Beispiel sei gezeigt, dass dies aus Rechenzeitgründen nicht durchführbar ist: Berechnet werden soll die Hyperfläche von Essigsäureethylester, der aus $M = 14$ Atomen besteht. Setzt man weiter an, dass pro Schnitt durch die Energiehyperfläche $l = 5$ Punkte berechnet werden sollen, so ergibt dies eine Gesamtzahl von etwa $1.5 \cdot 10^{25}$ zu berechnenden Punkten. Nimmt man weiter an, dass im günstigsten Fall die Berechnung einer einzigen SCF-Energie nur 1 s in Anspruch nimmt, so würde die Rechenzeit mehrere Millionen Jahre betragen. Bei einer Reduktion des Problems nur auf die Variation der Diederwinkel unter Konstanthaltung der Bindungswinkel und Bindungsabstände würde die Rechenzeit bei 5^{11} zu berechnenden Punkten 1.5 Jahre betragen.

I.2.2 Ausgezeichnete Punkte auf der Energiehyperfläche und deren chemische Interpretation

Es wurde eben dargestellt, dass die Berechnung der Energiehyperfläche schon bei Molekülen, die aus nur wenigen Atomen aufgebaut sind, versagt. Zur Lösung vieler chemischer Problemstellungen ist jedoch die Kenntnis einiger ausgezeichneter Punkte, der Stationaritätspunkte auf der Energiehyperfläche, ausreichend [73, 115, 117]. Stationaritätspunkte zeichnen sich dadurch aus, dass sämtliche Ableitungen der SCF-Energie nach den Kernkoordinaten den Betrag Null annehmen:

$$\frac{\partial E_{SCF}}{\partial R_{\alpha i}} = 0 \quad \text{mit } \alpha = 1, 2, \dots, M \quad \text{und } i = 1, 2, 3 \quad (\text{I.48})$$

$R_{\alpha i}$ gibt darin die Koordinate i für ein Atom α an. Durch die Berechnung der sogenannten Hessematrix \mathbf{H} , die durch die 2. Ableitungen der SCF-Energie nach den einzelnen Kernkoordinaten

$$H_{3\alpha+i-3, 3\beta+j-3} = \frac{\partial^2 E_{SCF}}{\partial R_{\alpha i} \partial R_{\beta j}} \quad (I.49)$$

definiert ist, kann zwischen den verschiedenen Arten von Stationaritätspunkten unterschieden werden. Liegt kein äusseres Potential vor, so sind aufgrund der Translation und Rotation für ein nicht-lineares Molekül 6 Eigenwerte der Hessematrix Null, so dass für die Art des Stationaritätspunktes nur die verbleibenden $F = 3M - 6$ Eigenwerte wesentlich sind. So sind für thermodynamische Berechnungen stabile Molekülstrukturen, die durch Minima auf der Energiehyperfläche repräsentiert werden, von zentraler Bedeutung. Minima liegen genau dann vor, wenn die Hessematrix keine negativen Eigenwerte besitzt. Bei kinetischen Berechnungen hingegen sind neben den stabilen Spezies, wie z. B. Edukte und Produkte auch Sattelpunkte 1. Ordnung, d. h. Übergangszustände im Rahmen der Transition-State-Theorie relevant. Sie sind durch genau einen negativen Eigenwert der Hessematrix charakterisiert und verknüpfen in der Regel einzelne Minima miteinander. Übergangszustände beschränken sich nicht nur auf chemische Reaktionen, bei denen Bindungsspaltung und Bindungsbildung eine Rolle spielen, sondern sie treten auch bei Konformationsänderungen eines Moleküls auf. Eine tabellarische Übersicht zu den Stationaritätspunkten und deren chemische Bedeutung ist in Tabelle I.1 gegeben.

Tabelle I.1: Ausgezeichnete Punkte auf der Energiehyperfläche und deren chemische Interpretation

Zahl der positiven Eigenwerte von \mathbf{H}	Zahl der negativen Eigenwerte von \mathbf{H}	mathematische Bedeutung	chemische Interpretation
F	0	Minimum	stabile Molekülstruktur
F-1	1	Sattelpunkt 1. Ordnung	Übergangszustand
F-n ($n=2, \dots, F-1$)	n	Sattelpunkt n-ter Ordnung	keine Interpretation
0	F	Maximum	keine Interpretation

Ein Beispiel eines Schnittes durch eine einfache Energiehyperfläche ist in Abbildung I.3 zu sehen. Sie wurde für Oxalsäure mit dem Programmpaket *MOPAC 93* [132, 131, 133] unter Verwendung des semiempirischen Verfahrens *AM1* berechnet. Besonders gekennzeichnet sind die Minima *M1*, *M2* und die Sattelpunkte 1. Ordnung *TS1*, *TS2* und *TS3*. Die Darstellung der Energiehyperfläche bezieht sich auf die alleinige Variation der Diederwinkel α und β in der Oxalsäure. Die Diederwinkel werden durch die Lage der Atome (4,3,2,1) und (5,4,3,2) beschrieben (Abbildung I.2).

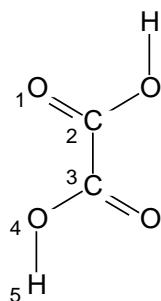


Abbildung I.2: Strukturformel der Oxalsäure

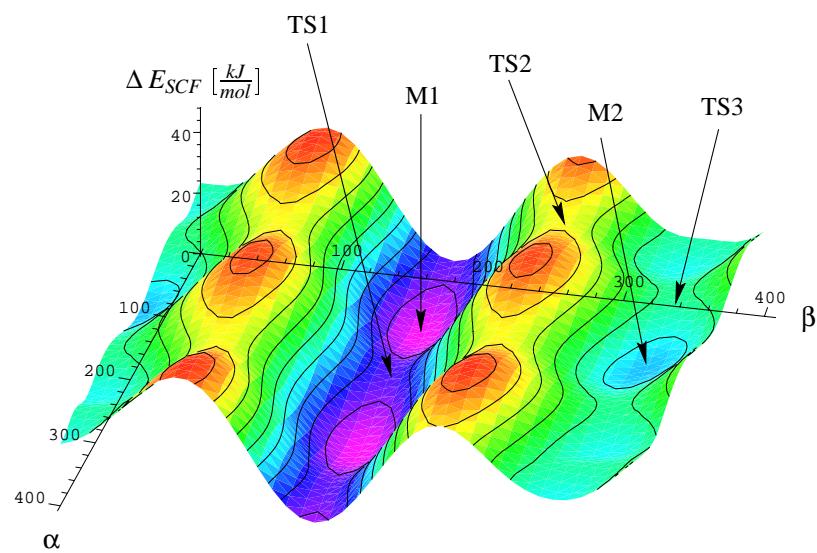


Abbildung I.3: Schnitt durch die Energiehyperfläche von Oxalsäure; die SCF-Energie ist relativ zur niedrigsten SCF-Energie aufgetragen

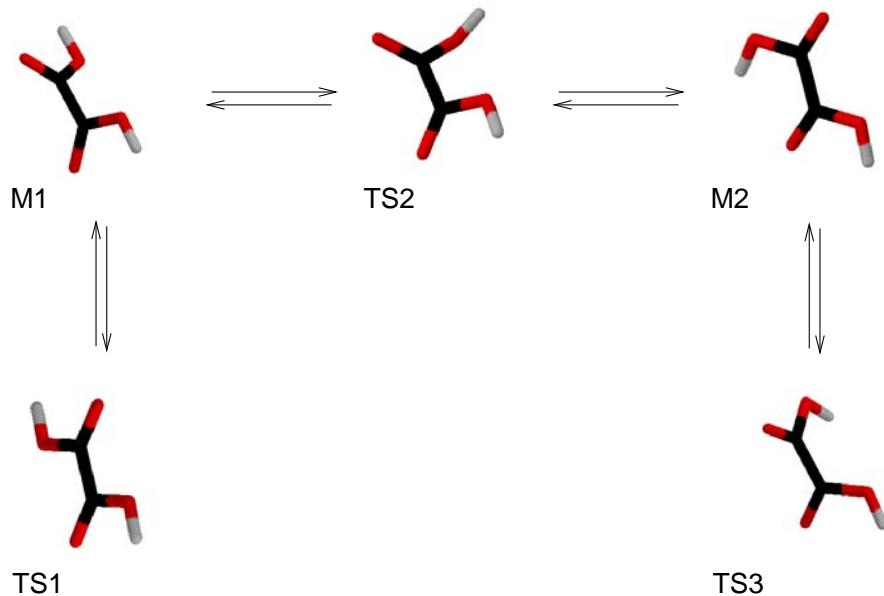


Abbildung I.4: Zu den Stationaritätspunkten der Energiehyperfläche der Oxalsäure gehörende Konformationen

Der Schnitt durch die Energiehyperfläche weist zwei verschiedene Minima und drei Übergangszustände auf. Dabei werden die beiden Minima $M1$ und $M2$ durch den Übergangszustand $TS2$ verknüpft. Die Punkte $TS1$ und $TS3$ verknüpfen die Konformationsisomere der Minima $M1$ und $M2$. Wie aus Abbildung I.3 zu entnehmen ist, ist die stabilste Konformation der Oxalsäure durch die Struktur, die durch Minimum $M1$ repräsentiert wird, gegeben.

I.2.3 Das Auffinden von Minima und Übergangszuständen auf der Energiehyperfläche

Zur Lokalisierung von Minima und Übergangszuständen auf der Energiehyperfläche werden von quantenchemischen Programmpaketen spezielle Optimierungsroutinen zur Verfügung gestellt, die das Auffinden dieser Punkte erleichtern. Dieser Vorgang wird als Geometrieeoptimierung bezeichnet. Die Mathematik stellt viele verschiedene Verfahren [114, 60, 73] zur Suche von Minima zur Verfügung. Zu den einfachsten Verfahren zählen dabei Gradientenverfahren. Für die Durchführung dieses Verfahrens werden nur die 1. Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten benötigt. Andere Verfahren, wie z. B. der Newton-Raphson-Algorithmus, erfordern neben der Berechnung der 1. Ableitungen auch die Berechnung der 2. Ableitungen. Gegenüber dem Gradientenverfahren führt dies natürlich zu einer enormen Erhöhung der Rechenzeit einerseits, andererseits jedoch zu besseren Resultaten bei der Lokalisierung von Stationaritätspunkten. Eine schematisierte Darstellung einer Geometrieeoptimierung ist in Abbildung I.5 gegeben:

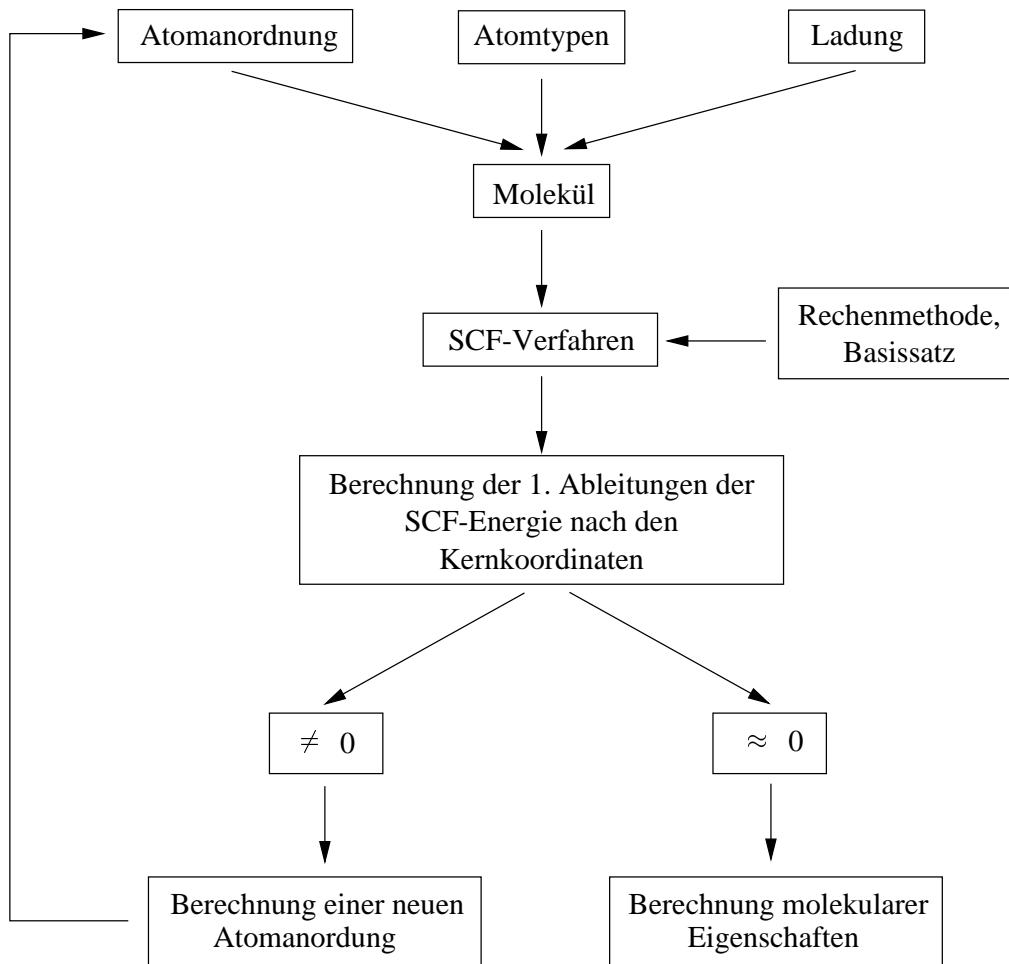


Abbildung I.5: Schematische Darstellung einer Geometrieeoptimierung

Vom Benutzer eines quantenchemischen Programms sind die Atomtypen, deren Anordnung sowie die Gesamtladung des Moleküls zu definieren. Ebenso sind Optimierungsverfahren, Rechenmethode und Basissatz anzugeben. Zunächst wird für die definierte Atomkonfiguration das SCF-Verfahren nach Abbildung I.1 durchgeführt. Im Anschluss daran werden die 1. Ableitungen der SCF-Energie nach den Kernkoordinaten berechnet. Sind diese innerhalb der gesetzten Grenzen näherungsweise Null, so liegt ein Stationaritätspunkt vor und die Optimierung wird beendet. Ansonsten wird je nach gewähltem Optimierungsverfahren eine neue Kerngeometrie generiert und erneut die zugehörige SCF-Energie berechnet. Dieser Iterationszyklus wird solange durchgeführt, bis ein Stationaritätspunkt gefunden wird. Für diese Kernkonfiguration werden dann Moleküleigenschaften berechnet.

Kapitel II

Die Statistische Thermodynamik idealer Gase

II.1 Die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften aus der Zustandssumme

Die Verknüpfung der Quantenmechanik mit der Thermodynamik ist durch die Statistische Thermodynamik gegeben. Darin wird die innere Energie U eines Systems über die Gleichung

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad (\text{II.1})$$

mit

$$N_i = N \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{Q} \quad (\text{II.2})$$

und der Molekülzustandssumme Q [9, 42, 90]

$$Q = \sum_i^{\text{alle Quantenzustände}} g_i \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (\text{II.3})$$

berechnet, wobei durch g_i der Entartungsgrad des Energieeigenwertes ε_i im Zustand i gegeben ist. Weiterhin wird im Rahmen der Statistischen Thermodynamik eines idealen Gases die Entropie S aus der inneren Energie und der Molekülzustandssumme nach

$$S = k_B \ln\left(\frac{Q^N}{N!}\right) + \frac{U}{T} \quad (\text{II.4})$$

berechnet [9, 90]. Unter Verwendung der Stirling-Näherung $\ln N! \simeq N \ln N - N$ kann durch Kombination der Gleichungen (II.1) und (II.2) ein Ausdruck für die innere Energie in Abhängigkeit von der Zustandssumme Q angegeben werden:

$$U = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (\text{II.5})$$

Durch Einsetzen von Gleichung (II.5) in den Ausdruck für die Entropie (II.4) ergibt sich für die Entropie als Funktion der Zustandssumme:

$$S = k_B N \left[\ln \frac{Q}{N} + 1 \right] + k_B N T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (\text{II.6})$$

Aus der Kenntnis der inneren Energie und der Entropie können leicht die verbleibenden thermodynamischen Größen berechnet werden:

$$F = U - T S = -k_B T N \ln \frac{Q}{N} - k_B T N \quad (\text{II.7})$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = N k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{II.8})$$

$$H = U + p V = N k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + 1 \right] \quad (\text{II.9})$$

$$G = U + p V - T S = -N k_B T \ln \frac{Q}{N} \quad (\text{II.10})$$

II.2 Die Berechnung der Zustandssumme

Zur Berechnung thermodynamischer Größen eines idealen Gases unter Verwendung der Resultate aus der Quantenmechanik muss die Molekülzustandssumme Q berechnet werden. Dazu ist aber nach Gleichung (II.3) die Kenntnis sämtlicher Energieeigenwerte ε_i der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (I.1) notwendig. Da diese, wie in Kapitel I.1 beschrieben, nicht näherungsfrei gelöst werden kann, werden auf Basis der BO-Näherung (Kapitel I.1.1) die elektronische (Gleichung (I.18)) und nukleare (Gleichung (I.19)) Schrödinger-Gleichung getrennt bearbeitet. Somit ergibt sich die Zustandssumme als Produkt des elektronischen und nuklearen Anteils:

$$Q = Q^{elec} Q^{nuc} \quad (\text{II.11})$$

II.2.1 Die Energieeigenwerte der elektronischen Schrödinger-Gleichung

Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung bei gegebener Kernkonfiguration führt unmittelbar zu den elektronischen Energieeigenwerten, aus denen der elektronische Anteil der Zustandssumme Q^{elec} berechnet werden kann. In der Regel werden dazu nur der Energieeigenwert des Grundzustandes, nicht aber die Energieeigenwerte angeregter Zustände berücksichtigt.

II.2.2 Die Energieeigenwerte der nuklearen Schrödinger-Gleichung

Die noch fehlenden Anteile der Zustandssumme Q werden durch Lösen der Kern-Schrödinger-Gleichung (I.19) berechnet. Im potentialfreien Raum kann diese in guter Näherung in drei Teilegleichungen (I.44), (I.45) und (I.46), deren Lösungen die fehlenden Energieeigenwerte liefern,

separiert werden. Dies zieht wiederum einen Produktansatz für den nuklearen Anteil der Zustandssumme in der folgenden Weise nach sich:

$$Q^{nuc} = Q^{trans} Q^{rot} Q^{vib} \quad (\text{II.12})$$

II.2.2.1 Die translatorische Zustandssumme

Eine einfache Möglichkeit, die Eigenwerte der Translation eines Moleküls der Masse M zu berechnen, ist durch die quantenmechanische Behandlung eines Teilchens im 3-dimensionalen Kasten gegeben. Die Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung (I.44) liefert für die Energieeigenwerte folgenden Ausdruck, wenn die Translation in die drei Raumrichtungen unabhängig voneinander ist, wie es im potentialfreien Raum der Fall ist:

$$\varepsilon_{n_i}^{trans} = \varepsilon_x^{trans} + \varepsilon_y^{trans} + \varepsilon_z^{trans} \quad (\text{II.13})$$

mit

$$\varepsilon_i^{trans} = \frac{h^2}{4M} \left(\frac{n_i}{a_i} \right)^2 \quad \text{für } i = x, y, z \quad (\text{II.14})$$

Darin ist die Translationsquantenzahl durch $n_i = 1, 2, 3, \dots$ und die Kastenlänge in die Raumrichtung i durch a_i gegeben. Unter Beachtung von $g_i = 1$ folgt durch Kombination der Gleichungen (II.14) und (II.3) ein Ausdruck für den i -ten Anteil der Translationszustandssumme:

$$Q_i^{trans} = \frac{\sqrt{2Mk_B T \pi}}{h} a_i \quad (\text{II.15})$$

Die gesamte Translationszustandssumme wird durch Multiplikation ihrer einzelnen Anteile berechnet, so dass sich dann mit

$$Q^{trans} = Q_x^{trans} Q_y^{trans} Q_z^{trans} \quad (\text{II.16})$$

für die gesamte Translationszustandssumme folgender Ausdruck ergibt:

$$Q^{trans} = \frac{(2Mk_B T \pi)^{3/2}}{h^3} V \quad (\text{II.17})$$

Darin ist V das Systemvolumen, welches sich durch Multiplikation der Kastenlängen a_i berechnet.

II.2.2.2 Die rotatorische Zustandssumme

Die Energieeigenwerte der Rotation eines 2-atomigen Moleküls können über das Modell des starren 2-atomigen Rotators berechnet werden. Das Lösen der zu dieser Problemstellung gehörenden Schrödinger-Gleichung (I.45) liefert die Energieeigenwerte

$$\varepsilon_l^{rot} = l(l+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{II.18})$$

mit der Rotationsquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Liegt kein äußeres Feld vor, so ist jeder durch ε_l^{rot} gegebene Energiezustand $(2l+1)$ -fach entartet, so dass für den Entartungsgrad gilt:

$$g_l^{rot} = 2l + 1 \quad (\text{II.19})$$

Somit lässt sich die Molekülzustandssumme der Rotation eines linearen 2-atomigen Moleküls durch

$$Q_{\text{linear}}^{\text{rot}} = \frac{8 \pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (\text{II.20})$$

angeben. Der Symmetriefaktor σ ist aus den Symmetrieeigenschaften des untersuchten Moleküls zu berechnen [56]. Nichtlineare Moleküle besitzen im Gegensatz zu linearen Molekülen nicht nur ein, sondern drei Trägheitsmomente bezogen auf die drei Hauptträgheitsachsen. Die Rotationszustandssumme eines nichtlinearen Moleküls ist durch den Ausdruck

$$Q_{\text{nichtlinear}}^{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \quad (\text{II.21})$$

gegeben.

II.2.2.3 Die vibratorische Zustandssumme

Der vibratorische Anteil der Molekülzustandssumme eines N -atomigen Moleküls kann approximativ durch die Summe der Energieniveaus der einzelnen Normalschwingungen dieses Moleküls berechnet werden. Das einfachste Modell zur Berechnung der vibratorischen Energieniveaus stellt das Modell des Harmonischen Oszillators bezogen auf ein 2-atomiges Molekül dar. Durch Lösen der zugehörigen Schrödinger-Gleichung (I.46) erhält man für den Energieniveaus folgenden Ausdruck:

$$\varepsilon_v^{\text{vib}} = h \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.22})$$

mit der Schwingungsfrequenz ν_0 und der Schwingungsquantenzahl $v = 0, 1, 2, 3, \dots$. Für $v=0$ verbleibt noch die sogenannte Nullpunktsenergie

$$\varepsilon_0^{\text{vib}} = \frac{h \nu_0}{2} \quad (\text{II.23})$$

Im Gegensatz zur Schwingung gibt es sowohl bei der Translation als auch bei der Rotation keine Nullpunktsenergie. Für ein 2-atomiges Molekül erhält man durch Verknüpfung der Gleichungen (II.3) und (II.22) für die Schwingungszustandssumme:

$$Q^{\text{vib}} = \exp \left(-\frac{h \nu_0}{2 k_B T} \right) \frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{h \nu_0}{k_B T} \right)} \quad (\text{II.24})$$

In analoger Weise verfährt man, um die Ausdrücke für die Schwingungszustandssummen eines N -atomigen Moleküls zu erhalten. Dabei ist eine Unterscheidung zwischen einem linearen und nichtlinearen Molekül zu treffen.

$$Q_{\text{linear}}^{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-5} \exp \left(-\frac{h \nu_{i,0}}{2 k_B T} \right) \frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{h \nu_{i,0}}{k_B T} \right)} \quad (\text{II.25})$$

$$Q_{\text{nichtlinear}}^{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \exp \left(-\frac{h \nu_{i,0}}{2 k_B T} \right) \frac{1}{1 - \exp \left(-\frac{h \nu_{i,0}}{k_B T} \right)} \quad (\text{II.26})$$

Kapitel III

Die Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichung

In Kapitel I bzw. Kapitel II wurden die Grundlagen der Quantenmechanik bzw. Statistischen Thermodynamik vorgestellt, die es ermöglichen, thermodynamische Eigenschaften eines idealen Gases zu berechnen. Dabei ist von Vorteil, dass im idealen Gas keinerlei Wechselwirkung zwischen den Molekülen vorliegt. Beim Übergang über die reale Gasphase hin zur kondensierten Phase treten intermolekulare Wechselwirkungen auf, wobei gerade in der kondensierten Phase die Vielteilchenwechselwirkungen eine dominierende Position einnehmen.

Theoretische Konzepte, die zur Berechnung von Eigenschaften kondensierter Phasen entwickelt wurden, basieren auf intermolekularen Wechselwirkungen, so dass deren Kenntnis von zentraler Bedeutung ist. Es wurden verschiedene Techniken zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen entwickelt [125]. Häufig bedient man sich dabei der auf der Quantenmechanik basierenden Methode des Supermolekülansatzes [74, 87, 94, 135, 143]. Darin werden zur Berechnung von Zweier-Wechselwirkungen verschiedene Konformationen aus zwei Molekülen M zueinander gebildet und durch Lösung der Schrödinger-Gleichung die SCF-Energie dieses Supermoleküls E_{SCF}^{MM} berechnet. Davon werden die SCF-Energien E_{SCF}^M der zugrundeliegenden Einzelmoleküle nach

$$\Delta E_{SCF} = E_{SCF}^{MM} - 2 E_{SCF}^M \quad (\text{III.1})$$

subtrahiert. Die daraus resultierende Differenz wird dann zu der intermolekularen Wechselwirkungsenergie in Bezug gesetzt. Werden die Konformationen der beiden Moleküle zueinander variiert, kann die intermolekulare Wechselwirkungsenergie als Funktion der Orientierung beider Moleküle zueinander berechnet werden. Der entscheidende Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Wechselwirkung zweier Moleküle unter Vernachlässigung weiterer umgebender Moleküle berechnet wird, was gerade für die kondensierte Phase eine weitreichende Näherung darstellt. Um gerade diese Problematik zu umgehen, werden oftmals intermolekulare Wechselwirkungspotentiale im Rahmen der verwendeten Theorie zur Beschreibung kondensierter Phasen so angepasst, dass experimentell zugängliche Daten reproduziert werden können [80].

Ist das intermolekulare Wechselwirkungspotential bekannt, ergibt sich das Problem, daraus makroskopisch fassbare Größen zu berechnen. Da eine Flüssigkeit in der Regel keine geordnete Struktur aufweist, wird zur Beschreibung kondensierter Phasen die Verteilungsfunktion eingeführt. Für deren Ermittlung stellt die Statistische Mechanik neben Monte-Carlo- und Molekulardynamikverfahren die Integralgleichungsmethoden zur Verfügung. Letztere bilden in der vorliegenden Arbeit die Grundlage zur Berechnung struktureller und thermodynamischer Eigenschaften kondensierter Phasen.

Bereits 1914 legten Ornstein und Zernike [110] mit der Entwicklung der nach ihnen benannten Ornstein-Zernike-Gleichung (OZ-Gleichung)

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \rho \int c(1, 3) h(3, 2) d(3) \quad (\text{III.2})$$

die Grundlage, Eigenschaften von 1-atomigen Fluiden zu berechnen. Die totale Korrelationsfunktion $h(1, 2)$ wird darin in einen direkten und indirekten Anteil aufgespalten. Ersterer ist hierin durch die direkte Korrelationsfunktion $c(1, 2)$ zwischen den Teilchen 1 und 2 gegeben. Der zweite Term $\rho \int c(1, 3) h(3, 2) d(3)$ beschreibt den indirekten Einfluss von Teilchen 1 über alle weiteren Teilchen 3, 4, ... der Umgebung auf Teilchen 2, wobei bereits über sämtliche Konfigurationen der Teilchen 3, 4, ... gemittelt ist [6, 52, 55].

Basierend auf der OZ-Gleichung wurde 1972 von Anderson und Chandler [24] die Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichung (SSOZ-Gleichung), die Gegenstand aktueller Forschung auf dem Gebiet der Flüssigkeiten darstellt, abgeleitet.

III.1 Theoretische Grundlagen

III.1.1 Die SSOZ-Gleichung und ihre Abschlussrelation

III.1.1.1 Reine Komponenten

Im Gegensatz zur atomaren Ornstein-Zernike-Gleichung kann mit der Site-Site-Ornstein-Zernike-Gleichung die intramolekulare Struktur der die kondensierte Phase aufbauenden Moleküle berücksichtigt werden. Die Moleküle werden dabei in sogenannte Sites, die ein Atom oder eine Atomgruppe repräsentieren, aufgeteilt.

In Abbildung III.1 sind zwei identische Moleküle 1 und 2, die jeweils aus den Sites i und j bestehen, dargestellt. Der intramolekulare Site-Site-Abstand ist durch l_{ij} , der intermolekulare Site-Site-Abstand durch r gegeben.

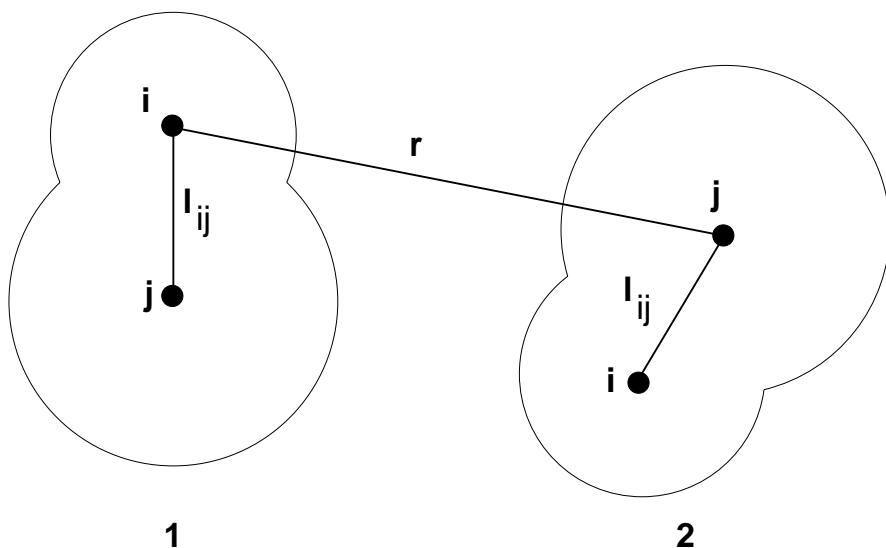


Abbildung III.1: Darstellung der Site-Site-Wechselwirkung zweier 2-atomiger Moleküle bestehend aus den Sites i und j , Graphik nach [6]

Die SSOZ-Gleichung, von Chandler *et al.* [24] entwickelt, kann unmittelbar aus der OZ-Gleichung abgeleitet werden. Dazu werden sowohl die gesamte Wechselwirkungsenergie des Systems, als auch die totale und direkte Korrelationsfunktion in intramolekulare und intermolekulare Anteile aufgeteilt [6]. Zusätzlich wird noch eine intramolekulare Korrelationsfunktion $w_{ij}(r)$

$$w_{ij}(r) = \delta_{ij} \delta(r) + (1 - \delta_{ij}) \frac{\delta(r - l_{ij})}{4\pi l_{ij}^2} \quad (\text{III.3})$$

eingeführt, mit der Diracschen Deltafunktion δ (Anhang A.5) und dem Kronecker-Symbol δ_{ij} (Anhang A.4). Daraus ergibt sich dann bei gleichzeitiger Transformation in den Fourier-Bessel-Raum (Definition in Anhang A.1.1) die SSOZ-Gleichung in Matrixschreibweise zu

$$\hat{\mathbf{h}} = \hat{\mathbf{w}} \hat{\mathbf{c}} \hat{\mathbf{w}} + \rho \hat{\mathbf{w}} \hat{\mathbf{c}} \hat{\mathbf{h}} \quad (\text{III.4})$$

Alle auftretenden Matrizen $\hat{\mathbf{A}}$ bestehen aus den Elementen $\hat{A}_{ij}(k)$ mit der Variablen k im Fourier-Bessel-Raum. Dabei gilt für ein Molekül aus K Sites: $1 \leq i, j \leq K$. Wird der intramolekulare Abstand zweier Sites i und j durch l_{ij} gegeben, so sind die Elemente der intramolekularen Strukturmatrix $\hat{\mathbf{w}}$ für starre Moleküle im Fourier-Raum in der folgenden Weise definiert:

$$\hat{w}_{ij}(k) = \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \frac{\sin(k l_{ij})}{k l_{ij}} \quad (\text{III.5})$$

Da die SSOZ-Gleichung sowohl die totale, als auch die direkte Korrelationsfunktion als Unbekannte enthält, wird zu ihrer Lösung noch eine weitere Gleichung, die sogenannte Abschlussrelation benötigt. Im Ortsraum, charakterisiert durch die Variable r , ist diese für $1 \leq i, j \leq K$ durch den Ausdruck

$$g_{ij}(r) = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + b_{ij}(r)\right) \quad (\text{III.6})$$

gegeben. Darin ist durch $g_{ij}(r)$ die Paarverteilungsfunktion zwischen den Site i und j zweier Moleküle gegeben. Sie ist mit der direkten Korrelationsfunktion $h_{ij}(r)$ über den Zusammenhang $g_{ij}(r) = h_{ij}(r) + 1$ verknüpft. Das Paarpotential zwischen zwei Sites i und j ist durch $u_{ij}(r)$ gegeben. Dieses muss, um die SSOZ-Gleichung und ihre Abschlussrelation lösen zu können, als Input-Größe gegeben sein. Die in der Abschlussrelation auftauchende Brückenfunktion $b_{ij}(r)$ kann durch verschiedene Ansätze approximiert werden. Dazu wird häufig die Percus-Yevick-Gleichung (PY-Gleichung) [44, S. 144] mit

$$b_{ij}(r) = \ln(1 + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)) - h_{ij}(r) + c_{ij}(r) \quad (\text{III.7})$$

verwendet. Damit erhält man durch Kombination mit Gleichung (III.6) für die Abschlussrelation:

$$g_{ij}(r) = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} u_{ij}(r)\right) (1 + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)) \quad (\text{III.8})$$

Eine alternative Näherung für die Brückenfunktion ist die Hypernetted-Chain-Abschlussrelation (HNC-Abschlussrelation) [44, S. 150] mit

$$b_{ij}(r) = 0 \quad (\text{III.9})$$

Daraus ergibt sich mit Gleichung (III.6):

$$g_{ij}(r) = \exp\left(-\frac{1}{k_B T} u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)\right) \quad (\text{III.10})$$

Nach Lue *et al.* [97] liefert die HNC-Abschlussrelation insbesondere für polare Flüssigkeiten gute Ergebnisse. In dieser Arbeit wurde zur Lösung der SSOZ-Gleichung ausschließlich die HNC-Abschlussrelation verwendet.

Aus den Bemühungen heraus, die Vorhersagekraft der SSOZ-Gleichung zu verbessern, wurde von Chandler *et al.* eine weitere Integralgleichung, die Chandler-Silbey-Ladanyi-Gleichung (CSL-Gleichung) [25] entwickelt. Ausführliche Untersuchungen zum Vergleich der Vorhersagekraft der SSOZ-Gleichung und CSL-Gleichung für Wasser wurden von Lue und Blankschtein [97] durchgeführt. Ein Analyse ihrer Ergebnisse zeigt allerdings, dass nicht in jedem Fall die CSL-Gleichung zu den besseren Resultaten führt. Da also in der Güte der Vorausberechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser durch die Benutzung der CSL-Gleichung im Vergleich zur SSOZ-Gleichung keine grundlegende Verbesserung zu erkennen ist und für die Lösung der CSL-Gleichung ungleich mehr Rechenzeit aufgewendet werden muss, beschränken sich in dieser Arbeit die Untersuchungen nur auf die SSOZ-Gleichung.

III.1.1.2 Mischungen und unendlich verdünnte Lösungen

Ausgehend von der SSOZ-Gleichung für reine Komponenten (III.4) kann diese leicht auf ein System bestehend aus zwei Komponenten erweitert werden [62].

$$\hat{h} = \hat{w} \hat{c} \hat{w} + \rho \hat{w} \hat{c} \hat{h} \quad (\text{III.11})$$

Gegeben seien zwei Spezies u und v , wobei u aus N_u und v aus N_v Sites besteht. Damit ist die Gesamtzahl an Sites η im System gegeben durch

$$\eta = N_u + N_v \quad (\text{III.12})$$

Alle in der SSOZ-Gleichung auftauchenden Matrizen bestehen somit aus $\eta \cdot \eta$ Elementen mit dem allgemeinen Aufbau eine Matrix A :

$$\left(\begin{array}{ccc|ccc} a_{u1u1} & \cdots & a_{u1uN_u} & a_{u1v1} & \cdots & a_{u1vN_v} \\ \vdots & & \vdots & & & \vdots \\ a_{uN_uu1} & \cdots & a_{uN_uuN_u} & a_{uN_uv1} & \cdots & a_{uN_uvN_v} \\ \hline a_{v1u1} & \cdots & a_{v1uN_u} & a_{v1v1} & \cdots & a_{v1vN_v} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{vN_vu1} & \cdots & a_{vN_vuN_u} & a_{vN_vv1} & \cdots & a_{vN_vvN_v} \end{array} \right)$$

Die darin auftretende Indizierung definiert die Komponenten u bzw. v und gibt zusätzlich den Site-Index der jeweiligen Komponente an. Aus dieser Matrix-Darstellung wird ersichtlich, dass die linke obere und rechte untere Matrix-Hälfte nur die Indizes einer einzigen Komponente tragen, die Elemente der linken unteren und rechten oberen Matrix-Hälfte hingegen beinhalten Elemente mit Indizes aus beiden Komponenten u und v . Die Matrix kann in symbolisierter Form daher in der folgenden Weise dargestellt werden:

$$\left(\begin{array}{c|c} A_{uu} & A_{uv} \\ \hline A_{vu} & A_{vv} \end{array} \right)$$

In Gleichung (III.11) ist durch ρ eine Diagonalmatrix mit den Elementen $\rho_{M_\alpha M'_\beta} = \delta_{M_\alpha M'_\beta} \rho_M$. Darin stellt ρ_M die Teilchenzahldichte der Spezies M dar. $\delta_{M_\alpha M'_\beta}$ ist das Kronecker-Symbol, wobei gilt

$$\delta_{M_\alpha M'_\beta} = \begin{cases} 1 & : M = M' \wedge \alpha = \beta \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases}$$

Die Strukturmatrix $\hat{\mathbf{w}}$ beschreibt die intramolekulare Struktur beider Komponenten. Sie ist folgendermaßen aufgebaut:

$$w_{M_\alpha M'_\beta} = \begin{cases} \frac{\sin(k l_{M_\alpha M'_\beta})}{k l_{M_\alpha M'_\beta}} & : M = M' \wedge \alpha \neq \beta \\ 1 & : M = M' \wedge \alpha = \beta \\ 0 & : M \neq M' \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

Die SSOZ-Gleichung teilt sich dann unter Berücksichtigung des besonderen Aufbaus der Matrizen $\hat{\mathbf{w}}$ und ρ in drei Teilgleichungen auf:

$$\hat{\mathbf{h}}_{vv} = \hat{\mathbf{w}}_v \hat{\mathbf{c}}_{vv} \hat{\mathbf{w}}_v + \hat{\mathbf{w}}_v \hat{\mathbf{c}}_{vv} \rho_v \hat{\mathbf{h}}_{vv} + \hat{\mathbf{w}}_v \hat{\mathbf{c}}_{vu} \rho_u \hat{\mathbf{h}}_{uv} \quad (\text{III.14-a})$$

$$\hat{\mathbf{h}}_{uv} = \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uv} \hat{\mathbf{w}}_v + \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uv} \rho_v \hat{\mathbf{h}}_{vv} + \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uu} \rho_u \hat{\mathbf{h}}_{uv} \quad (\text{III.14-b})$$

$$\hat{\mathbf{h}}_{uu} = \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uu} \hat{\mathbf{w}}_u + \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uu} \rho_u \hat{\mathbf{h}}_{uu} + \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uv} \rho_v \hat{\mathbf{h}}_{vu} \quad (\text{III.14-c})$$

Zur Berechnung eines Systems bestehend aus dem Lösungsmittel v und der gelösten Komponente u in unendlicher Verdünnung muss der Grenzübergang $\rho_u \rightarrow 0$ eingeführt werden, was zu dem Gleichungssatz

$$\hat{\mathbf{h}}_{vv} = \hat{\mathbf{w}}_v \hat{\mathbf{c}}_{vv} \hat{\mathbf{w}}_v + \hat{\mathbf{w}}_v \hat{\mathbf{c}}_{vv} \rho_v \hat{\mathbf{h}}_{vv} \quad (\text{III.15-a})$$

$$\hat{\mathbf{h}}_{uv} = \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uv} \hat{\mathbf{w}}_v + \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uv} \rho_v \hat{\mathbf{h}}_{vv} \quad (\text{III.15-b})$$

$$\hat{\mathbf{h}}_{uu} = \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uu} \hat{\mathbf{w}}_u + \hat{\mathbf{w}}_u \hat{\mathbf{c}}_{uu} \rho_u \hat{\mathbf{h}}_{uu} \quad (\text{III.15-c})$$

führt. Gleichung (III.15-a) stellt dabei die SSOZ-Gleichung für das reine Lösungsmittel dar. Die Gleichungen (III.15-b) bzw. (III.15-c) beschreiben die Solute-Solvans- bzw. Solute-Solute-Korrelationen.

III.1.2 Potentialansätze im SSOZ-Formalismus

Ein allgemeiner Ansatz, die intermolekulare Wechselwirkungsenergie $U_N = U_N(1, 2, \dots, N)$ zwischen N Molekülen zu berechnen, teilt die einzelnen Anteile in Zwei-, Drei-, Vierteilchen und höhere Wechselwirkungsterme auf:

$$U_N = \sum_{i < j}^N U_{ij}(1, 2) + \sum_{i < j < k}^N U_{ijk}(1, 2, 3) + \sum_{i < j < k < l}^N U_{ijkl}(1, 2, 3, 4) + \dots \quad (\text{III.16})$$

In der Praxis vernachlässigt man jedoch bis auf den Zweierteilchenwechselwirkungsterm alle weiteren Anteile, da sie nur mit sehr großem Aufwand zu bearbeiten sind, so dass sich dann aus Gleichung (III.16) ergibt:

$$U_N = \sum_{i < j}^N U_{ij}(1, 2) \quad (\text{III.17})$$

Oftmals wird der Fehler, der durch diese Vernachlässigung eingeführt wird, durch Anpassung der Zweiteilchenwechselwirkungsanteile an experimentelle Ergebnisse kompensiert.

Die gesamte bimolekulare Wechselwirkungsenergie ergibt sich dann aus der Summe der intermolekularen Site-Site-Wechselwirkungsenergien:

$$U(1, 2) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K u_{ij}(r) \quad (\text{III.18})$$

Das Wechselwirkungspotential, in den zur SSOZ gehörenden Abschlussrelationen ist auf diese Zweiteilchenwechselwirkung reduziert. Um die Eigenschaften kondensierter Phasen mit der SSOZ-Gleichung und ihrer Abschlussrelation berechnen zu können, muss also das Zweiteilchenwechselwirkungspotential $u_{ij}(r)$ zwischen den einzelnen Sites verschiedener Moleküle gegeben sein. In der Literatur werden zur Beschreibung solcher intermolekularen Zweierwechselwirkungen verschiedene Typen von Potentialmodellen vorgeschlagen. Die einfachsten sind dabei durch das Hartkugelpotential mit dem Teilchendurchmesser σ

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & : \text{für } r \leq \sigma \\ 0 & : \text{für } r > \sigma \end{cases} \quad (\text{III.19})$$

und das Kastenpotential

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & : \text{für } 0 \leq r \leq \sigma \\ -\varepsilon_{ij} & : \text{für } \sigma \leq r < R_{ij} \\ 0 & : \text{für } r \geq R_{ij} \end{cases} \quad (\text{III.20})$$

gegeben. Weitere Potentialmodelle sind das Buckinghampotential

$$u_{ij}(r) = A \exp(-B r) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8} \quad (\text{III.21})$$

bzw. das sogenannte $6-m$ -Potential

$$u_{ij}(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^6} \quad (\text{III.22})$$

In den nachfolgenden Untersuchungen wird ausschließlich ein Spezialfall des $6-m$ -Potentials mit $m = 12$, das Lennard-Jones-Potential u_{ij}^{LJ}

$$u_{ij}^{LJ}(r) = 4 \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right) \quad (\text{III.23})$$

verwendet. Der darin enthaltene $1/r^6$ -Anteil beschreibt Dispersionswechselwirkungen, wohingegen der repulsive Term durch eine $1/r^{12}$ Abhängigkeit dargestellt wird. Im LJ-Potential liegt für $r = 2^{1/6} \sigma_{ij}$ ein Minimum mit der Potentialtiefe ε_{ij} vor. Die Nullstelle ist bei σ_{ij} zu finden. In Graphik III.2 ist ein für das Lennard-Jones-Potential typischer Kurverlauf dargestellt. Ihm liegen die Parameter $\sigma_{12} = 1.75 \text{ \AA}$ und $\varepsilon_{12} = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ zugrunde.

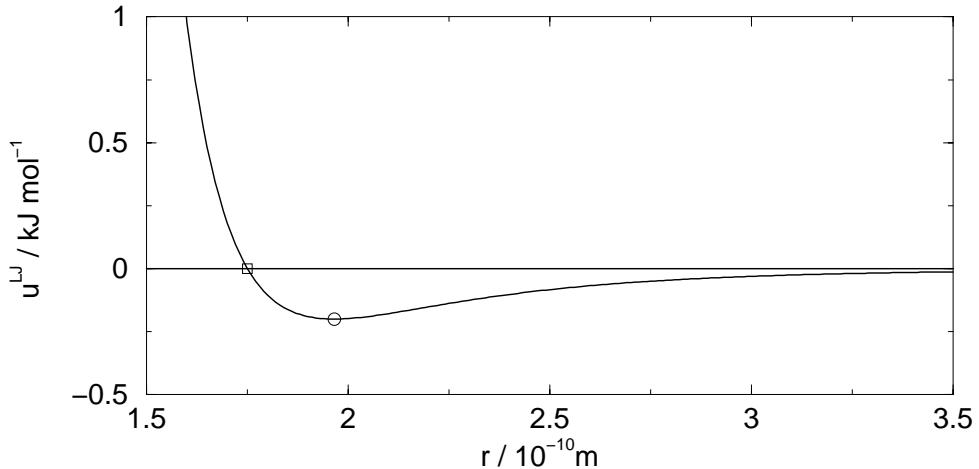


Abbildung III.2: Abstandsabhängigkeit der Lennard-Jones-Wechselwirkung für die Site-Parameter $\sigma_{12} = 1.75 \text{ \AA}$ und $\varepsilon_{12} = 200 \text{ J mol}^{-1}$, (Nullstelle: \square , Minimum: \circ)

Um die intermolekulare Wechselwirkung zweier gleicher Moleküle, die aus n verschiedenen Sites bestehen, beschreiben zu können, muss für jede Site-Site-Kombination ij ein Parameterpaar ε_{ij} und σ_{ij} bekannt sein. Das sind insgesamt $n(n+1)$ verschiedene Lennard-Jones-Parameter. Um diese hohe Zahl von Parametern reduzieren zu können, werden oftmals die Lorentz-Berthelotschen Mischungsregeln verwendet. Diese besagen, dass die Parameter ε_{ij} und σ_{ij} zur Berechnung des Wechselwirkungspotentials zweier verschiedener Sites i und j aus Parametern, die die Wechselwirkung zweier gleicher Sites ii und jj beschreiben, berechnet werden können:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (\text{III.24-a})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (\text{III.24-b})$$

Damit reduziert sich die Zahl der zu bestimmenden Lennard-Jones-Parameter auf $2n$. Wie später im rechnerexperimentellen Teil noch gezeigt werden wird, lassen sich bei Verwendung der Lorentz-Berthelotschen Mischungsregeln für viele Systeme keine Parametersätze finden, die das System bezüglich experimenteller Daten hinreichend genau beschreiben. Zusätzlich wird im SSOZ-Formalismus das Lennard-Jones-Potential noch mit einem Coulomb-Anteil u_{ij}^C überlagert. Somit lässt sich das Site-Site-Potential durch

$$u_{ij}(r) = u_{ij}^C(r) + u_{ij}^{LJ}(r) \quad (\text{III.25})$$

mit dem Coulombanteil

$$u_{ij}^C(r) = \frac{q_i q_j e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} \quad (\text{III.26})$$

und dem Lennard-Jones-Anteil nach Gleichung (III.23) beschreiben. Die Partialladungen eines Sites i sind durch q_i gegeben. Das Coulombpotential stellt darin den langreichweiten, das Lennard-Jones-Potential den kurzreichweiten Anteil dar. In den Ausdrücken (III.25), (III.26) und (III.23)

ist der intermolekulare Abstand zweier Sites i und j durch r gegeben. Für die Wahl der Site-Ladungen des Coulombpotentials ist in einem neutralen Molekül die Randbedingung

$$\sum_{i=1}^K q_i = 0 \quad (\text{III.27})$$

zu beachten, so dass für eine aus n verschiedenen Sites bestehende Spezies ($n - 1$) Ladungen spezifiziert werden müssen. In Graphik III.3 ist für die Ladungen $q_1 = 0.1 e_0$ und $q_2 = 0.3 e_0$ die Abstandsabhängigkeit der Coulombwechselwirkung dieser zwei Ladungen dargestellt.

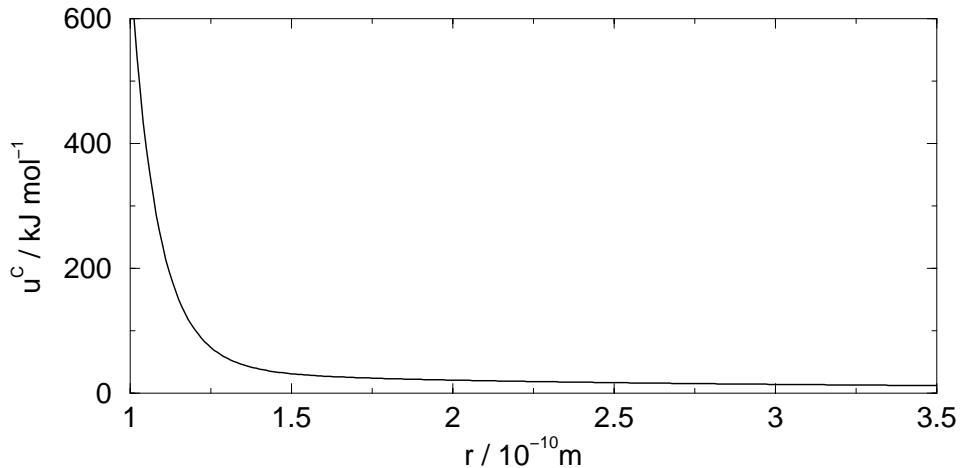


Abbildung III.3: Abstandsabhängigkeit der Coulombwechselwirkung für die Site-Ladungen $q_1 = 0.1 e_0$ und $q_2 = 0.3 e_0$

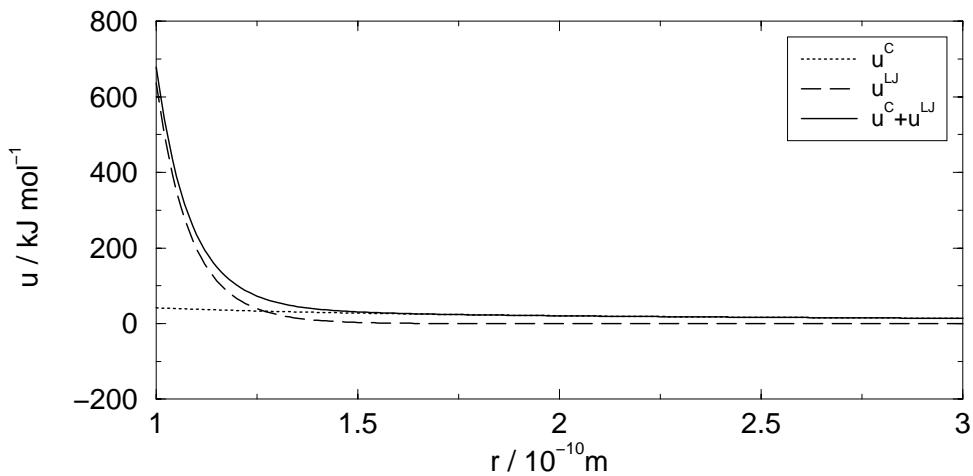


Abbildung III.4: Abstandsabhängigkeit des Gesamtwechselwirkungspotentials und seiner Anteile für $\sigma_{12} = 1.75 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{12} = 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $q_1 = 0.1 e_0$ und $q_2 = 0.3 e_0$

Eine graphische Gegenüberstellung des Coulomb- bzw. Lennard-Jones-Anteils und einer Überlagerung aus Coulomb- und Lennard-Jones-Anteil an der Wechselwirkung zweier Sites ist in Abbildung III.4 zu finden. Daraus wird ersichtlich, dass die Lennard-Jones-Wechselwirkung vor allem

für kleine Site-Site-Abstände und die Coulomb-Wechselwirkung vor allem für große Site-Site-Abstände zur Gesamtwechselwirkung beiträgt. Daraus resultieren auch die Begriffe short-range-Potential und long-range-Potential bezüglich dieser Potentiale.

Oftmals findet man das Lennard-Jones-Potential nicht in seiner üblichen Notation, wie in Gleichung (III.23) formuliert, mit den Parametern σ_{ij} und ϵ_{ij} , sondern in der Form:

$$u_{ij}^{LJ}(r) = \frac{A_{ij}}{r^{12}} - \frac{B_{ij}}{r^6} \quad (\text{III.28})$$

Ein Vergleich der beiden Gleichungen (III.23) und (III.28) liefert:

$$A_{ij} = 4 \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} \quad (\text{III.29-a})$$

$$B_{ij} = 4 \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 \quad (\text{III.29-b})$$

Die Parameter können daher problemlos ineinander umgerechnet werden. Allerdings werden bei Verwendung der Notation nach Gleichung (III.24-a) die Mischungsregeln wie folgt formuliert:

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} A_{jj}} \quad (\text{III.30-a})$$

$$B_{ij} = \sqrt{B_{ii} B_{jj}} \quad (\text{III.30-b})$$

Bei einer Übertragung eines Satzes A_{ii}, B_{ii} in das System $\sigma_{ii}, \epsilon_{ii}$ ist daher darauf zu achten, dass in diesem Fall aus Konsistenzgründen die Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot nicht angewendet werden können. Es gelten dann stattdessen die Zusammenhänge:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}} \quad (\text{III.31-a})$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (\text{III.31-b})$$

III.1.3 Die Berechnung thermodynamischer Größen basierend auf der SSOZ-Integralgleichungstheorie

III.1.3.1 Thermodynamische Größen von Reinstoffen

Neben der Berechnung von strukturellen Eigenschaften in Form von Paarverteilungsfunktionen bietet die Statistische Mechanik die Möglichkeit, in einem ersten Schritt thermodynamische Eigenschaften von Reinstoffen in ihrer kondensierten Form vorausberechnen.

Die kondensierte Phase unterscheidet sich von der idealen Gasphase durch intermolekulare Wechselwirkungen. In Form des oben formulierten Potentialansatzes (Gleichung (III.18)) sind diese Bestandteil der SSOZ-Gleichung. Daher können mit dem SSOZ-Formalismus die auf dieser Wechselwirkung beruhenden energetischen Unterschiede, die sogenannten Exzessgrößen, zwischen der

kondensierten und der idealen Gasphase berechnet werden (Graphik III.5). Die Exzessgrößen werden im SSOZ-Formalismus im kanonischen Ensemble, also für den Satz unabhängiger Variablen N, V und T berechnet.

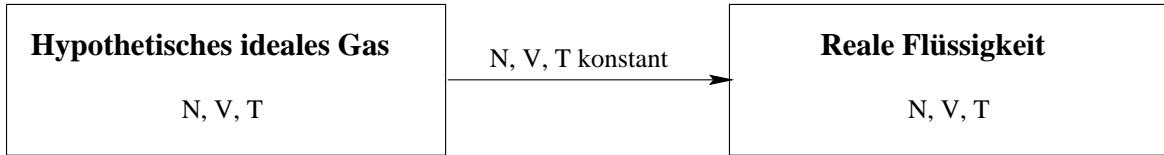


Abbildung III.5: Referenzzustand für die Exzessenergien der Statistischen Mechanik

Da sowohl für die hypothetische ideale Gasphase, als auch für die reale Flüssigkeit die Variablen N, V und T mit identischen Werten belegt sind, unterscheiden sich beide Phasen in ihrem Druck. Der Druck p^{id} der idealen Gasphase berechnet sich über das ideale Gasgesetz, wohingegen der Druck der kondensierten Phase durch p^l gegeben ist. Die Exzessgrößen können für jede thermodynamische Funktion $Y^{ex}(V, T, N)$ über den Zusammenhang

$$Y^{ex}(V, T, N) = Y^l(V, T, N) - Y^{id}(V, T, N) \quad (\text{III.32})$$

definiert werden.

Im Rahmen der HNC-Näherung im SSOZ-Formalismus können Ausdrücke für die Berechnung der molaren inneren Exzessenergie U^{ex} , der molaren Exzessenergie nach Helmholtz F^{ex} und des chemischen Exzesspotentials μ^{ex} als Funktion der totalen und direkten Korrelationsfunktion gemäß den Arbeiten von Singer und Chandler [126] sowie von Lue und Blankschtein [97] angegeben werden:

$$U^{ex} = 2 N_A \rho \pi \int_0^\infty \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K g_{ij}(r) u_{ij}(r) r^2 dr \quad (\text{III.33})$$

$$F^{ex} = 2 N_A k_B T \frac{1}{\rho} \pi \left(\rho^2 \int_0^\infty \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \left(c_{ij}(r) - \frac{1}{2} h_{ij}^2(r) \right) r^2 dr - \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty (\text{Tr}(\rho \hat{\mathbf{w}} \hat{\mathbf{c}}) + \ln \det(1 - \rho \hat{\mathbf{w}} \hat{\mathbf{c}})) k^2 dk \right) \quad (\text{III.34})$$

$$\mu^{ex} = 4 N_A k_B T \rho \pi \int_0^\infty \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \left(\frac{1}{2} h_{ij}(r) (h_{ij}(r) - c_{ij}(r)) \right) r^2 dr \quad (\text{III.35})$$

Die Angabe dieser Ausdrücke zur Berechnung von Exzessenergien unter Verwendung der Ergebnisse des SSOZ-Formalismus ist ausreichend, um alle weiteren thermodynamischen Exzessgrößen des kanonischen Ensembles mit seinen unabhängigen Variablen N , V und T berechnen zu können. Die experimentelle Thermodynamik hingegen bezieht sich in der Regel auf die unabhängigen Variablen N , p und T . Infolgedessen müssen die Exzessgrößen in Bezug gesetzt werden zu den Größen aus der experimentellen Thermodynamik. Da für gegebenes N , V und T die flüssige Phase unter dem Druck p^l , die gasförmige Phase unter dem Druck p^{id} steht, gelten die Zusammenhänge:

$$Y^l(V, T, N) = Y^l(p^l, T, N) \quad (\text{III.36})$$

und

$$Y^{id}(V, T, N) = Y^{id}(p^{id}, T, N) \quad (\text{III.37})$$

Sie ermöglichen es, jede thermodynamische Größe aus dem Variablenatz N, V, T in den Variablenatz N, p, T und umgekehrt zu transformieren.

Mit der Einführung des molaren Volumens v ergibt sich für die molare innere Exzessenergie U^{ex} unter Berücksichtigung der Gleichungen (III.32), (III.36) und (III.37) folgender Ausdruck:

$$U^{ex}(v, T) = U^l(p^l, T) - U^{id}(p^{id}, T) \quad (\text{III.38})$$

Mit der aus der Fundamentalgleichung resultierenden Relation

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{III.39})$$

können sowohl $U^l(p^l, T)$ als auch $U^{id}(p^{id}, T)$ in Ausdruck (III.38) auf den Standarddruck p° bezogen werden:

$$U^l(p^l, T) = U^l(p^\circ, T) - \int_{p^\circ}^{p^l} p \left(\frac{\partial v^l}{\partial p}\right)_T dp - \int_{p^\circ}^{p^l} T \left(\frac{\partial v^l}{\partial T}\right)_p dp \quad (\text{III.40-a})$$

$$U^{id}(p^{id}, T) = U^{id}(p^\circ, T) - \int_{p^\circ}^{p^{id}} p \left(\frac{\partial v^{id}}{\partial p}\right)_T dp - \int_{p^\circ}^{p^{id}} T \left(\frac{\partial v^{id}}{\partial T}\right)_p dp \quad (\text{III.40-b})$$

wenn v^l das molare Volumen der kondensierten Phase und v^{id} das molare Volumen des idealen Gases darstellt. Die Unterscheidung zwischen den beiden Volumina v^l und v^{id} muss, obwohl beide bei gleicher Temperatur den gleichen Wert besitzen, wegen ihres unterschiedlichen Verhaltens bzgl. der Temperatur- und Druckabhängigkeit durchgeführt werden.

In analoger Weise kann ein Ausdruck für die molare Exzessenergie nach Helmholtz hergeleitet werden:

$$F^{ex}(v, T) = F^l(p^l, T) - F^{id}(p^{id}, T) \quad (\text{III.41})$$

mit

$$F^l(p^l, T) = F^l(p^\circ, T) - \int_{p^\circ}^{p^l} p \left(\frac{\partial v^l}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{III.42-a})$$

$$F^{id}(p^{id}, T) = F^{id}(p^\circ, T) - \int_{p^\circ}^{p^{id}} p \left(\frac{\partial v^{id}}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{III.42-b})$$

Für das chemische Exzesspotential $\mu^{ex}(v, T)$ einer reinen Komponente ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen (III.32), (III.36) und (III.37) der Zusammenhang mit dem chemischen Potential $\mu^l(p^l, T)$ der flüssigen Phase zu

$$\mu^{ex}(v, T) = \mu^l(p^\circ, T) + \int_{p^\circ}^{p^l} v^l dp - \mu^{id}(p^\circ, T) - \int_{p^\circ}^{p^{id}} v^{id} dp \quad (\text{III.43})$$

III.1.3.2 Thermodynamische Größen in unendlicher Verdünnung

Im Rahmen der SSOZ/HNC-Integralgleichungstheorie kann ein Ausdruck für das chemische Exzesspotential $\Delta\mu_u^{ex,\diamond}(v, T)$ einer Komponente u in unendlicher Verdünnung im Konzentrationsmaß Molarität, symbolisiert durch \diamond angegeben werden [146, 147]:

$$\Delta\mu_u^{ex,\diamond}(v, T) = 4 N_A k_B T \rho \pi \int_0^\infty \sum_{i=1}^{N_u} \sum_{j=1}^{N_v} \left(\frac{1}{2} h_{ij}(r) (h_{ij}(r) - c_{ij}(r)) \right) r^2 dr \quad (\text{III.44})$$

Die Indizes i bzw. j beziehen sich darin jeweils auf ein Site der Komponente u bzw. v . Gleichzeitig gilt die Beziehung

$$\begin{aligned} \Delta\mu_u^{ex,\diamond}(v, T) &= \mu_u^{re,\diamond}(v, T) - \mu_u^{id}(v, T) \\ &= \mu_u^{re,\diamond}(p^l, T) - \mu_u^{id}(p^{id}, T) \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

wobei durch p^l der zu (v, T) zugehörige Druck, der auf der flüssigen Phase lastet, gegeben ist. Der Druck p^{id} der idealen Gasphase ist durch

$$p^{id} = c^\ominus R T \quad (\text{III.46})$$

gegeben, wenn c^\ominus die Bezugskonzentration darstellt. In dieser Arbeit gilt: $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Durch $\mu_u^{re,\diamond}$ ist das chemische Potential der gelösten Komponente u , durch μ_u^{id} das chemische Potential der reinen Komponente u in der idealen Gasphase gegeben.

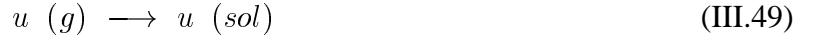
Unter Verwendung des Zusammenhangs

$$\mu_u^{id}(p^{id}, T) = \mu_u^{id}(p^l, T) + \int_{p^l}^{p^{id}} v_u^{id}(p) dp \quad (\text{III.47})$$

mit dem molaren Volumen $v_u^{id}(p)$ der Komponente u in der idealen Gasphase ergibt sich folgender Ausdruck

$$\Delta\mu_u^{ex,\diamond} = \mu_u^{re,\diamond}(p^l, T) - \mu_u^{id}(p^l, T) + R T \ln\left(\frac{p^l}{p^{id}}\right) \quad (\text{III.48})$$

In der phänomenologischen Thermodynamik bezieht sich der Solvatationsvorgang einer Komponente u im Lösungsmittel v bei konstantem Druck und konstanter Temperatur auf folgende Reaktion:



Dementsprechend ist die molare Solvatationsenergie nach Gibbs $\Delta G_u^{sol,\ominus}(p, T)$ definiert als

$$\Delta G_u^{sol,\ominus}(p^l, T) = \mu_u^{sol,\ominus}(p^l, T) - \mu_u^{g,\ominus}(p^l, T) \quad (\text{III.50})$$

Das Symbol \ominus steht darin für noch näher zu definierende Bezugszustände. Wählt man für das chemische Potential der Komponente u in kondensierter Phase bzw. Gasphase jeweils den Bezugszustand Molarität, gekennzeichnet durch \diamond , so ist Gleichung (III.50), wenn sich die Gasphase ideal verhält, in der folgenden Weise zu formulieren:

$$\Delta G_u^{sol,\diamond}(p^l, T) = \mu_u^{sol,\diamond}(p^l, T) - \mu_u^{id}(p^{id}, T) \quad (\text{III.51})$$

Der Druck p^{id} berechnet sich für gegebene Bezugskonzentration c^\ominus nach Gleichung (III.46).

Unter Verwendung der Beziehung (III.47) ergibt sich aus Gleichung (III.51):

$$\Delta G_u^{sol,\diamond}(p^l, T) = \mu_u^{sol,\diamond}(p^l, T) - \mu_u^{id}(p^l, T) + R T \ln\left(\frac{p^l}{p^{id}}\right) \quad (\text{III.52})$$

Ein Vergleich der Gleichungen (III.52) und (III.48) zeigt, dass gilt:

$$\Delta G_u^{sol,\diamond}(p, T) = \Delta\mu_u^{ex,\diamond}(p, T) \quad (\text{III.53})$$

Von Kirkwood und Buff [86] wurde ein Ausdruck zur Berechnung des partiellen molaren Volumens $V_u^{sol,\diamond}$ * der gelösten Komponente in der kondensierten Phase hergeleitet:

$$V_u^{sol,\diamond} = \frac{1 + (\hat{h}_{vv}(0) - \hat{h}_{uv}(0)) \rho_v}{\rho_u + \rho_v + \rho_u \rho_v (\hat{h}_{vv}(0) + \hat{h}_{uu}(0) - 2 \hat{h}_{uv}(0))} \quad (\text{III.54})$$

Darin ist $\hat{h}_{ij}(0)$ durch

$$\hat{h}_{ij}(0) = 4 \pi \int_0^\infty r^2 h_{ij}(r) dr \quad (\text{III.55})$$

*In der weiteren Arbeit wird synonym zu $V_u^{sol,\diamond}$ die Bezeichnung V^{sol} benutzt

gegeben. Entsprechende Gleichungen werden auch von Lue [98], Perkyns [111] und Imai [67] angegeben und verwendet.

Die Solvatationsentropie $\Delta S_u^{sol,\diamond}$ * kann durch numerische Differentiation der Solvatationsenergie nach Gibbs $\Delta G_u^{sol,\diamond}$ † nach T bei konstantem Druck p berechnet werden:

$$\Delta S_u^{sol,\diamond} = - \left(\frac{\partial \Delta G_u^{sol,\diamond} (p, T)}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.56})$$

III.2 Das direkte Iterationsverfahren zur Lösung der SSOZ-Gleichung

"The Solution of such questions" (bzgl. der Lösung nichtlinearer Gleichungen) "depends on correct judgment, aided by the assistance of God." [66]

Dieses Zitat umschreibt die Probleme bei der Lösung nichtlinearer Gleichungen in sehr treffender Weise. Bei der Behandlung nichtlinearer Gleichungen in einer Variablen oder nichtlinearer Gleichungssysteme in mehreren Variablen ist man ausschließlich auf iterative Lösungsverfahren angewiesen. Der Erhalt der richtigen Lösung hängt dabei vorwiegend von der geschickten Wahl des Lösungsalgorithmus aus dem großen Pool der Iterationsverfahren ab. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei Vorliegen transzenter Gleichungen keine Aussage bezüglich der Zahl der Nullstellen gemacht werden kann. In der Literatur [60, 114] sind viele Verfahren zur Nullstellenbestimmung nichtlinearer Gleichungen (Gleichungssysteme) zu finden, so z. B. das Newton-Verfahren, Sekanten-Verfahren, Pegasus-Verfahren und auch sogenannte Fixpunktiterationen (auch als Picard-Iteration oder direkte Iteration bezeichnet), um nur einige zu nennen.

Die SSOZ-Gleichung und ihre Abschlussrelation stellen ein nichtlineares Gleichungssystem mehrerer Variablen dar, welches nicht analytisch gelöst werden kann. Daher wurden zu ihrer Lösung Iterationsalgorithmen entwickelt, wie z. B. die direkte Iteration [116] oder Vektorextrapolationsverfahren [64, 116]. Bevor nun im Einzelnen auf den Algorithmus zur Lösung der SSOZ, basierend auf dem direkten Iterationsverfahren eingegangen wird, soll dieses an einem Beispiel genauer dargestellt werden.

III.2.1 Eine Einführung in den Algorithmus der direkten Iteration

Gegeben sei eine nichtlineare Funktion $f(x)$, deren Nullstelle bestimmt werden soll. Dazu wird die Gleichung

$$f(x) = 0 \quad (\text{III.57})$$

in die Form

$$x = g(x) \quad (\text{III.58})$$

gebracht. Für diese Umformung stehen in der Regel mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Eine Gleichung der Form $x = g(x)$ wird auch als Fixpunkt-Gleichung bezeichnet. Dasjenige x ,

*In der weiteren Arbeit wird synonym zu $\Delta S_u^{sol,\diamond}$ die Bezeichnung ΔS^{sol} benutzt

†In der weiteren Arbeit wird synonym zu $\Delta \mu_u^{sol,\diamond}$ die Bezeichnung $\Delta \mu^{sol}$ benutzt

welches die Gleichung erfüllt, heißt Fixpunkt. Um nun den Fixpunkt von $g(x)$ numerisch zu berechnen, wählt man eine Startnäherung für x : $x = x_0$ und wendet die Iterationsvorschrift

$$x_{i+1} = g(x_i) \quad (\text{III.59})$$

solange an, bis sich zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Werte x_{i+1} und x_i innerhalb bestimmter Grenzen nicht mehr unterscheiden.

Anhand eines Beispiels zur numerischen Lösung einer nichtlinearen Gleichung einer Variablen sollen die wesentlichen Eigenschaften der direkten Iteration dargestellt werden. Gegeben sei hierzu die Funktion [114], deren Nullstelle berechnet werden soll:

$$f(x) = x - \exp(-x) - 1 \quad (\text{III.60})$$

Im ersten Schritt muss obige Gleichung (III.60) in die Form einer Fixpunkt-Gleichung nach (III.58) gebracht werden. Stellvertretend für die Vielzahl an möglichen Formulierungen sollen hier nur drei vorgestellt werden:

$$x = \exp(-x) + 1 \quad (\text{III.61-a})$$

$$x = -\ln(x - 1) \quad (\text{III.61-b})$$

Mit dem Ausdruck $x = x + \alpha f(x)$ für $\alpha \neq 0$ ist eine weitere Möglichkeit zur Formulierung einer Fixpunktgleichung gegeben:

$$x = x + \alpha (x - \exp(-x) - 1) \quad (\text{III.61-c})$$

Im folgenden werden diese drei Iterationsvorschriften in Bezug auf Konvergenz zur richtigen Lösung und Konvergenzgeschwindigkeit hin untersucht und einander gegenübergestellt. Die Iterationen wurden mit einem Startwert von $x_0 = 2$ gestartet, für das Ende der Iteration wurde folgendes Abbruchkriterium verwendet: $|x_{i+1} - x_i| \leq \varepsilon (|x_{i+1}| + |x_i|)$ [114]. Da die Testrechnungen mit dem Softwarepaket Maple bei 10-stelliger Rechengenauigkeit durchgeführt worden sind, wurde $\varepsilon = 1 \cdot 10^{-9}$ gesetzt. Je nach dem, welche der drei oben erwähnten Iterationsvorschriften bzw. wie der Iterationsparameter α gewählt wurde, unterscheidet sich die Zahl der bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums notwendigen Iterationszyklen, worüber Tabelle III.1 Aufschluss gibt. Wie aus ihr zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Resultate der drei Iterationsvorschriften erheblich voneinander. Das Verfahren nach Gleichung (III.61-a) liefert mit 17 Iterationszyklen sehr schnell eine Lösung der Nullstellenaufgabe. Hingegen kann mit der Vorschrift nach (III.61-b) keine Lösung erhalten werden, da bereits ab dem 2. Iterationszyklus das Argument des \ln in der Iterationsvorschrift negative Werte annimmt. Infolgedessen ist diese Iterationsvorschrift für das Problem ungeeignet. Mit dem Algorithmus nach (III.61-c) können durch Variation von α Bereiche durchschritten werden, die Konvergenz, oszillatorisches Verhalten oder Divergenz zeigen. Auch die Bereiche, die ausschließlich Konvergenz in ihrem Iterationsverhalten aufweisen, unterscheiden sich, je nach Wahl von α sowohl in der Zahl der Iterationszyklen, die bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums notwendig sind, als auch in ihrem Iterationsverhalten erheblich voneinander.

Tabelle III.1: Iterationsverhalten der direkten Iteration

(^(a) ab dem 2. Iterationszyklus wird das Argument des \ln negativ; ^(b) Oszillation zwischen $x=1.278464541$ und $x=1.178464544$ gegen Ende der Iteration, Abbruch nach 20000 Iterationszyklen; ^(c) Oszillation zwischen $x=1.278464509$ und $x=1.278464576$ gegen Ende der Iteration, Abbruch nach 20000 Iterationszyklen; ^(d) Oszillation um die Lösung mit immer kleiner werdender Amplitude, Abbruch nach 20000 Iterationszyklen;)

Vorschrift	Iterationen	Endwert
(III.61-a)	17	1.278464544
(III.61-b)	^(a)	-
(III.61-c), $\alpha = 0.1$	Div.	-
(III.61-c), $\alpha = 0.01$	Div.	-
(III.61-c), $\alpha = -0.01$	1182	1.278464736
(III.61-c), $\alpha = -0.1$	129	1.278464562
(III.61-c), $\alpha = -0.5$	20	1.278464546
(III.61-c), $\alpha = -0.8$	7	1.278464543
(III.61-c), $\alpha = -0.9$	12	1.278464542
(III.61-c), $\alpha = -1.1$	23	1.278464544
(III.61-c), $\alpha = -1.25$	41	1.278464544
(III.61-c), $\alpha = -1.5$	Osz. ^(b)	-
(III.61-c), $\alpha = -1.55$	Osz. ^(c)	-
(III.61-c), $\alpha = -1.555$	Osz. ^(d)	-
(III.61-c), $\alpha = -1.556$	Div.	-

In diesem einfachen Beispiel kann man vor Iterationsbeginn den Wert von α noch abschätzen, um in einem konvergenten Bereich zu iterieren. Aber in der Praxis liegt meist nicht nur eine nichtlineare Gleichung, sondern ein nichtlineares Gleichungssystem vor, welches zu lösen ist. Da es keine allgemeingültigen Regeln gibt, welches Iterationsverfahren nun für welche Problemstellung am besten geeignet ist, können hier nur Erfahrungswerte die Wahl des Iterationsverfahrens bestimmen.

III.2.2 Das einfache direkte Iterationsverfahren

III.2.2.1 Lösung der SSOZ-Gleichung für reine Komponenten

Die SSOZ-Gleichung im Fourier-Bessel-Raum wurde bereits in (III.4) definiert:

$$\hat{\mathbf{h}} = \hat{\mathbf{w}} \hat{\mathbf{c}} \hat{\mathbf{w}} + \rho \hat{\mathbf{w}} \hat{\mathbf{c}} \hat{\mathbf{h}}$$

Um diese in den Fourier-Sinus-Raum zu transformieren, werden nach (Anhang A, Gleichung (I.5)) die Funktionen

$$\hat{h}_{ij}(k) = \tilde{H}_{ij}(k) \frac{4\pi}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (\text{III.62})$$

und

$$\hat{c}_{ij}(k) = \tilde{C}_{ij}(k) \frac{4\pi}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (\text{III.63})$$

in (III.4) eingeführt:

$$k \tilde{\mathbf{H}} = \tilde{\mathbf{w}} k \tilde{\mathbf{C}} \tilde{\mathbf{w}} + \tilde{\mathbf{w}} \tilde{\mathbf{C}} \rho \tilde{\mathbf{H}} 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (\text{III.64})$$

Durch Umformung erhält man schließlich:

$$\tilde{\mathbf{H}} = \left[k \mathbf{E} - \tilde{\mathbf{w}} \tilde{\mathbf{C}} \rho 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2}} \right]^{-1} \left[\tilde{\mathbf{w}} k \tilde{\mathbf{C}} \tilde{\mathbf{w}} \right] \quad (\text{III.65})$$

Um die direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(r)$ gut fouriertransformieren zu können, wird folgender Renormalisierungsansatz nach Ng [108] formuliert:

$$c_{ij}^s(r) = c_{ij}(r) + u_{ij}^{C,erf}(r) \quad (\text{III.66})$$

Es gilt:

$$u_{ij}^{C,erf}(r) = u_{ij}^C \operatorname{erf}(\alpha r) \frac{1}{k_B T} \quad \text{mit } \alpha > 0 \quad (\text{III.67})$$

Unter Verwendung der drei Zusammenhänge

$$C_{ij}(r) = r c_{ij}(r) \quad (\text{III.68-a})$$

$$C_{ij}^s(r) = r c_{ij}^s(r) \quad (\text{III.68-b})$$

und

$$U_{ij}^{C,erf}(r) = r u_{ij}^{C,erf}(r) \quad (\text{III.68-c})$$

ergibt sich die Fourier-Sinus-Transformierte von Gleichung (III.66) zu:

$$\tilde{C}_{ij}^s(k) = \tilde{C}_{ij}(k) + \tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k) \quad (\text{III.69})$$

Kombiniert man die Gleichungen (III.69) und (III.65) mit

$$\tilde{\Gamma}(k) = \tilde{\mathbf{H}}(k) - \tilde{\mathbf{C}}^s(k), \quad (\text{III.70})$$

so folgt daraus die Iterationsgleichung

$$\tilde{\Gamma}(k) = \left[k \mathbf{E} - \tilde{\mathbf{w}} \left(\tilde{\mathbf{C}}^s - \tilde{\mathbf{U}}^{C,erf} \right) \rho 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2}} \right]^{-1} \left[\tilde{\mathbf{w}} k \left(\tilde{\mathbf{C}}^s - \tilde{\mathbf{U}}^{C,erf} \right) \tilde{\mathbf{w}} \right] - \tilde{\mathbf{C}}^s \quad (\text{III.71})$$

In diese Beziehung müssen nun die Elemente der Matrizen $\tilde{\mathbf{w}}$, $\tilde{\mathbf{C}}^s$ und $\tilde{\mathbf{U}}^{C,erf}$ eingehen. Die Elemente von $\tilde{\mathbf{w}}$ berechnen sich nach Gleichung (III.5). Die Berechnung der Größen $\tilde{C}_{ij}^s(k)$ und $\tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k)$ wird nun im Folgenden erklärt:

Die Terme $\tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k)$ berechnen sich aus der Fourier-Sinus-transformierten Form der Gleichung (III.67):

$$\tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k) = \frac{e_0 e_0}{4\pi \epsilon_0 k_B T} \sqrt{\frac{2}{\pi}} z_i z_j \frac{1}{k} \exp\left(-0.25 \frac{k^2}{\alpha^2}\right) \quad (\text{III.72})$$

Nun sind noch die Elemente $\tilde{C}_{ij}^s(k)$ zu berechnen. Mit den Definitionen (III.68-a) und

$$H_{ij}(r) = r h_{ij}(r) \quad (\text{III.73})$$

wird die HNC-Abschlussrelation (Gleichung (III.8)) umgeformt zu:

$$C_{ij}(r) = r \exp \left(-\frac{u_{ij}(r)}{k_B T} + \frac{H_{ij}(r) - C_{ij}(r)}{r} \right) - r - H_{ij}(r) + C_{ij}(r) \quad (\text{III.74})$$

Durch Kombination der Gleichungen (III.74) und (III.66) mit den Gleichungen (III.68-a) und (III.68-b) erhält man:

$$\begin{aligned} C_{ij}^s(r) &= r \exp \left(-\frac{u_{ij}(r)}{k_B T} + u_{ij}^{C,erf}(r) + \frac{H_{ij}(r) - C_{ij}^s(r)}{r} \right) \\ &- r - (H_{ij}(r) - C_{ij}^s(r)) \end{aligned} \quad (\text{III.75})$$

Führt man schließlich noch

$$\Gamma_{ij}(r) = H_{ij}(r) - C_{ij}^s(r) \quad (\text{III.76})$$

ein, so ergibt sich für die HNC-Abschlussrelation folgender Ausdruck, der eine weitere wichtige Gleichung im Iterationsalgorithmus darstellt:

$$C_{ij}^s(r) = r \exp \left(-\frac{u_{ij}(r)}{k_B T} + u_{ij}^{C,erf}(r) + \frac{\Gamma_{ij}(r)}{r} \right) - r - \Gamma_{ij}(r) \quad (\text{III.77})$$

Für gegebene $\Gamma_{ij}(r)$ können die $C_{ij}^s(r)$ berechnet, numerisch zu $\tilde{C}_{ij}^s(k)$ transformiert und in Gleichung (III.71) eingesetzt werden. Im ersten Iterationsschritt muss für $\Gamma_{ij}(r)$ ein Startwert verwendet werden, der in der Regel mit $\Gamma_{ij}^{n=0}(r) = 0$ belegt wird. Die auf diese Weise neu berechneten $\tilde{\Gamma}_{ij}(k)$ werden numerisch zurück in den Ortsraum zu $\Gamma'_{ij}(r)$ transformiert und aus ihnen werden mit

$$\Gamma_{ij}^{n+1}(r) = \beta \Gamma'_{ij}(r) + (1 - \beta) \Gamma_{ij}^n(r) \quad (\text{III.78})$$

neue $\Gamma_{ij}(r)$ für den nächsten Iterationszyklus n berechnet. Hierin ist β ein sogenannter Dämpfungsparameter, der nur auf die Zahl der Iterationszyklen zum Erreichen des Konvergenzkriteriums, nicht aber auf die Ergebnisse Einfluss zeigt, was in Kapitel III.2.3.2 an einem Beispiel gezeigt wird. Das Erreichen der Konvergenz wird durch die Quadratsummennorm q_{sn} nach Gleichung (III.79) bestimmt, die ein bestimmtes Limit ε_{limit} unterschreiten muss.

$$q_{sn} = \sqrt{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \sum_{p=1}^N \left(\Gamma_{ij}^{(n+1)}(r_p) - \Gamma_{ij}^n(r_p) \right)^2} \quad (\text{III.79})$$

Alle Funktionen sind dabei im Ortsraum diskretisiert auf $(r_p)_{1 \leq p \leq N}$, wobei N die Gesamtzahl der Punkte im Ortsraum darstellt.

Die wesentlichen Komponenten des direkten Iterationsalgorithmus sind in Abbildung III.6 dargestellt.

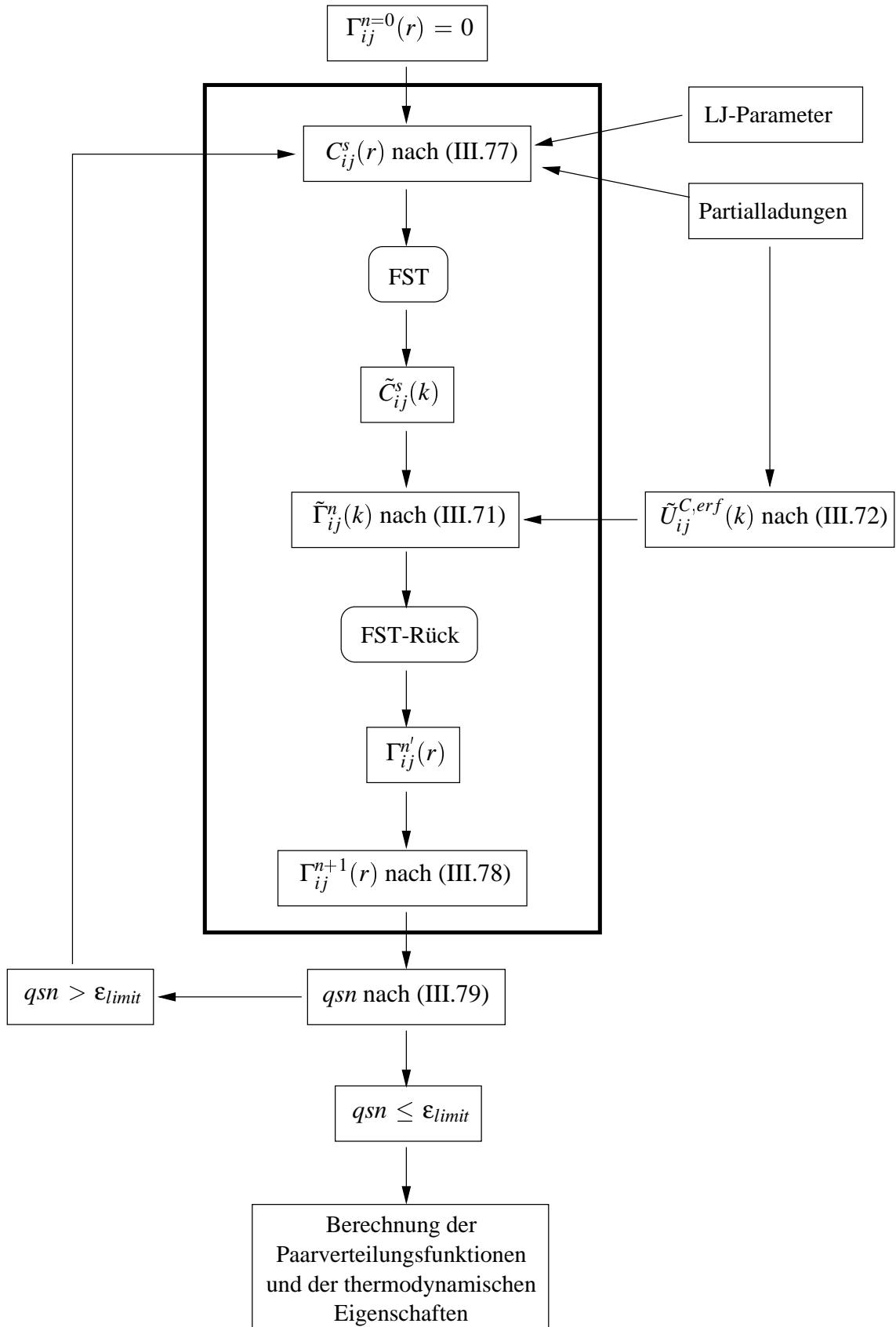


Abbildung III.6: Algorithmus der direkten einfachen Iteration zur Lösung der SSOZ für eine reine Komponente

III.2.2.2 Lösung der SSOZ-Gleichung für die unendliche Verdünnung

Die in Kapitel III.1.1.2 hergeleiteten Gleichungen

$$\hat{\mathbf{h}}_{vv} = \mathbf{w}_v \hat{\mathbf{c}}_{vv} \mathbf{w}_v + \mathbf{w}_v \hat{\mathbf{c}}_{vv} \rho_v \hat{\mathbf{h}}_{vv} \quad (\text{III.80-a})$$

$$\hat{\mathbf{h}}_{uv} = \mathbf{w}_u \hat{\mathbf{c}}_{uv} \mathbf{w}_v + \mathbf{w}_u \hat{\mathbf{c}}_{uv} \rho_v \hat{\mathbf{h}}_{vv} \quad (\text{III.80-b})$$

bilden die Grundlage für die Berechnung von Eigenschaften unendlich verdünnter Lösungen.

Zur Lösung der SSOZ-Gleichung für unendliche Verdünnung (III.80-b) ist die Berechnung von $\hat{\mathbf{h}}_{vv}$ aus der SSOZ-Gleichung für reine Komponenten (III.80-a) notwendige Grundlage. Auf Basis des Algorithmus zur Lösung der SSOZ-Gleichung für reine Komponenten nach Kapitel III.2.2.1 wird im Folgenden ein Algorithmus zur Lösung der SSOZ-Gleichung für die unendliche Verdünnung dargestellt.

Zunächst ist die Gleichung (III.80-b) aus dem Fourier-Bessel-Raum in den Fourier-Sinus-Raum zu transformieren. Unter Verwendung der Zusammenhänge (III.62) und (III.63) ergibt sich für die Fourier-Sinus-Transformierte von (III.80-b):

$$\tilde{\mathbf{H}}_{uv} = \tilde{\mathbf{w}}_u \tilde{\mathbf{C}}_{uv} \tilde{\mathbf{w}}_v + \tilde{\mathbf{w}}_v \tilde{\mathbf{C}}_{uv} \rho_v \tilde{\mathbf{H}}_{vv} \frac{4\pi}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (\text{III.81})$$

Mit Einführung der Renormalisierung nach Ng [108] durch Verwendung der Gleichungen (III.66) bis (III.69) und der Beziehung (III.70) erhält man eine zu (III.71) analoge Iterationsgleichung

$$\tilde{\Gamma}_{uv} = \tilde{\mathbf{w}}_u \left(\tilde{\mathbf{C}}_{uv}^s - \tilde{\mathbf{U}}_{uv}^{C,erf} \right) \tilde{\mathbf{w}}_v + \tilde{\mathbf{w}}_v \left(\tilde{\mathbf{C}}_{uv}^s - \tilde{\mathbf{U}}_{uv}^{C,erf} \right) \rho_v \tilde{\mathbf{H}}_{vv} \frac{4\pi}{k} \sqrt{\frac{\pi}{2}} - \tilde{\mathbf{C}}_{uv}^s \quad (\text{III.82})$$

Die Elemente $C_{ij}^s(r)$ der Matrix $\tilde{\mathbf{C}}_{uv}^s$ können über die in Kapitel III.2.2.1 hergeleitete Gleichung (III.77)

$$C_{ij}^s(r) = r \exp \left(-\frac{u_{ij}(r)}{k_B T} + u_{ij}^{C,erf}(r) + \frac{\Gamma_{ij}(r)}{r} \right) - r - \Gamma_{ij}(r) \quad (\text{III.83})$$

berechnet werden. Darin bezieht sich der Index i auf ein Site der Komponente u , der Index j auf ein Site der Komponente v . Die Terme $\tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k)$ berechnen sich, wie bereits in Kapitel III.2.2.1 hergeleitet nach:

$$\tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k) = \frac{e_0 e_0}{4\pi \epsilon_0 k_B T} \sqrt{\frac{2}{\pi}} z_i z_j \frac{1}{k} \exp \left(-0.25 \frac{k^2}{\alpha^2} \right) \quad (\text{III.84})$$

Die Elemente $C_{ij}^s(r)$ können für gegebene $\Gamma_{ij}(r)$, deren Startwerte im ersten Iterationsschritt in der Regel mit $\Gamma_{ij}^{n=0}(r) = 0$ belegt werden, berechnet, numerisch Fourier-Sinus-transformiert und zusammen mit den Elementen $\tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k)$ in Gleichung (III.82) eingesetzt werden. Des Weiteren müssen, um die Berechnung der Elemente $\tilde{\Gamma}_{ij}$ zu ermöglichen, die Werte der Matrixelemente \tilde{H}_{jj} , resultierend aus der Lösung der SSOZ-Gleichung für das reine Solvens eingesetzt werden. Die so berechneten Elemente $\tilde{\Gamma}(k)$ werden zurück in den Ortsraum transformiert und nach den Gleichungen (III.78) und (III.79) die Quadratsummennorm q_{sn} berechnet.

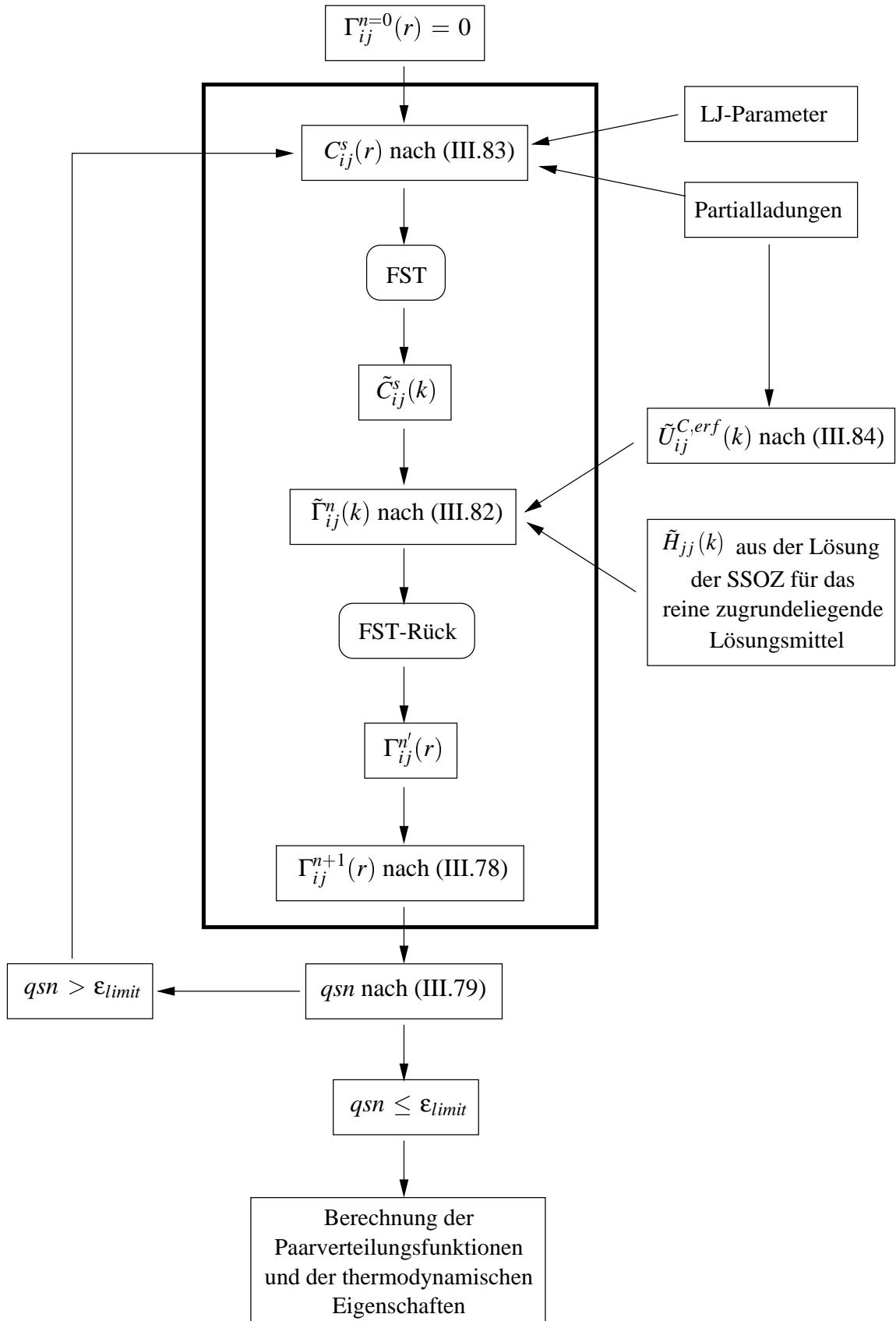


Abbildung III.7: Algorithmus der direkten einfachen Iteration zur Lösung der SSOZ für unendliche Verdünnung

III.2.3 Einfluss der Iterationsparameter auf das Ergebnis der Iteration

III.2.3.1 Iterationsparameter

Bei dem Lösungsalgorithmus zur SSOZ-Gleichung treten mehrere Iterationsvariablen auf:

- Dämpfungsparameter β
- Anzahl der Iterationszyklen I verknüpft mit einem Abbruchkriterium ε_{limit}
- Punkte N im Ortsraum
- Schrittweite Δr im Ortsraum

Am Beispiel von reinem Wasser (Modell *PMW1*, Anhang B.1, Tabelle B.2) soll nun der Einfluss oben aufgelisteter Iterationsparameter auf das Konvergenzverhalten untersucht werden.

III.2.3.2 Dämpfungsparameter β

Die Testrechnungen zum Einfluss der Größe β auf die Ergebnisse der SSOZ-Gleichung wurden mit einer Punktzahl $N = 512$ und einer Schrittweite von $\Delta r = 0.1 \text{ \AA}$ im Ortsraum mit $\varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-8}$ durchgeführt. Die Variation von β erfolgte in einem Bereich von $\beta \in [0.06, 0.98]$.

Die Testrechnungen lieferten das Resultat, dass die Werte von β sowohl auf die Paarverteilungsfunktionen als auch auf die chemischen Exzessenergien keine Wirkung zeigen, sondern sich nur auf die Zahl der Iterationszyklen auswirken, die zum Erreichen des Konvergenzkriteriums ε_{limit} benötigt werden, wie in Abbildung III.8 dargestellt ist. Zunächst nehmen mit steigendem β die zum Erreichen des oben angegebenen Konvergenzkriteriums ε_{limit} notwendigen Iterationen ab. Bei $\beta = 0.92$ wird ein Minimum erreicht. Für $\beta = 0.94$ nimmt die Zahl der Iterationen wieder stark zu, aber qsn konvergiert noch gegen ε_{limit} . Bei weiterer Erhöhung von β kippt das konvergente Verhalten in divergentes Verhalten um und es wird keine Lösung der SSOZ-Gleichung erhalten.

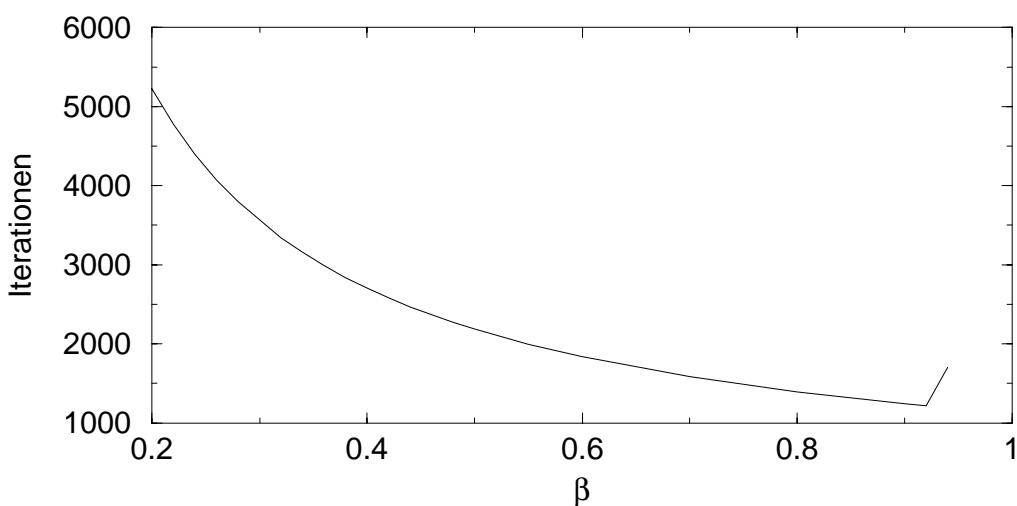


Abbildung III.8: Zahl der Iterationszyklen I als Funktion von β , die zum Erreichen von ε_{limit} notwendig sind

In der nächsten Graphik III.9 ist das Iterationsverhalten in Abhängigkeit von verschiedenen Dämpfungs faktoren β dargestellt. Wie daraus zu entnehmen ist, läuft für $\beta = 0.7$ die Iteration ideal durch, wohingegen für steigende β der Iterationsverlauf in zunehmendem Maße chaotisches Verhalten zeigt.

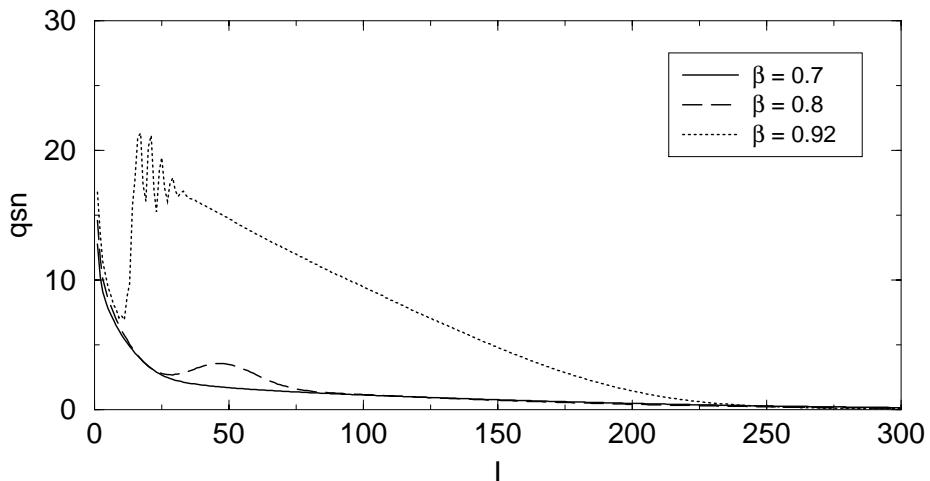


Abbildung III.9: Abhängigkeit von q_{sn} von den Iterationszyklen I für verschiedene β , (Ausschnitt bis zu 300 Iterationen)

III.2.3.3 Iterationszyklen I und Abbruchkriterium ε_{limit}

Um bei der iterativen Lösung von Gleichungen oder Gleichungssystemen numerisch sehr genaue Ergebnisse zu erhalten, ist es von besonderer Bedeutung, das Konvergenzkriterium (hier ε_{limit}) so klein zu wählen, dass sich die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Iterationsschritte nur noch im Bereich von wenigen $\frac{1}{100}$ -tel % unterscheiden. Andererseits ist darauf zu achten, dass bei kleinerem Konvergenzkriterium die Rechenzeit bis zu dessen Erreichen stark ansteigen kann. Es muss also ein Mittelweg zwischen Rechengenauigkeit und Aufwand an Rechenzeit gefunden werden.

Die Abhängigkeit der berechneten Exzessenergien von der Zahl der Iterationsschritte und somit auch von q_{sn} wurde für das Wassermodell *PMW1* (siehe Anhang B.1, Tabelle B.2) mit einem Renormalisierungsfaktor α nach Ng von 1.08 und mit folgenden Iterationsparametern berechnet:

- $N = 4096$
- $\Delta r = 0.0125 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- $\beta = 0.3$
- $\varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-8}$

Das Resultat ist in Graphik III.10 dargestellt.

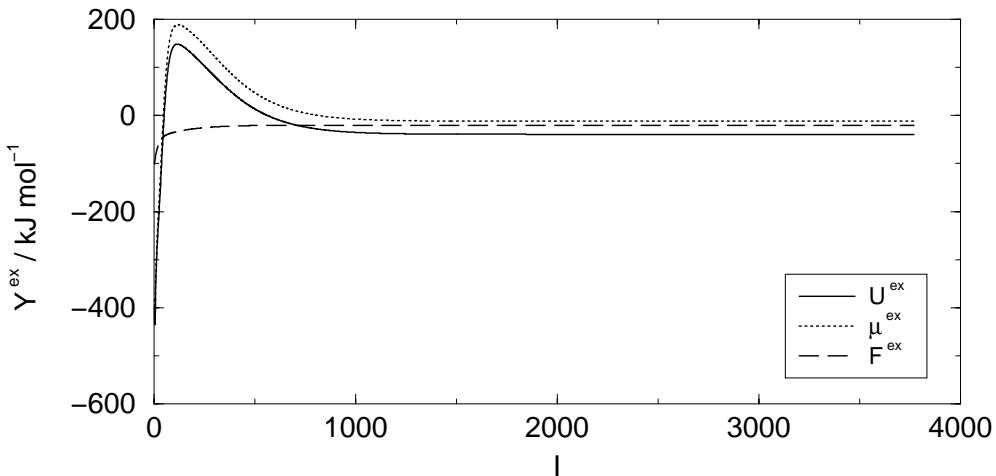


Abbildung III.10: Abhängigkeit der Exzessenergien Y^{ex} von den Iterationszyklen I

Daraus ist ersichtlich, dass für U^{ex} und μ^{ex} erst nach etwa 1000 Iterationszyklen annähernd Konvergenz erreicht wird, wohingegen F^{ex} sehr viel fruer konvergentes Verhalten zeigt. Ab etwa 2500 Iterationszyklen, was $q_{sn} \leq 1 \cdot 10^{-5}$ entspricht, unterscheiden sich die Exzessenergien um weniger als 0.01 % von den Exzessenergien am Iterationsende bei etwa 3800 Iterationen. Extrapoliert man dieses Ergebnis auf alle weiteren Berechnungen mit der SSOZ, so sollte für $q_{sn} = \varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-5}$ sehr gute Konvergenz erreicht sein. Dies ist aber keine allgemeingültige Regel. Es muss vielmehr bei allen Berechnungen überprüft werden, ob das Abbruchkriterium ε_{limit} genugend niedrig gewählt wurde.

III.2.3.4 Punkte N und Schrittweite Δr im Ortsraum

Eine wesentliche Rolle für die Berechnung der Exzessenergien spielen die Zahl der Punkte N und die Schrittweite Δr im Ortsraum, die zur iterativen Lösung der SSOZ-Gleichung verwendet werden.

Um den Einfluss dieser beiden Größen zu untersuchen, wurden für Wasser, bei einer Punktzahl von

$$N \in [512, 1024, 2048, 4096]$$

die Schrittweiten Δr so gewählt, dass im Ortsraum ein Bereich

$$r_1 \leq r \leq r_N \quad \text{mit} \quad r_N / \text{\AA} \in [10.24, 15.36, 20.48, 25.6, 30.72, 35.84, 40.96, 46.08, 51.2]$$

überstrichen wurde. Die weiteren Iterationsparameter waren folgendermaßen belegt: $\beta = 0.3$ und $\varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-8}$. Dem Renormalisierungsfaktor α nach Ng wurde wieder ein Wert von 1.08 zugewiesen. Für die Testrechnungen wurde das Wasser-Modell *PMW1* (Anhang B.2) verwendet. In der Graphik III.11 ist die innere Exzessenergie U^{ex} in Abhängigkeit von N und r_N dargestellt.

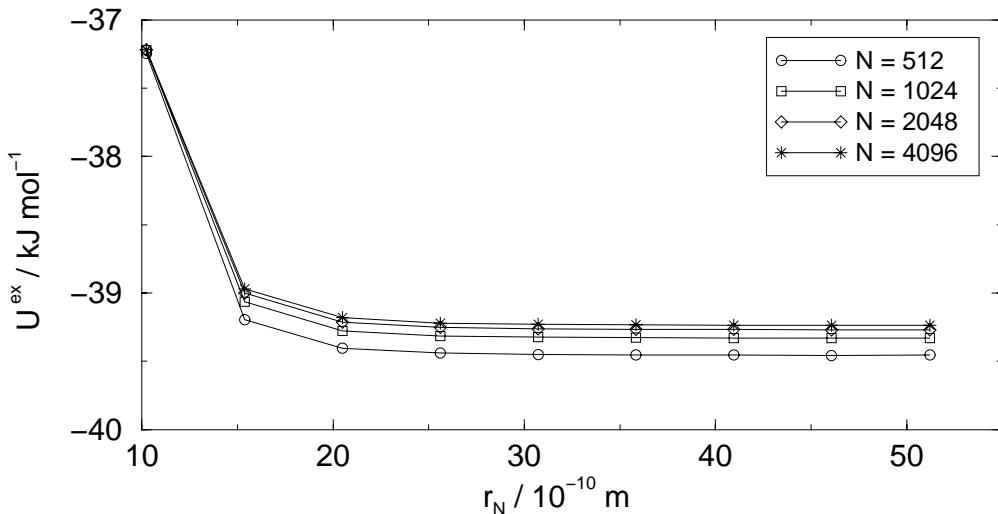


Abbildung III.11: U^{ex} in Abhängigkeit von den Punkten N und der Schrittweite Δr im Ortsraum

Eine Analyse dieser Graphik führt zu zwei Ergebnissen: Zum einen ist für jedes untersuchte N mit zunehmender Integrationsobergrenze r_N Konvergenz bzgl. der berechneten Exzessgröße zu beobachten. Für U^{ex} ist die Konvergenz bereits ab etwa $r_N = 30$ Å gut erreicht. Ein Vergleich der Werte der Exzessgrößen bei $r_N = 30.72$ Å mit den entsprechenden Werten bei $r_N = 51.2$ Å zeigt, dass die relative Abweichung unter 0.15 % liegt. Zum anderen konvergiert mit zunehmender Punktzahl N bei konstanter Integrationsobergrenze r_N U^{ex} ebenfalls gegen einen Grenzwert. Für ein gegebenes r_N von 51.2 Å liegen für U^{ex} die relativen Abweichungen unter 0.5 %. Diese Angaben relativer Abweichungen gelten nur für das untersuchte Wassermodell, können aber durchaus zu Abschätzungen für Berechnungen mit anderen Potentialmodellen für andere Moleküle hinzugezogen werden.

Aus diesen Ergebnissen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die numerische Rechengenauigkeit mit zunehmender Integrationsobergrenze r_N und mit zunehmender Punktzahl N zunimmt. Allerdings bedingt eine höhere Punktzahl N eine starke Zunahme der Rechenzeit, wie durch folgendes Beispiel illustriert wird: Für das Wassermodell *PMW1* wurden unter Verwendung der Iterationsparameter

- $\Delta r = 0.02 \cdot 10^{-10}$ m
- $\beta = 0.3$
- $\varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-8}$

mit $\alpha = 1.08$ als Renormalierungsfaktor für verschiedene Anzahlen von Stützpunkten N die auf dem HP-Rechner (Anhang F) zur Lösung der SSOZ-Gleichung benötigten Rechenzeiten einander gegenübergestellt.

Die Rechenzeit vergrößert sich von $N = 512$ zu $N = 1024$ nur von etwa 4.5 min auf 11 min. Wesentlich stärker macht sich ein Sprung von $N = 1024$ zu $N = 2048$ aus: Hier steigt die Rechenzeit rapide von etwa 11 min auf mehr als 1.5 h an. Eine weitere Erhöhung der Punktzahl auf $N = 4096$ bedingt eine Rechenzeit von etwa 2 h. Für einzelne Berechnungen kleiner Moleküle, wie in diesem Fall Wasser, bestehend aus drei Sites, ist die Durchführung der SSOZ-Rechnung

mit $N = 4096$ Punkten durchaus akzeptabel. Sollen aber beispielsweise Phasendiagramme von Reinstoffen berechnet werden, so ist, wie es in einem späteren Kapitel noch dargestellt werden wird, die SSOZ-Gleichung für etwa 1000 T - V -Wertetupel zu lösen. Selbst für ein kleines Molekül, wie Wasser, würden bereits bei einer Zahl von $N = 2048$ Stützpunkten dafür etwa 2.5 Monate durchgehender Rechenzeit erforderlich werden, was für die Praxis indiskutabel ist. Infolgedessen wird man sich bei den meisten Berechnungen trotz der numerischen Ungenauigkeit auf $N = 512$ Stützpunkte beschränken.

III.3 Entwicklung konvergenzstabilisierender und konvergenzbeschleunigender Lösungsverfahren auf der Basis der direkten Iteration

III.3.1 Probleme des einfachen direkten Iterationsverfahrens

Konvergenzstabilisierung Primäres Ziel für die Weiterentwicklung eines Iterationsalgorithmus auf der Basis der einfachen direkten Iteration ist in der Notwendigkeit der Stabilisierung des Konvergenzverhaltens zu sehen, wie folgendes Beispiel illustrieren soll: Im Rahmen einer Testphase zur Untersuchung von Konvergenzeigenschaften des einfachen direkten Iterationsalgorithmus zur Lösung der SSOZ-Gleichung wurde für reines Wasser ein im Vergleich zu gängigen Literaturpotentialparametersätzen leicht modifizierter Parametersatz nach Tabelle III.2 untersucht.

Tabelle III.2: Im Rahmen einer Testphase untersuchtes Drei-Site-Potentialmodell für Wasser

Site	q / e_0	$\sigma_{ii} / \text{\AA}$	$\varepsilon_{ii} / \text{J mol}^{-1}$
H	0.3	1.005	425.00
O	-0.6	2.695	622.54

Für die Testrechnungen wurde dieser Parametersatz mit folgenden und den in Tabelle III.3 aufgeführten System-, Struktur- und Iterationsparametern* kombiniert: $T = 283.15 \text{ K}$, $r_{HO} = 0.9432 \text{ \AA}$, $r_{HH} = 1.514449 \text{ \AA}$, $\Delta r = 0.05 \text{ \AA}$, $N = 512$, $\alpha = 1.08$

Tabelle III.3: Iterationseingangsdaten vier untersuchter Testmodelle

Parameter	Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
$\rho / \text{Teilchen \AA}^{-3}$	0.03341684710	0.0334168	0.03341685	0.03341685
β	0.3	0.4	0.5	0.3

Differenzen zwischen den vier Modellen treten nur in der Teilchenzahldichte ρ und im Dämpfungsparameter β auf. Die Variation von β zeigt, wie in Kapitel III.2.3.2 dargestellt, keinen Einfluss auf die Gestalt der Paarverteilungsfunktionen und die Werte der thermodynamischen Exzessgrößen.

*Anmerkung: die teilweise hohe numerische Genauigkeit einiger Parameter hat sich im Laufe der Untersuchung ergeben

Weiter ist zu beachten, dass die Abweichungen in der Teilchenzahldichte so geringfügig sind, dass bzgl. der Iterationsergebnisse keine Unterschiede zwischen den vier Modellen zu erwarten sind. Entgegen der oben erläuterten Erwartungen führen diese Testrechnungen zu völlig unterschiedlichem Iterationsverhalten, wie den Abbildungen III.12, III.13, III.14 und III.15 zu entnehmen ist.

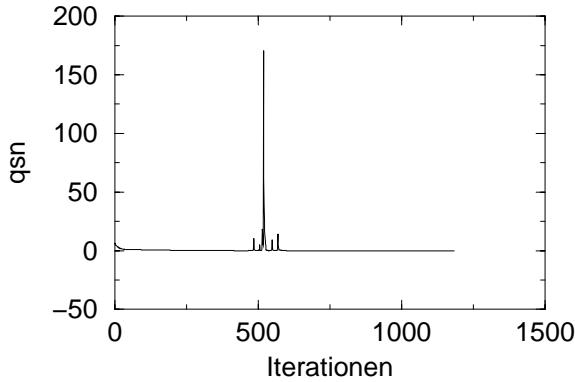


Abbildung III.12: Iterationsverhalten von Testmodell 1

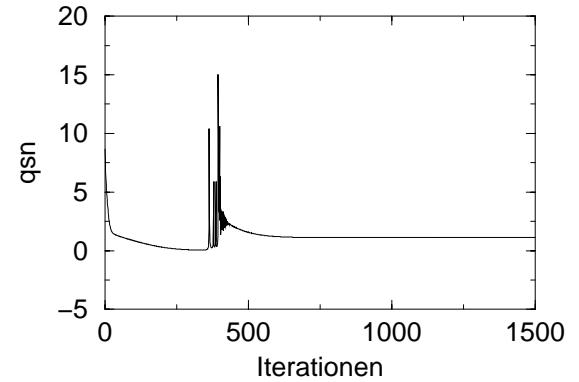


Abbildung III.13: Iterationsverhalten von Testmodell 2

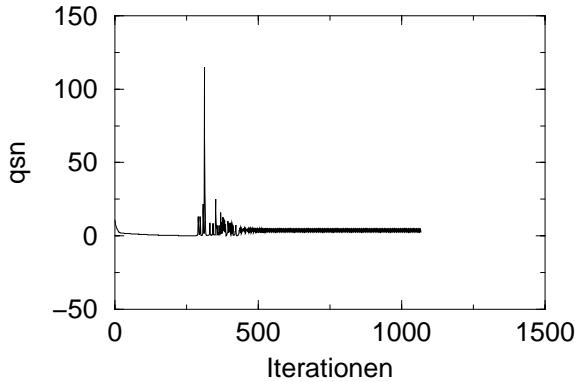


Abbildung III.14: Iterationsverhalten von Testmodell 3

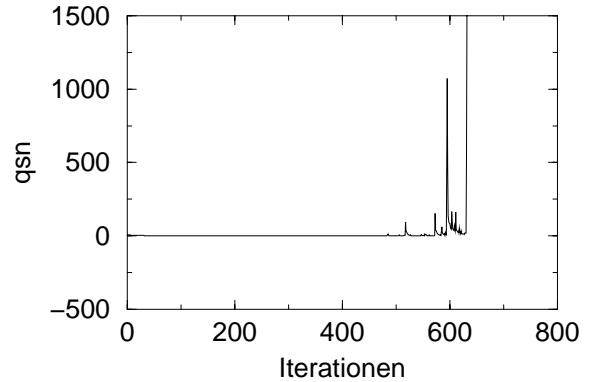


Abbildung III.15: Iterationsverhalten von Testmodell 4

Nach etwa 500 Iterationsschritten ist bei Testmodell 1 kurzzeitig chaotisches Iterationsverhalten zu beobachten, welches dann aber in Konvergenz umschlägt, so dass schließlich nach 1182 Iterationsschritten das Konvergenzkriterium erreicht wird. Anders stellt sich die Situation für Testmodell 2 dar. Auch hier konvergiert die Quadratsummennorm q_{sn} nach anfänglich chaotischem Verhalten gegen einen Grenzwert, der in etwa bei 1 liegt. Dieser gegenüber dem Konvergenzkriterium ϵ_{limit} ungleich höhere Wert bedingt eine Oszillation in den berechneten Exzessgrößen. Somit konnte Modell 2 mit dem direkten Iterationsalgorithmus nicht gelöst werden. Für Testmodell 3 scheint die Iteration zunächst sehr gut zu konvergieren. Nach etwa 300 Iterationszyklen zeigt sich chaotisches Iterationsverhalten, welches dann in Oszillationen der Quadratsummennorm endet, so dass auch für dieses Modell keine Lösung erhalten werden konnte. Testmodell 4 hingegen zeigt nach etwa 500 Iterationszyklen chaotisches Iterationsverhalten, welches dann zu Divergenz führt.

Vor dem Hintergrund der minimalen Differenz der Teilchenzahldichten von $\Delta\rho = 1.71 \cdot 10^{-8}$ Teilchen \AA^{-3} , was einer experimentellen Dichtedifferenz Δd von $5.1 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-3}$ entspricht, zwi-

schen den Modellen 1 und 4 bei sonst gleichen Parametern ist das unterschiedliche Iterationsverhalten doch sehr unerwartet, zeigt aber gleichzeitig in eindrucksvoller Weise die numerische Empfindlichkeit der direkten Iteration auf. Aufgrund dieser Erkenntnisse ist es notwendig, das einfache direkte Iterationsverfahren in seinem Konvergenzverhalten zu stabilisieren.

Konvergenzbeschleunigung Berechnungen, die zur Lösung der SSOZ, basierend auf der einfachen direkten Iteration durchgeführt werden, benötigen in den meisten Fällen mehr als 1000, oftmals sogar mehr als 3000 Iterationszyklen, bis Konvergenz erreicht werden kann. In diesem Zusammenhang wurde bereits der Einfluß des Dämpfungsparameters β auf die Zahl der zur Konvergenz notwendigen Iterationszyklen in Kapitel III.2.3.2 gezeigt. Für die Lösung der SSOZ für größere Systeme, d. h. Moleküle, die aus mehr als 10 Sites bestehen, ist aber eine so große Zahl von Iterationen wegen des hohen Rechenzeitbedarfs indiskutabel.

Die eben geschilderte Problematik zeigt das Erfordernis im Hinblick auf die Einführung eines konvergenzbeschleunigenden und konvergenzstabilisierenden Verfahrens deutlich auf.

III.3.2 Modifikation des Abbruchkriteriums der Iteration

Wie in Kapitel III.2.3.3 bereits angedeutet, ist es schwierig, eine allgemeingültige Regel zur Wahl des Abbruchkriteriums ε_{limit} zu formulieren. Testrechnungen ergaben, dass für einige Systeme Werte von $\varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-4}$ ausreichend sind, um sehr gute Konvergenz in den Exzessgrößen zu erhalten, für andere Systeme hingegen muss das Abbruchkriterium auf $\varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-8}$ erniedrigt werden, um hinreichend gute Konvergenz zu gewährleisten. Daher ist es sinnvoll, das Iterationsende nicht über die Quadratsummennorm q_{sn} , sondern über die Exzessgrößen zu bestimmen.

Dazu werden die prozentualen Abweichungen dY^{ex} der Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} zweier unmittelbar aufeinanderfolgender Iterationszyklen nach der allgemeinen Vorschrift für eine Exzessgröße Y^{ex}

$$dY^{ex} = \left| 100 - 100 \frac{Y_i^{ex}}{Y_{i-1}^{ex}} \right| \quad (\text{III.85})$$

berechnet und mit einer Schranke ε_{exzess} verglichen. Unterschreiten die Werte dY^{ex} aller drei Exzessgrößen nach

$$dY^{ex} \leq \varepsilon_{exzess} \quad (\text{III.86})$$

diese Schranke gleichzeitig oder sind mit ihr identisch, so ist Konvergenz in den Größen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} erreicht und die Iteration wird beendet. Weitere Testrechnungen haben gezeigt, dass ein Kriterium von $\varepsilon_{exzess} = 5 \cdot 10^{-4}$ für alle untersuchte Systeme sehr gute Konvergenz garantiert, was an dem Beispiel aus Kapitel III.2.3.3 dargestellt werden soll. Unter Verwendung des Konvergenzkriteriums $\varepsilon_{limit} = 1 \cdot 10^{-8}$ wurde die Iteration nach 3769 Zyklen beendet. Die Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} waren dabei mit folgenden Werten belegt:

$$U^{ex} = -39.238230 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$F^{ex} = -20.377290 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mu^{ex} = -12.090530 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Anwendung des Konvergenzkriteriums nach den Gleichungen (III.85) und (III.86) führte bereits nach 2066 Iterationszyklen zum Erreichen des Konvergenzkriteriums mit Werte für die Exzessgrößen:

$$U^{ex} = -39.227190 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$F^{ex} = -20.377300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\mu^{ex} = -12.078150 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die prozentualen Abweichungen der Exzessgrößen nach 2066 Iterationszyklen von den Exzessgrößen nach 3769 Iterationszyklen liegen unter 0.1 %. Im Hinblick auf weitere numerische Fehler, wie sie durch die numerische Fourier-Sinus-Transformation, die numerische Integration sowie durch die Wahl der Iterationsparameter N und Δr entstehen, ist diese Abweichung akzeptabel. Auch bzgl. der Ersparnis von Rechenzeit macht sich dieses neue Konvergenzkriterium positiv bemerkbar. So wurde in dieser Beispielrechnung die Rechenzeit um etwa 40 % reduziert, was wie bereits an früherer Stelle erwähnt, insbesondere bei der Berechnung großer Moleküle sowie bei der Berechnung von Phasendiagrammen von Bedeutung ist.

III.3.3 Das Least-square-Extrapolationsverfahren

In der Literatur werden einige Konvergenzbeschleunigungsverfahren beschrieben, so beispielsweise das Steffensen-Verfahren [60, 114] oder auch das Verfahren nach Broyles [19]. Aber eine Anwendung derselben zur Lösung der SSOZ-Gleichung führt in den meisten Fällen zu Konvergenzproblemen. Grund hierfür ist, dass in beiden Beschleunigungsvorschriften Quotienten auftreten, in deren Nenner Differenzen der Iterationsfunktion $x(\text{Iterationen})$ mehrerer aufeinanderfolgender Iterationsschritte zu berechnen sind. Somit ist natürlich die Möglichkeit gegeben, dass der Nenner sehr kleine Werte annimmt oder sogar Null wird, was zunächst zu einem sehr großen Quotienten und schließlich zu Divergenz führt.

Infolgedessen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein eigenes konvergenzbeschleunigendes Verfahren entwickelt, welches auf einer *Least-square-Extrapolation* beruht: Sind aus einer Iterationsfolge ohne jede Beschleunigung c_{max} aufeinanderfolgende Iterationsfunktionen $x(\text{Iterationen})$ bekannt, kann aus diesen ein *Least-square-Polynom*, das den Kurvenverlauf dieser c_{max} Punkte gut wiedergibt, berechnet werden. Anschließend wird das *Least-square-Polynom* dazu benutzt, auf einen neuen Iterationswert zu extrapoliieren. Der so erzeugte neue Funktionswert x ist wieder Ausgangspunkt einer neuen Iterationsfolge aus c_{max} Schritten. Der beschriebene Zyklus Iteration - Extrapolation, in dieser Arbeit als *Least-square-Extrapolation* bezeichnet, wird solange wiederholt, bis Konvergenz erreicht wird. Von wesentlicher Bedeutung für den Erfolg der *Least-square-Extrapolation* ist eine sinnvolle Wahl des *Least-square-Polynoms*. Es müssen vor allem die charakteristischen Eigenschaften des Konvergenzverlaufs von $x(\text{Iterationen})$ durch das *Least-square-Polynom* wiedergegeben werden. Weist der Konvergenzverlauf z. B. Minima, Maxima oder Wendepunkte auf, so müssen diese auch durch das *Least-square-Polynom* beschrieben werden können. Gleichermaßen darf, wenn der Konvergenzverlauf weder Minima, Maxima oder Wendepunkte besitzt, das Polynom nicht so gewählt werden, dass es diese beschreiben kann. Das hätte unmittelbar unsinnige Extrapolationswerte zur Folge. Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass das zugrundeliegende Polynom so einfach zu berechnen ist, dass die *Least-square-Extrapolation* im Vergleich zur Iteration ohne Beschleunigungsverfahren nicht nur weniger Iterationsschritte bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums benötigt, sondern auch wesentlich weniger Rechenzeit beansprucht.

An dem bereits früher benutzten Nullstellenproblem (III.60) mit der Iterationsvorschrift (III.61-c) soll nun der Algorithmus der *Least square-Extrapolation* vorgestellt werden. Dabei gelten für den Startwert der Iteration $x_0 = 2$ und für den Iterationsparameter $\alpha = -0.01$. Wie aus Graphik III.16 zu entnehmen ist, ist der Iterationsverlauf ohne Verwendung eines Beschleunigungsverfahrens zunächst stark, später schwach monoton fallend. Für diesen Kurvenverlauf bietet sich sofort folgende *Least square-Funktion* mit der zu iterierenden Funktion x und dem Iterationsschritt it an:

$$x = a + b \exp(-c it) \quad (\text{III.87})$$

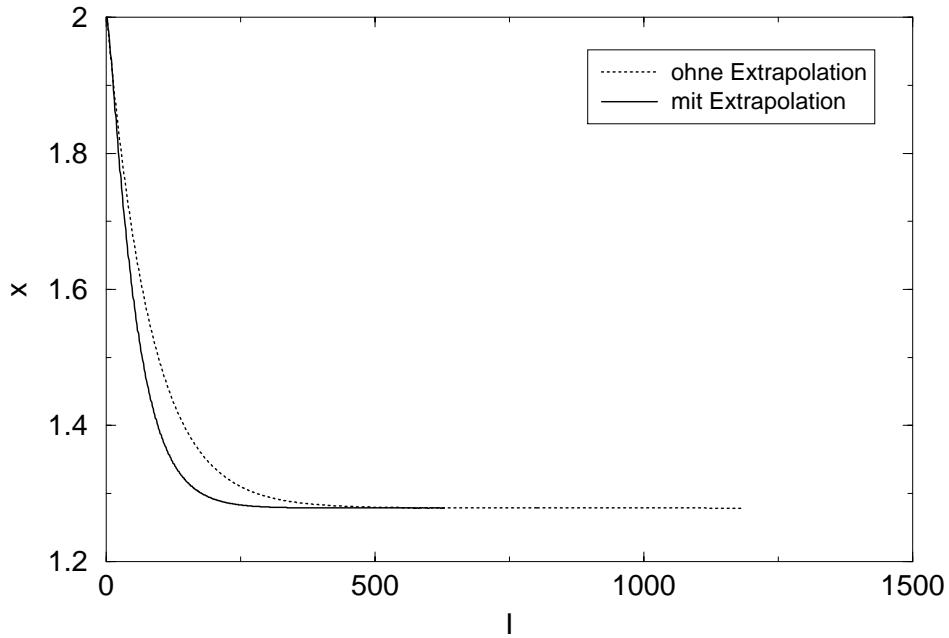


Abbildung III.16: Iterationsverlauf nach Vorschrift (III.61-c) für $x_0 = 2$ und $\alpha = -0.01$ mit und ohne *Least square-Extrapolation*

Der Nachteil dieser Funktion liegt in dem nichtlinearen Koeffizienten c . Der dadurch bedingte nichtlineare Ausgleich ist zwar möglich, benötigt aber ungleich mehr programmiertechnischen und rechenzeitlichen Aufwand, da dieser nur numerisch durchzuführen ist. Daher ist es günstiger das rationale Polynom

$$x = a + \frac{b}{it} \quad (\text{III.88})$$

mit den linearen Polynomkoeffizienten a und b zu wählen. Dieses Polynom genügt allen oben spezifizierten Ansprüchen: Es gibt den qualitativen Kurvenverlauf der Iterationsfolge wieder und die Polynomkoeffizienten sind einfach und schnell zu berechnen. Das *Least square-Extrapolationsverfahren* besteht nun aus zwei Schritten. Zunächst werden die c_{max} unmittelbar aufeinanderfolgenden Punkte mit der einfachen direkten Iteration berechnet. Mit Hilfe dieser Stützpunkte werden die Polynomkoeffizienten a und b mittels folgender Definition berechnet:

$$f(a, b) = \sum_{c=1}^{c_{max}} \left(a + \frac{b}{it} - x(it) \right)^2 \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \quad (\text{III.89})$$

Die Funktion $f(a, b)$ hat genau dann ein Minimum, wenn gilt:

$$\frac{\partial f(a, b)}{\partial a} = 0 \quad (\text{III.90-a})$$

und

$$\frac{\partial f(a, b)}{\partial b} = 0 \quad (\text{III.90-b})$$

Die Koeffizienten a und b können damit leicht nach

$$a = - \frac{\sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{x}{it_c} - \sum_{c=1}^{c_{max}} x \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c^2}}{\left(\sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \right)^2 + c_{max} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c^2}} \quad (\text{III.91-a})$$

und

$$b = - \frac{\sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \sum_{c=1}^{c_{max}} x + c_{max} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{x}{it_c}}{\left(\sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \right)^2 + c_{max} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c^2}} \quad (\text{III.91-b})$$

analytisch berechnet werden. Damit ist im Bereich $[it_{c=1}, it_{k=c_{max}}]$ das *Leastsquare-Polynom* bestimmt. Der zweite, sich daran anschließende Schritt besteht in der Extrapolation. Mit den bekannten Koeffizienten a und b wird für $it = it_{aktuell} + s_{extra}$ der Wert der Funktion (III.88) berechnet und als neuer Startwert für c_{max} aufeinanderfolgende Iterationszyklen nach der einfachen direkten Iteration verwendet. Der Extrapolationsschritt s_{extra} darf dabei nicht zu groß gewählt werden, dann besteht nämlich die Gefahr, dass der Fehler im extrapolierten Werte zu groß wird. Andererseits nimmt der Beschleunigungseffekt mit kleinerem Extrapolationsschritt ab. An der eingangs erwähnten Beispielderationsvorschrift (III.61-c) wurde die *Leastsquare-Extrapolation* mit $c_{max} = 3$ und $s_{extra} = 3$ getestet. Ein Ausschnitt aus dem nicht-beschleunigtem und beschleunigtem Iterationsverlauf ist in Abbildung III.17 gegeben. Die Iterationsschritte 10, 11 und 12 bilden Grundlage für das *Leastsquare-Polynom*, mit dem der neue Funktionswert x an Stelle $it = 14$ durch Extrapolation berechnet wird. In Abbildung III.16 ist der vollständige Iterationsverlauf der nichtbeschleunigten Iteration dem der nach der *Leastsquare-Extrapolation* berechneten gegenübergestellt. Gerade zu Iterationsbeginn wird der beschleunigende Einfluss der *Leastsquare-Extrapolation* deutlich, da x sehr viel schneller gegen den Iterationsendwert hin abfällt. Bei einem Konvergenzkriterium nach $|x_{i+1} - x_i| \leq \varepsilon (|x_{i+1}| + |x_i|)$ mit der Schranke $\varepsilon = 1 \cdot 10^{-9}$ war für die nichtbeschleunigte Iteration Konvergenz nach 1182 Iterationszyklen erreicht, wohingegen die beschleunigte Iteration nur 628 Zyklen benötigte. Das entspricht einer Konvergenzbeschleunigung von nahezu dem Faktor zwei.

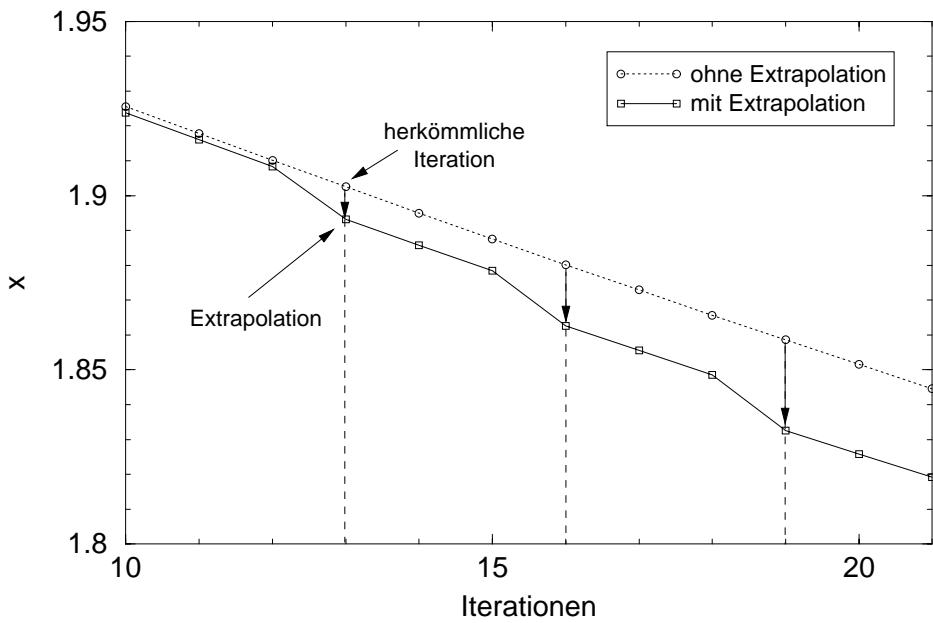


Abbildung III.17: Ausschnitt aus dem Iterationsverlauf nach Abbildung III.16 mit und ohne *Least-square-Extrapolation*

In äquivalenter Weise ist die *Least-square-Extrapolation* auf die einfache direkte Iteration zur Lösung der SSOZ-Gleichung anzuwenden. Die Iterationsfunktion ist $\Gamma_{ij}(r_l)$ nach Gleichung (III.71). Da im Rahmen der *Least-square-Extrapolation* $\Gamma_{ij}(r_l)$ als Funktion der Iterationen it betrachtet werden muss, muss für jede Site-Site-Kombination ij und jeden Stützpunkt r_l im Ortsraum ein *Least-square-Polynom* berechnet werden. Ein typischer Iterationsverlauf von Γ ist in Abbildung III.18 dargestellt.

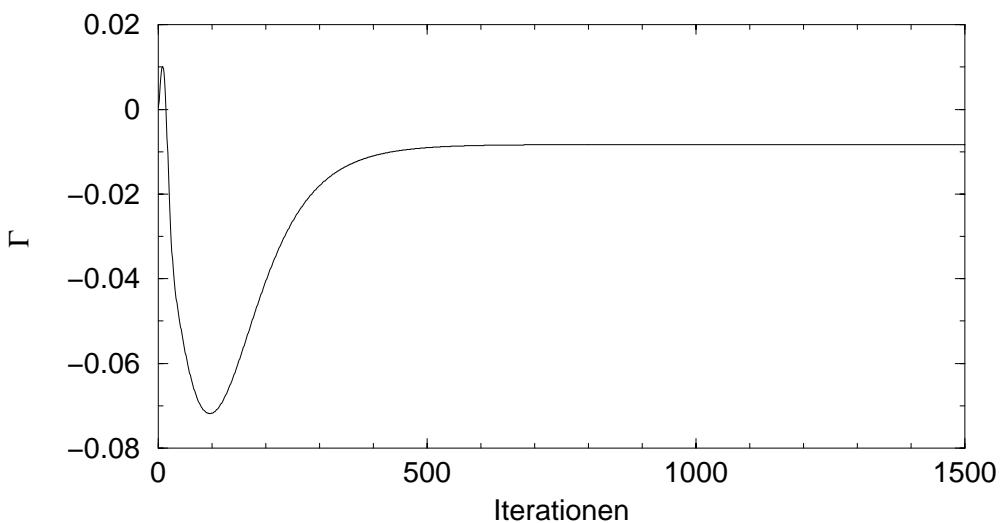


Abbildung III.18: Typischer Iterationsverlauf der Funktion Γ

Wie daraus ersichtlich ist, weist der Kurvenverlauf ein Maximum, ein Minimum und einen Wendepunkt in den etwa ersten hundert Iterationszyklen auf, steigt aber dann zunächst steil, anschließend flach zum Endwert der Iteration hin an. Unter Berücksichtigung des ersten Teils des Iterationsverlaufs müsste dem Beschleunigungsverfahren eigentlich ein *Least-square-Polynom* zugrunde gelegt werden, welches die oben genannten Charakteristika wiedergeben kann. Dazu wäre aber ein Polynom höheren Grades notwendig. Da Polynome höheren Grades zu Schwingungen neigen, kann sich dies negativ auf die Güte des extrapolierten Wertes auswirken. Wie einige Testrechnungen gezeigt haben, finden sich nur in einem Bereich bis etwa 100 Iterationszyklen Minima, Maxima oder Wendepunkte. Somit bietet es sich an, die *Least-square-Extrapolation* erst ab dem hundertsten Iterationszyklus mit der einfachen rationalen Funktion pro Site-Site-Kombination ij und pro Stützpunkt r_l

$$\Gamma_{ij}(r_l) = a_{ij}(r_l) + \frac{b_{ij}(r_l)}{it}, \quad \text{mit } l = 1 \dots N \quad (\text{III.92})$$

einzu führen. Alle weiteren Gleichungen ergeben sich in adäquater Weise zu den oben formulierten Gleichungen (III.89) bis (III.91-b). Die Definition zur Berechnung des *Least-square-Polynoms* lautet nun

$$f(a_{ij}(r_l), b_{ij}(r_l)) = f_{ij}(r_l) = \sum_{c=1}^{c_{max}} \left(a_{ij}(r_l) + \frac{b_{ij}(r_l)}{it_c} - \Gamma_{ij}(r_l) \right)^2 \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \quad (\text{III.93})$$

mit den Bedingungen

$$\frac{\partial f_{ij}(r_l)}{\partial a_{ij}(r_l)} = 0 \quad (\text{III.94-a})$$

und

$$\frac{\partial f_{ij}(r_l)}{\partial b_{ij}(r_l)} = 0 \quad (\text{III.94-b})$$

Somit können die Polynomkoeffizienten $a_{ij}(r_l)$ und $b_{ij}(r_l)$ für jede Site-Site-Kombination ij und jeden Stützpunkt r_l im Ortsraum berechnet werden nach:

$$a_{ij}(r_l) = - \frac{\sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{\Gamma_{ij}(r_l)}{it_c} - \sum_{c=1}^{c_{max}} \Gamma_{ij}(r_l) \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c^2}}{\left(\sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \right)^2 + c_{max} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c^2}} \quad (\text{III.95-a})$$

und

$$b_{ij}(r_l) = \frac{- \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \sum_{c=1}^{c_{max}} \Gamma_{ij}(r_l) + c_{max} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{\Gamma_{ij}(r_l)}{it_c}}{\left(\sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c} \right)^2 + c_{max} \sum_{c=1}^{c_{max}} \frac{1}{it_c^2}} \quad (\text{III.95-b})$$

In den folgenden Abbildungen III.19, III.20 und III.21 ist eine schematische Darstellung des Algorithmus der einfachen direkten Iteration in Kombination mit der *Least-square-Extrapolation* gegeben. Dabei ist der Hauptalgorithmus in Abbildung III.19 gegeben, während seine Steuerungselemente I und II in den Graphiken III.20 und III.21 dargestellt sind.

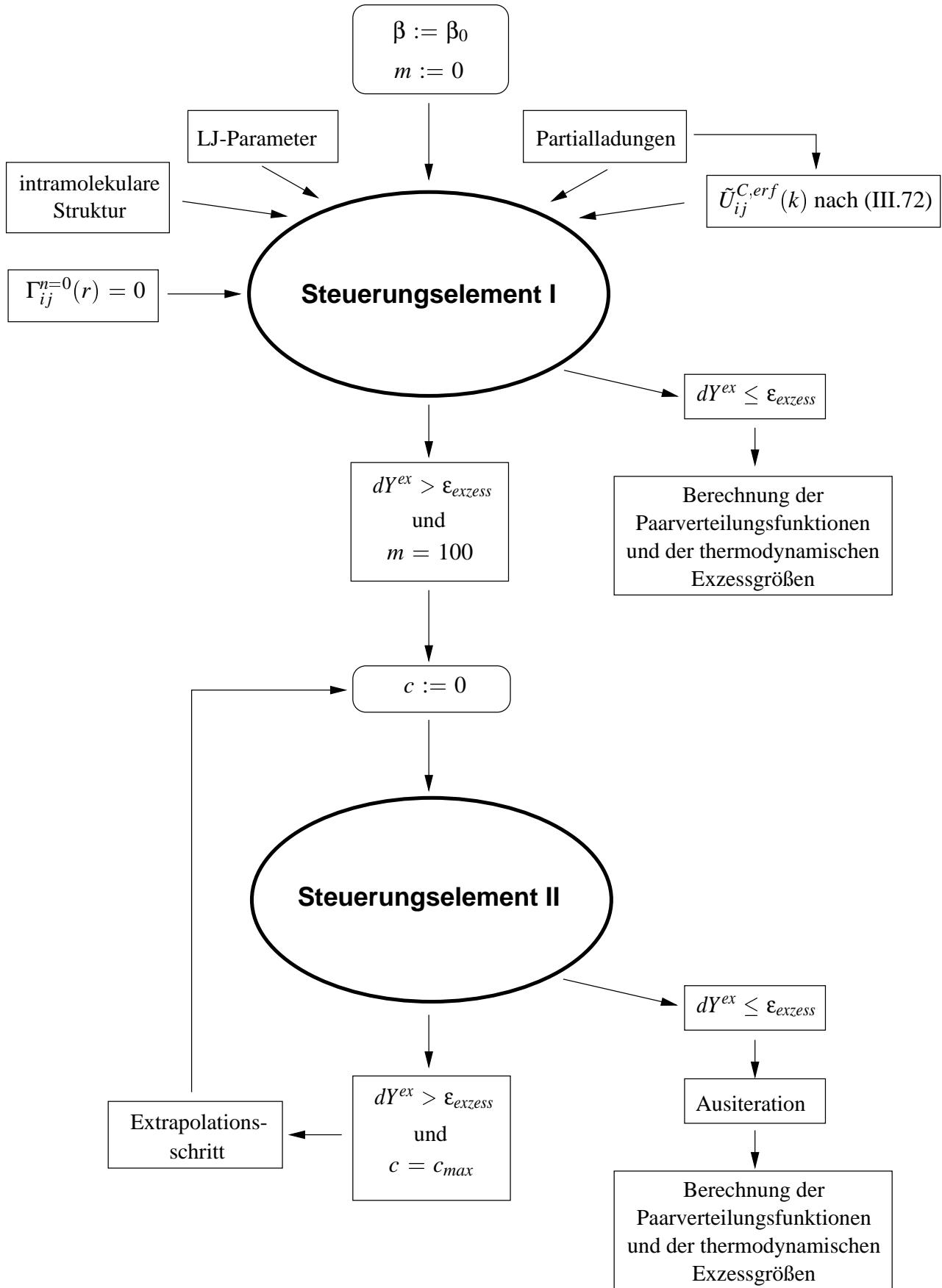


Abbildung III.19: Schematisierter Algorithmus zur Konvergenzbeschleunigung durch Einführung eines Extrapolationsverfahrens auf Basis der direkten einfachen Iteration

Vor Beginn der Iteration muss das zu berechnende System mit seiner intramolekularen Struktur, seinen Lennard-Jones-Parametern und Partialladungen definiert werden. Nach Gleichung (III.72) werden die Funktionswerte von $\tilde{U}_{ij}^{C,erf}(k)$ berechnet und es wird neben den restlichen Iterationsparametern ein Startwert für die Iterationsfunktion $\Gamma_{ij}(r)$ festgelegt. Dann beginnt mit Steuerungselement I die Iteration. Dieses beinhaltet im wesentlichen nur einige Steueranweisungen und die Elemente des einfachen direkten Iterationszyklus. Dieser wird in Steuerungselement I solange durchlaufen, bis eines der 3 Kriterien erfüllt ist:

1. Die Iterationsfolge divergiert \Rightarrow Die Iteration wird beendet
2. Das Konvergenzkriterium ist erfüllt \Rightarrow Der Iterationszyklus wird verlassen und neben den Paarverteilungsfunktionen werden die thermodynamischen Exzessgrößen berechnet
3. Das Konvergenzkriterium ist nach $m = 100$ Iterationszyklen noch nicht erreicht \Rightarrow Steuerungselement I wird verlassen und ein neuer Iterationsabschnitt, der die *Least square-Extrapolation* beinhaltet, wird begonnen

Vor Beginn des neuen Iterationsabschnitts mit Steuerungselement II wird die Variable c mit dem Wert Null belegt. Diese Variable ist eine Zählvariable, die nach Berechnung der c_{max} Iterationspunkte das Extrapolationsverfahren einleitet.

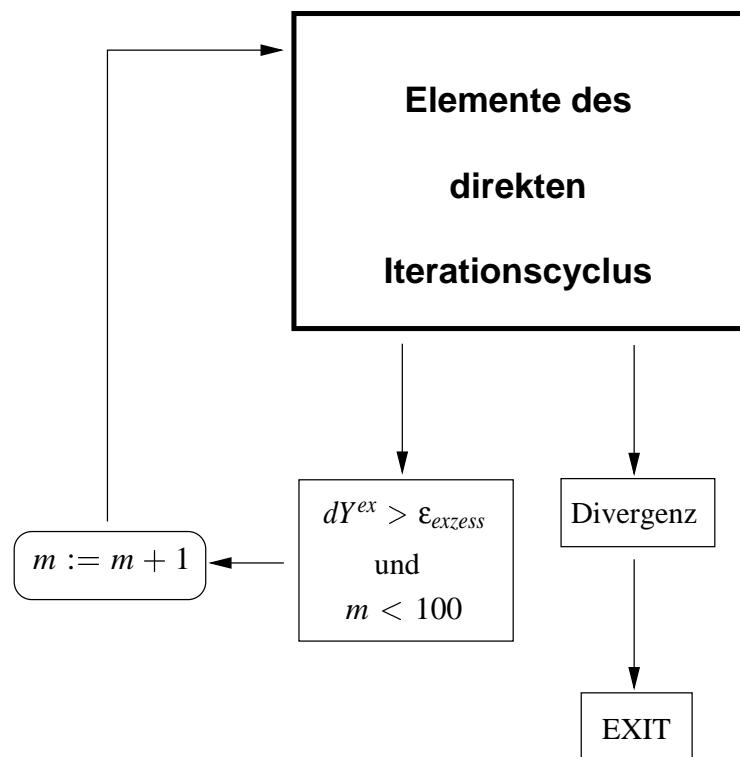


Abbildung III.20: Schematisierter Algorithmus von **Steuerungselement I** des Konvergenzbeschleunigungsverfahrens nach Abbildung III.19

Steuerungselement II regelt die Abfolge Iteration - Extrapolation in der folgenden Weise:

1. Die Iterationsfolge divergiert \Rightarrow Die Iteration wird beendet
2. Das Konvergenzkriterium ist erfüllt \Rightarrow Es folgt die Ausiteration, d. h. es werden 100 Iterationszyklen nur nach der einfachen direkten Iteration ohne Beschleunigungsverfahren berechnet \Rightarrow Der Iterationszyklus wird verlassen und neben den Paarverteilungsfunktionen werden die thermodynamischen Exzessgrößen berechnet
3. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht und $c \leq c_{max}$ \Rightarrow Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
4. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht aber $c = c_{max}$ \Rightarrow Steuerungselement II wird verlassen und es folgt ein Extrapolationsschritt (siehe auch Graphik III.19) nach den Gleichungen (III.92) bis (III.95-b)

Nach dem Extrapolationsschritt wird die Steuervariable c wiederum mit dem Wert Null belegt und der beschriebene Zyklus solange durchlaufen, bis entweder Divergenz auftritt, oder das Konvergenzkriterium erreicht wird. Das Konvergenzkriterium wird nicht über die Quadratsummennorm, sondern über die Exzessgrößen, wie in Kapitel III.3.2 dargelegt, bestimmt.

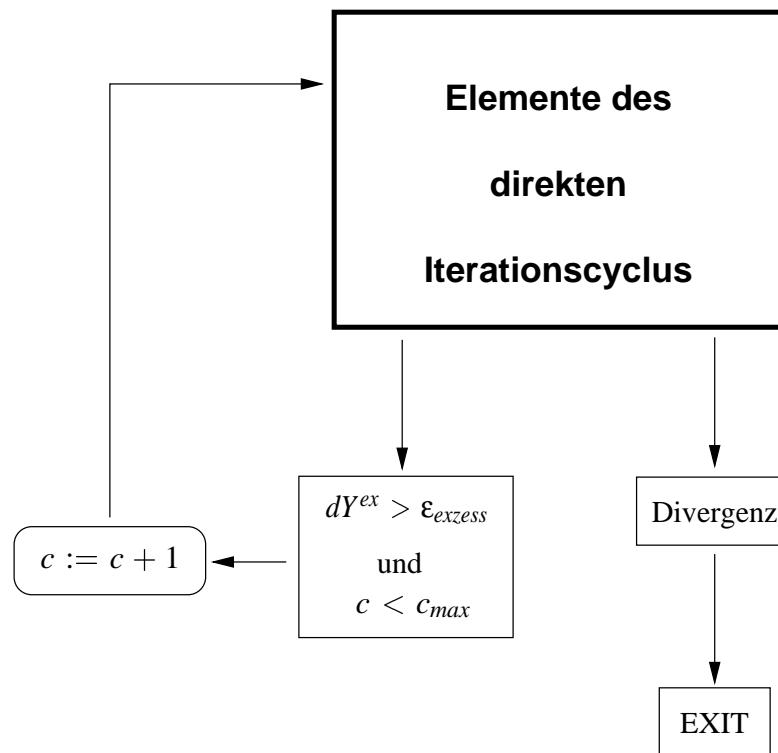


Abbildung III.21: Schematisierter Algorithmus von **Steuerungselement II** des Konvergenzbeschleunigungsverfahrens nach Abbildung III.19

Mit diesem Iterationsverfahren konnte bei einigen Testsystmen die Zahl der Iterationszyklen bis zum Erreichen der Konvergenz um den Faktor 4 reduziert werden. Die Regel war allerdings eine Reduktion um den Faktor 2. In Ausnahmefällen konnte auch eine Konvergenzverlangsamung beobachtet werden. Einen detaillierteren Aufschluß soll die folgende Darstellung der Testrechnungen ergeben.

Für die Testrechnungen wurden zwei Systeme verwendet, die bei Verwendung der einfachen direkten Iteration unterschiedliches Konvergenzverhalten zeigen. So zeigt System H₂O-1 bei der einfachen direkten Iteration sehr gute Konvergenzeigenschaften, wohingegen bei System H₂O-2 enorme Konvergenzprobleme auftreten, das System oszilliert und divergiert.

Tabelle III.4: Spezifikation der Systeme zum Test der *Least square-Extrapolation*

	Testsystem H ₂ O-1	Testsystem H ₂ O-2
Anzahl der Sites	3	3
Temperatur / K	298.15	283.1
ρ / Teilchen Å ⁻³	0.03332925932	0.03341685
Δr / Å	0.04	0.05
N	512	512
α	1.08	1.08
q_H / e ₀	0.4	0.3
q_O / e ₀	-0.8	-0.6
σ_H / Å	1.0	1.005071026
σ_O / Å	3.166	2.692
ε_H / J mol ⁻¹	234.304	425.0
ε_O / J mol ⁻¹	648.52	622.539882
r_{HH} / Å	1.5139	1.51445
r_{HO} / Å	0.9572	0.9432

Um eine Aussage über die konvergenzbeschleunigende Eigenschaft des oben dargestellten Iterationsverfahren treffen zu können, werden in Tabelle III.5 die bei der einfachen direkten Iteration bis zur Konvergenz benötigten Iterationszyklen für verschiedene Dämpfungsfaktoren β angegeben.

Tabelle III.5: Zahl der Iterationszyklen bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums für die einfache direkte Iteration für verschiedene Dämpfungsfaktoren β

β	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
H ₂ O-1	5633	3002	2073	1593	1298	1097	952	841
H ₂ O-2	2719	1435	999	Osz.	Div.	Div.	Div.	Div.

Aus dieser Tabellenübersicht wird deutlich, daß sich die Zahl der Iterationszyklen bis zur Konvergenz für das Testsystem H₂O-1 mit zunehmendem β erniedrigt. Das Testsystem H₂O-2 zeigt nur für $\beta \in [0.1, 0.2, 0.3]$ Konvergenz, wobei auch hier zu beobachten ist, dass mit steigendem β die Konvergenzgeschwindigkeit zunimmt. Allerdings kippt mit $\beta = 0.4$ das konvergente Verhalten in oszillatorisches Verhalten um. Mit $\beta \in [0.5, 0.6, 0.7, 0.8]$ ist nur noch divergentes Verhalten zu beobachten.

Die Testrechnungen für das neue Extrapolationsverfahren wurden wiederum für die beiden Testsysteme unter Variation von β durchgeführt. Weiterhin wurden neben der Punktzahl c_{max} , aus der die Koeffizienten $a_{ij}(r_l)$ und $b_{ij}(r_l)$ bestimmt werden, auch noch die Extrapolationsschrittweite s_{extra} variiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen III.6 und III.7 dargestellt.

Tabelle III.6: Zahl der Iterationszyklen für das Modell H₂O-1 in Abhängigkeit von der Stützpunktzahl c_{max} , der Extrapolationsschrittweite s_{extra} und des Dämpfungsfaktors β

c_{max}	s_{extra}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
3	1	4250	2276	1580	1220	998	846	737	654
	2	3422	1841	1283	995	818	696	608	542
	3	2870	1553	1086	845	698	596	524	467
	4	2477	1346	947	740	611	525	464	416
4	1	4526	2421	1677	1293	1057	897	779	691
	2	3789	2034	1414	1093	897	762	665	591
	3	3265	1758	1225	951	781	667	583	521
	4	2870	1553	1085	845	697	597	521	3341

Tabelle III.7: Zahl der Iterationszyklen für das Modell H₂O-2 in Abhängigkeit von der Stützpunktzahl c_{max} , der Extrapolationsschrittweite s_{extra} und des Dämpfungsfaktors β

c_{max}	s_{extra}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
3	1	Div.	Div.	Osz.	Osz.	Osz.	Div.	Div.	Div.
	2	Osz.	1550	Osz.	Osz.	Osz.	Div.	Div.	Div.
	3	Osz.	1550	Osz.	Osz.	Osz.	Div.	Div.	Div.
	4	Osz.	1550	Osz.	Osz.	Osz.	Div.	Div.	Div.
4	1	Osz.	Osz.	929	Osz.	Div.	Div.	Div.	Div.
	2	Div.	1085	Div.	Osz.	Div.	Div.	Osz.	Div.
	3	Osz.	1011	727	Div.	Div.	Div.	Div.	Div.
	4	Osz.	921	Osz.	Div.	Osz.	Div.	Div.	Div.

Für Modell H₂O-1 ist unter Kombination des einfachen direkten Iterationsverfahrens mit der *Least-square-Extrapolation* fast durchweg eine Verringerung der Zahl der Iterationszyklen zu beobachten. Die Verwendung von drei Stützpunkten für das *Least-square-Polynom* führt zu weniger Iterationen, als die Verwendung von vier Stützpunkten. Auch die Variation der Extrapolationsschritt-

weite s_{extra} übt einen starken Einfluss auf die Zahl der Iterationen aus: Bis auf eine Ausnahme fällt die Iterationszahl mit zunehmendem s_{extra} ab. Die Ersparnis an Iterationen beträgt in ungünstigen Fällen nur 20 %, in günstigen Fällen knapp über 50 %.

Anders stellt sich die Situation für Modell H₂O-2 dar. Hierfür ist ebenso wie bei der einfachen direkten Iteration fast ausschließlich oszillatorisches bzw. divergentes Konvergenzverhalten zu beobachten.

Obige Testrechnungen zeigen, dass die *Least-square-Extrapolation* die Konvergenzgeschwindigkeit sehr stark verringern kann, aber, wie an Modell H₂O-2 demonstriert, noch keinen Einfluss auf die Konvergenzstabilität impliziert.

III.3.4 Das β -Variationsverfahren

Eine weitere Möglichkeit, das Konvergenzverhalten positiv zu beeinflussen besteht in der Variation des Dämpfungsfaktors β . Wie bereits in Kapitel III.2.3.2 dargestellt wurde, kann β in einem Bereich von $]0, 1[$ variiert werden, wobei die Wahl idealerweise aus dem Bereich $[0.1, 0.9]$ erfolgen sollte. Dabei ist eine günstige Wahl von β für die Konvergenzeigenschaften von enormer Bedeutung. Wird β zu niedrig gewählt, kann das verlangsamt auf die Konvergenzgeschwindigkeit wirken. Wird im Gegensatz dazu β mit einem höheren Wert belegt, wird die Konvergenzgeschwindigkeit erhöht, es können aber auch Oszillationen bzw. Divergenz auftreten.

Aus dieser Beobachtung resultierte der Ansatz, durch eine automatisierte Variation von β (β -Variationsverfahren) in Kombination mit der einfachen direkten Iteration eine Konvergenzbeschleunigung und eine Konvergenzstabilisierung zu erzielen. Eine schematisierte Darstellung des zugrunde liegenden Algorithmus ist in den Graphiken III.22, III.23 und III.24 gegeben.

Analog zur einfachen direkten Iteration werden vor Iterationsbeginn die Systemparameter, wie intramolekulare Struktur, Partialladungen und LJ-Parameter spezifiziert. Gleichzeitig werden eine Startnäherung $\Gamma_{ij}^{n=0}(r) = 0$ vorgegeben und die Elemente der Matrix $\tilde{\mathbf{U}}^{C,erf}(k)$ im Fourier-Sinus-Raum berechnet. Weiterhin wird ein Startwert β_0 für den Dämpfungsfaktor spezifiziert. Diese Größen fließen in das Steuerungselement III (Graphiken III.22 und III.23) ein. Dieses übernimmt folgende Aufgaben:

1. Die Iterationsfolge divergiert und β hat bereits den unteren Grenzwert von 0.1 erreicht \implies Die Iteration wird beendet
2. Die Iterationsfolge divergiert und es gilt $\beta > 0.1 \implies \beta$ wird um 0.1 erniedrigt, die Laufvariable m wird mit Null belegt und die Iteration erneut gestartet
3. Das Konvergenzkriterium ist erfüllt \implies Es folgt die Ausiteration, d. h. es werden 100 Iterationszyklen nur nach der einfachen direkten Iteration ohne Variation von β berechnet \implies Der Iterationszyklus wird verlassen und neben den Paarverteilungsfunktionen werden die thermodynamischen Exzessgrößen berechnet
4. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht und $m \leq 100 \implies$ Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
5. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht aber $m = 100 \implies$ Steuerungselement III wird verlassen, die Zählvariable m wird auf Null zurückgesetzt, β um 0.1 erhöht und mit Steuerungselement IV fortgesetzt

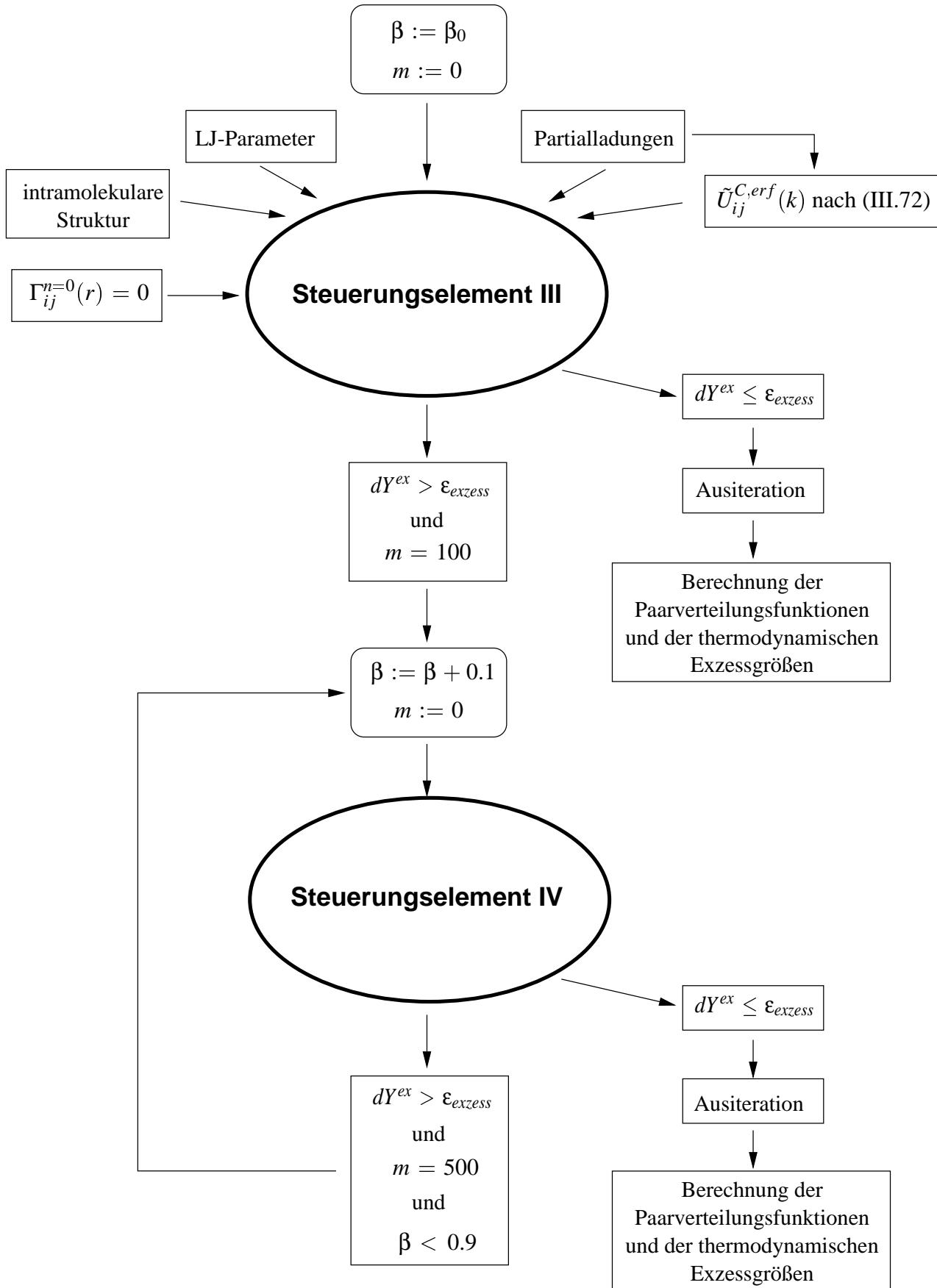


Abbildung III.22: Schematisierter Algorithmus zur Konvergenzbeschleunigung durch Variation von β auf Basis der direkten einfachen Iteration zur Lösung der SSOZ für eine Komponente

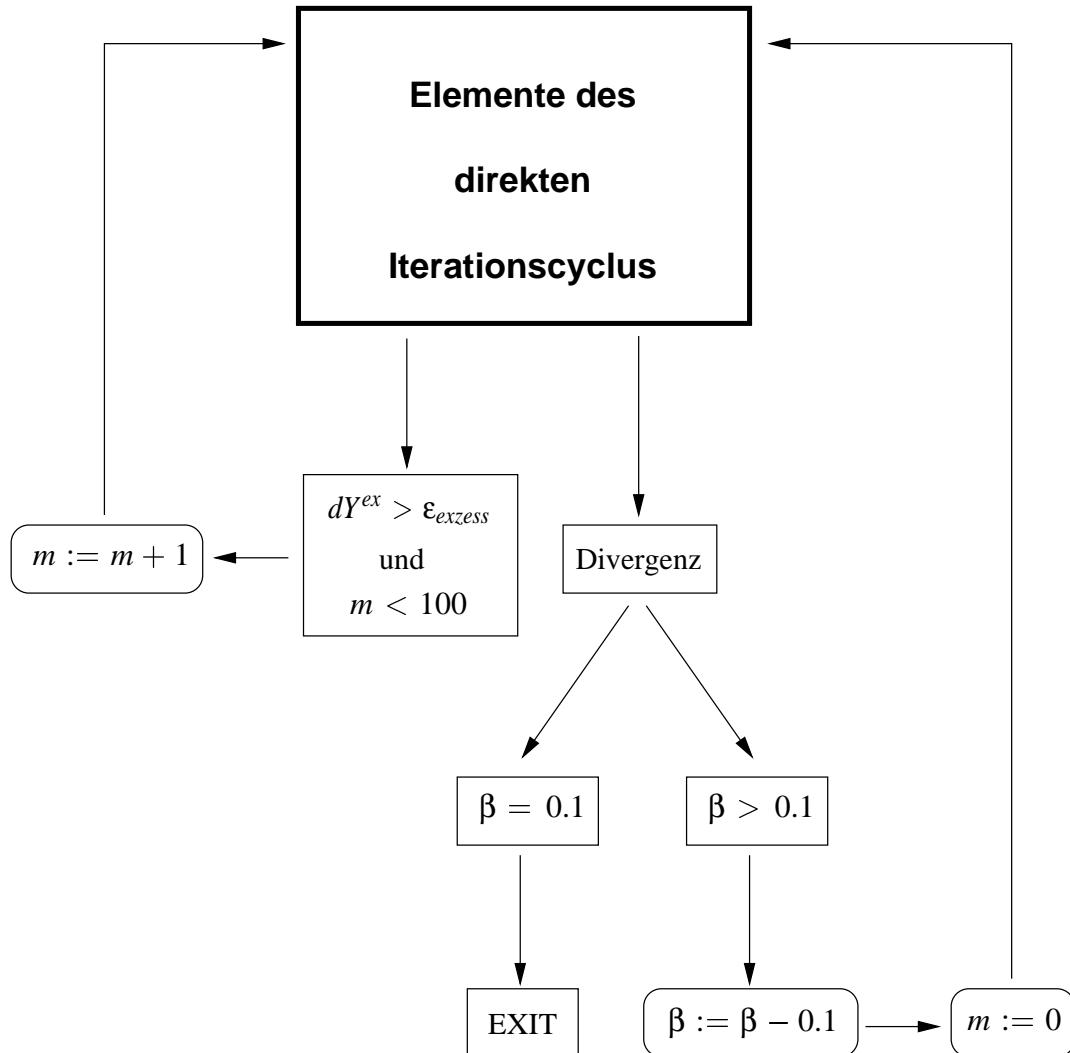


Abbildung III.23: Schematisierter Algorithmus von **Steuerungselement III** des Konvergenzbeschleunigungsverfahrens nach Abbildung III.22

Steuerungselement IV regelt die Variation von β nach der Anfangsphase der Iteration in folgender Weise:

1. Die Iterationsfolge divergiert und β hat bereits den unteren Grenzwert von 0.1 erreicht \Rightarrow Die Iteration wird beendet
2. Die Iterationsfolge divergiert und es gilt $\beta > 0.1 \Rightarrow \beta$ wird um 0.1 erniedrigt, die Laufvariable m wird mit Null belegt und die Iteration 100 Iterationszyklen zuvor erneut gestartet
3. Das Konvergenzkriterium ist erfüllt \Rightarrow Es folgt die Ausiteration, d. h. es werden 100 Iterationszyklen nur nach der einfachen direkten Iteration ohne Variation von β berechnet \Rightarrow Der Iterationszyklus wird verlassen und neben den Paarverteilungsfunktionen werden die thermodynamischen Exzessgrößen berechnet

4. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht und $m \leq 500 \Rightarrow$ Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
5. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht aber $m = 500$ und $\beta = 0.9 \Rightarrow \beta$ wird nicht erhöht und es folgt ein weiterer direkter Iterationszyklus
6. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht aber $m = 500$ und $\beta < 0.9 \Rightarrow$ Steuerungselement IV wird verlassen, die Zählvariable m wird auf Null zurückgesetzt, β um 0.1 erhöht und die Iteration erneut mit Steuerungselement IV fortgesetzt

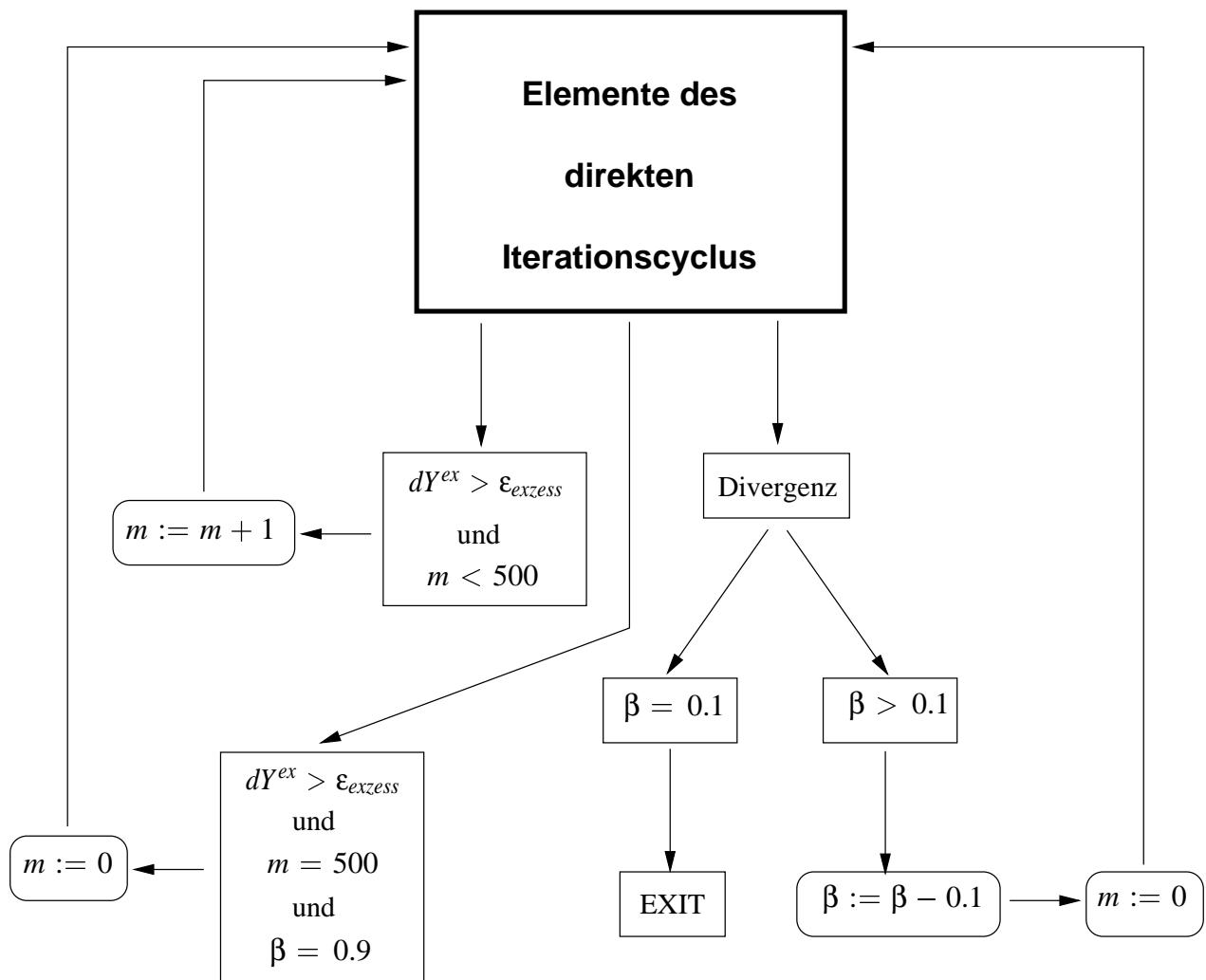


Abbildung III.24: Schematisierter Algorithmus von **Steuerungselement IV** des Konvergenzbeschleunigungsverfahren nach Abbildung III.22

Auch für das β -Variationsverfahren wurde das Konvergenzverhalten der Testsysteme H₂O-1 und H₂O-2 untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle III.8 angegeben:

Tabelle III.8: Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H₂O-1 und H₂O-2 in Abhängigkeit von β_0 unter Verwendung des β -Variationsverfahrens

H ₂ O-1	β_0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
	β_{end}	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7	0.8	0.8	0.8
	Iterationen	2299	1898	1598	1348	1167	1030	904	841
H ₂ O-2	β_0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
	β_{end}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
	Iterationen	Osz.	Osz.	Osz.	Osz.	Osz.	1247	1097	1229

Für das Modell H₂O-1 konnte bis auf $\beta_0 = 0.8$ für alle Startwerte β_0 ein konvergenzbeschleunigender Effekt beobachtet werden, was der Vergleich der Tabellen III.8 und III.5 zeigt. Die größte Reduktion der Iterationszyklen von 5633 auf 2299, was in etwa einer Halbierung entspricht, wurde für $\beta_0 = 0.1$ erhalten. Gegenüber der einfachen direkten Iteration konnte für Modell H₂O-2 kaum ein konvergenzstabilisierender und konvergenzbeschleunigender Effekt erzielt werden, was aus einem Vergleich der Tabellen III.8 und III.5 ersichtlich ist.

Somit kann auch für das β -Variationsverfahren die gleiche Schlussfolgerung wie für die *Least-square-Extrapolation* gezogen werden: Mit der β -Variation wird nur ein konvergenzbeschleunigender Einfluss auf das einfache direkte Iterationsverfahren erreicht, aber keine Konvergenzstabilisierung.

III.3.5 Das β -Extrapolationsverfahren

Sowohl das *Least-square-Extrapolationsverfahren* als auch das β -Variationsverfahren wirken im Vergleich zur einfachen direkten Iteration sehr gut konvergenzbeschleunigend, führen aber im einzelnen kaum zu einer Erhöhung der Konvergenzstabilität. Deshalb wird im weiteren untersucht, ob durch Kombination der *Least-square-Extrapolation* mit der β -Variation die Konvergenzbeschleunigung verstärkt und ein besserer konvergenzstabilisierender Effekt erzielt werden können.

Diesem Hybrid-Algorithmus (β -Extrapolationsverfahren) liegen die Vorschriften der *Least-square-Extrapolation* und der β -Variation, wie in den Kapiteln III.3.3 und III.3.4 vorgestellt, zugrunde. Ein schematischer Ablauf des kombinierten Verfahrens ist in Graphik III.25 gegeben. Das darin vorkommende Steuerungselement III ist identisch mit Steuerungselement III (Abbildung III.23, Kapitel III.3.4) des β -Variationsverfahrens. In Abbildung III.26 ist die Funktionsweise von Steuerungselement V dargestellt.

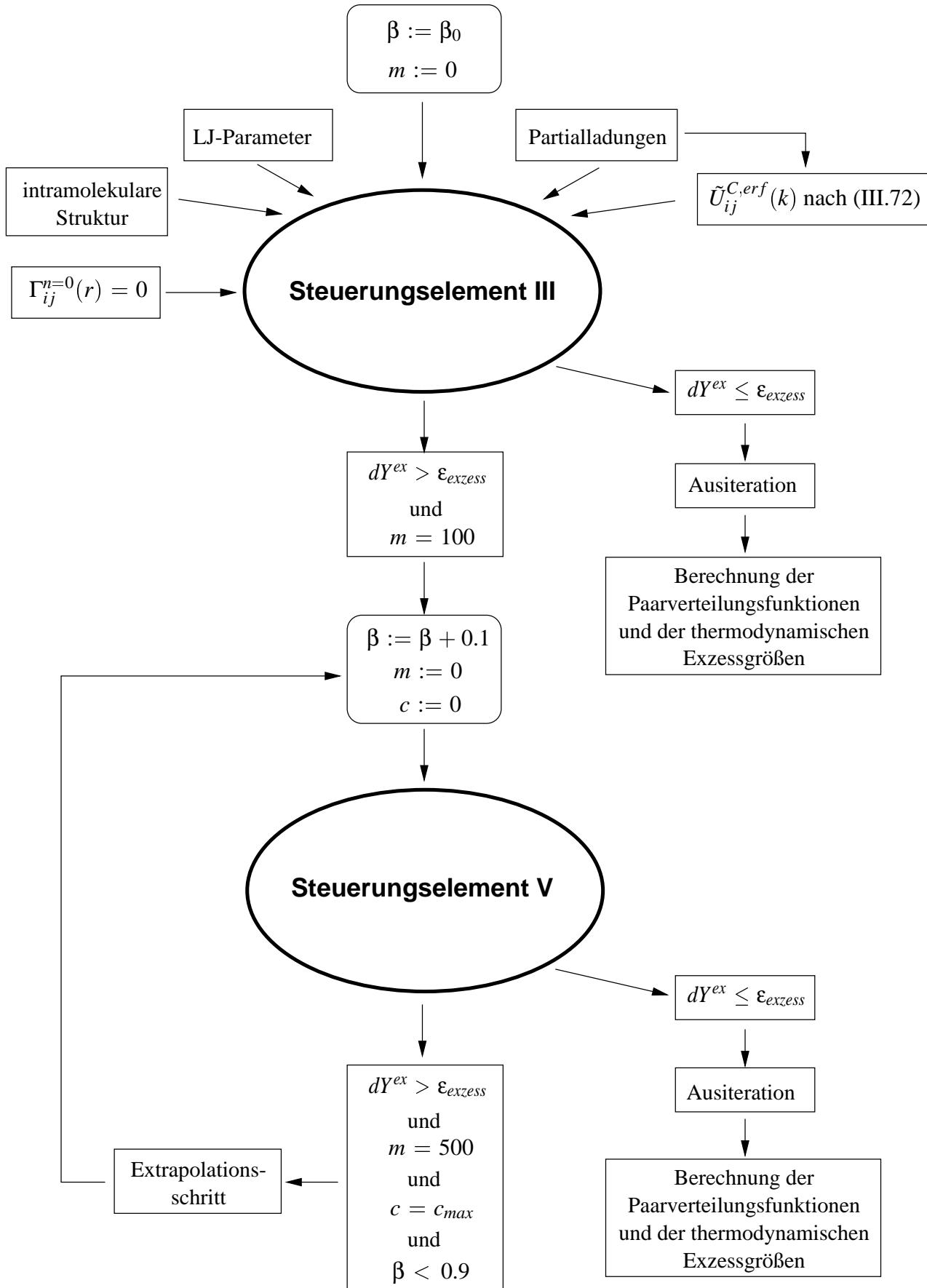


Abbildung III.25: Schematisierter Algorithmus zur Konvergenzbeschleunigung durch das Hybridverfahren

Wie aus vorhergehender Abbildung III.25 entnommen werden kann, ist der Beginn des Kombinationsverfahrens bis zum Verlassen von Steuerungselement III identisch mit dem β -Variationsverfahren. Nach Beendigung von Steuerelement III wird β um 0.1 erhöht und die Zählvariablen m und c werden mit dem Wert Null belegt. Die Iteration wird im Anschluss daran mit Steuerungselement V, welches folgende Aufgaben übernimmt, fortgesetzt:

1. Die Iterationsfolge divergiert und β hat bereits den unteren Grenzwert von 0.1 erreicht \Rightarrow Die Iteration wird beendet
2. Die Iterationsfolge divergiert und es gilt $\beta > 0.1 \Rightarrow \beta$ wird um 0.1 erniedrigt (β -Variation), die Laufvariable m wird mit Null belegt und die Iteration erneut gestartet
3. Das Konvergenzkriterium ist erfüllt \Rightarrow Es folgt die Ausiteration, d. h. es werden 100 Iterationszyklen nur nach der einfachen direkten Iteration ohne Variation von β berechnet \Rightarrow Der Iterationszyklus wird verlassen und neben den Paarverteilungsfunktionen werden die thermodynamischen Exzessgrößen berechnet
4. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht und $m \leq 500$ und $c < c_{max} \Rightarrow c$ und m werden um Eins erhöht \Rightarrow Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
5. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht und $m = 500$ aber $c = c_{max} \Rightarrow$ Durchführung der *Leastsquare-Extrapolation* $\Rightarrow c$ wird wieder mit Null belegt, m wird um Eins erhöht \Rightarrow Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
6. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht, aber $m = 500$, $c < c_{max}$ und $\beta = 0.9 \Rightarrow$ Es erfolgt keine Erhöhung von β ; c wird um Eins erhöht und m wird wieder mit Null belegt \Rightarrow Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
7. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht, aber $m = 500$, $c < c_{max}$ und $\beta < 0.9 \Rightarrow \beta$ wird um 0.1 erhöht (β -Variation), c wird um Eins erhöht und m wird mit Null belegt. \Rightarrow Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
8. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht, aber $m = 500$, $c = c_{max}$ und $\beta = 0.9 \Rightarrow$ Durchführung der *Leastsquare-Extrapolation* $\Rightarrow \beta$ wird nicht erhöht, sowohl c als auch m werden mit Null belegt \Rightarrow Ein weiterer direkter Iterationszyklus folgt
9. Das Konvergenzkriterium ist noch nicht erreicht aber $m = 500$ und $c = c_{max}$ und $\beta < 0.9 \Rightarrow$ Steuerungselement V wird verlassen

Im Anschluss daran werden die Zählvariablen c und m auf den Wert Null zurückgesetzt. Weiterhin wird β um 0.1 erhöht (β -Variation) und die *Leastsquare-Extrapolation* nach den Gleichungen (III.92) bis (III.95-b) durchgeführt. Dieser Iterationsalgorithmus wird solange fortgesetzt, bis aufgrund von Divergenz das Programm abgebrochen wird oder das Konvergenzkriterium erreicht wird.

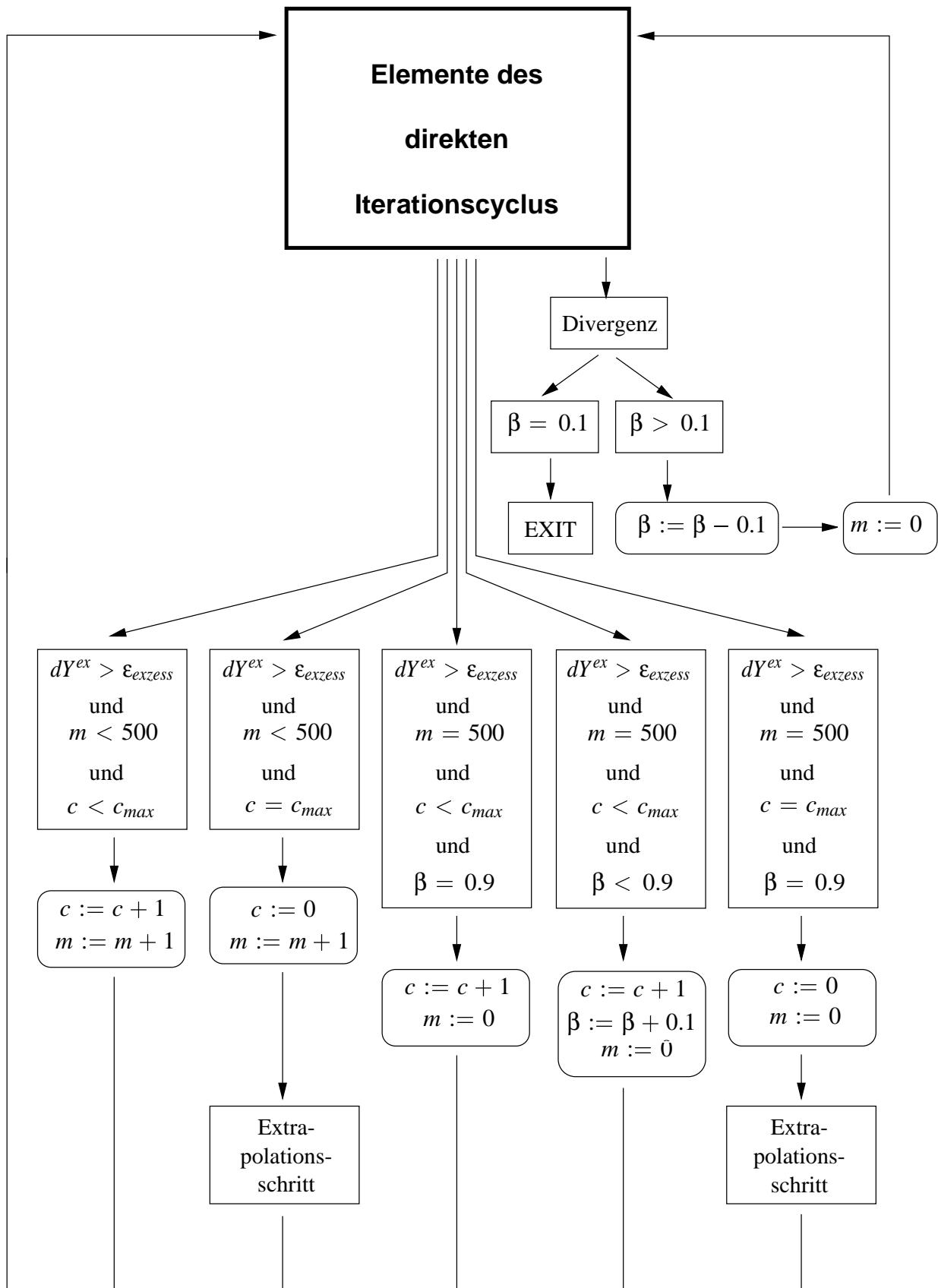


Abbildung III.26: Schematisierter Algorithmus von **Steuerungselement V** des Hybridverfahrens nach Abbildung III.25

Auch für dieses Kombinationsverfahren wurden für die Modelle H₂O-1 und H₂O-2 nach Tabelle III.4 Testrechnungen durchgeführt. Variiert wurden neben dem Startwert des Dämpfungsparameters β_0 im Rahmen der β -Variation auch die Größen c_{max} und s_{extra} des *Leastsquare-Extrapolationsverfahrens*. c_{max} definiert die Zahl der Stützpunkte, die dem *Leastsquare-Polynom* zugrunde gelegt werden und s_{extra} bestimmt die Extrapolationsschrittweite nach der Vorschrift $it = it_{aktuell} + s_{extra}$. Die Ergebnisse der Testrechnungen sind in den Tabellen III.10, III.11 und III.12 zusammengefasst. Um den Vergleich mit der einfachen direkten Iteration zu erleichtern, sind deren Ergebnisse nochmals in Tabelle III.9 dargestellt.

Tabelle III.9: Zahl der Iterationszyklen bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums für die einfache direkte Iteration für verschiedene Dämpfungsfaktoren β

β	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
H ₂ O-1	5633	3002	2073	1593	1298	1097	952	841
H ₂ O-2	2719	1435	999	Osz.	Div.	Div.	Div.	Div.

Tabelle III.10: Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H₂O-1 und H₂O-2 unter Verwendung des kombinierten Verfahrens in Abhängigkeit von β_0 und s_{extra} für $c_{max} = 3$

Modell	β_0	s_{extra}	1	2	3	4	5	6
H ₂ O-1	0.5	Iterationen	925	772	671	598	545	1250
		β_{end}	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	0.6	Iterationen	805	674	587	526	472	653
		β_{end}	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7
	0.7	Iterationen	713	599	523	463	600	547
		β_{end}	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.6
H ₂ O-2	0.5	Iterationen	693	Osz.	629	950	Osz.	1022
		β_{end}	0.4	0.1	0.4	0.3	0.1	0.2
	0.6	Iterationen	838	632	886	968	886	852
		β_{end}	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2
	0.7	Iterationen	782	922	470	673	1156	Osz.
		β_{end}	0.4	0.2	0.4	0.3	0.3	0.1

Eine genaue Analyse sämtlicher Testergebnisse zeigt, dass die Zahl der Iterationszyklen bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums für das aus der *Leastsquare-Extrapolation* und β -Variation kombinierte Iterationsverfahren stark von der Wahl der Parameter β_0 , c_{max} und s_{extra} abhängig ist. Aus der globalen Betrachtung können allerdings einige Regeln zur Wertzuweisung an die eben genannten Parameter abgeleitet werden:

Tabelle III.11: Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H₂O-1 und H₂O-2 unter Verwendung des kombinierten Verfahrens in Abhängigkeit von β_0 und s_{extra} für $c_{max} = 4$

Modell	β_0	s_{extra}	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂ O-1	0.5	Iterationen	976	840	744	672	616	569	421	1345
		β_{end}	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.1
	0.6	Iterationen	848	732	648	588	540	496	417	>5000
		β_{end}	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6
	0.7	Iterationen	750	648	576	524	474	428	>5000	685
		β_{end}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6	0.5
H ₂ O-2	0.5	Iterationen	906	760	864	716	1198	>5000	990	573
		β_{end}	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
	0.6	Iterationen	1056	756	1656	1004	Osz.	713	Osz.	1371
		β_{end}	0.3	0.3	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1
	0.7	Iterationen	818	880	716	905	744	Osz.	1167	Osz.
		β_{end}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1

Tabelle III.12: Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H₂O-1 und H₂O-2 unter Verwendung des kombinierten Verfahrens in Abhängigkeit von β_0 und s_{extra} für $c_{max} = 5$

Modell	β_0	s_{extra}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H ₂ O-1	0.5	Iterationen	1017	887	795	725	670	625	585	476	2295	Osz.
		β_{end}	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.1	0.1
	0.6	Iterationen	875	771	695	635	585	545	515	396	971	Osz.
		β_{end}	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.3	0.1
	0.7	Iterationen	775	685	616	565	521	480	450	347	Osz.	Osz.
		β_{end}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.1	0.1
H ₂ O-2	0.5	Iterationen	703	969	676	686	523	549	955	Osz.	Osz.	Osz.
		β_{end}	0.6	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1
	0.6	Iterationen	862	790	815	909	1623	764	699	2275	Osz.	Osz.
		β_{end}	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.4	0.3	0.2	0.1	0.1
	0.7	Iterationen	Osz.	627	517	775	609	870	Osz.	1568	1069	1104
		β_{end}	0.1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1

1. Bei konstanten β_0 und s_{extra} wird für $c_{max} = 3$ die geringste Zahl an Iterationen benötigt. Daraus ist zu folgern, dass 3 Stützpunkte für die Bestimmung des *Leastsquare-Polynoms* ausreichend sind.
2. Betrachtet man bei konstanten β_0 und c_{max} die Variation von s_{extra} , wird für die Extrapolationschrittweite s_{extra} , welche der Bedingung $c_{max} \leq s_{extra} \leq c_{max} + 1$ genügt, die geringste Zahl an Iterationen benötigt. Sichere und schnelle Konvergenz scheint jedoch nur für gleiche Werte von c_{max} und s_{extra} gegeben zu sein.
3. Zu einem indifferenten Ergebnis führt die Variation des zu Iterationsbeginn definierten Dämpfungsparameters β_0 bei konstantem c_{max} und s_{extra} . Für Modell H₂O-1 ist für $\beta_0 = 0.5$ in den meisten Fällen eine geringere Iterationszahl erforderlich, als für $\beta_0 = 0.7$. Bei Modell H₂O-2 stellt sich die Situation genau entgegengesetzt dar. Jedoch scheint die Konvergenzstabilität für $\beta_0 = 0.5$ besser gewährleistet zu sein, als für $\beta_0 = 0.7$.

Aufgrund oben formulierter Regeln ist das beste Konvergenzverhalten bezogen auf Geschwindigkeit und Stabilität mit folgenden Parametern zu erhalten:

$$\beta_0 = 0.5, c_{max} = 3, s_{extra} = 3$$

Mit dem β -*Extrapolationsverfahren* ist die eingangs formulierte Problematik *Die Beschleunigung und Stabilisierung des Algorithmus zur Lösung der SSOZ-Gleichung* gelöst worden. Im Vergleich zur einfachen direkten Iteration ist in den meisten Fällen eine Konvergenzbeschleunigung von etwa 50 % zu beobachten. Von wesentlich größerer Bedeutung ist allerdings die erzielte Stabilisierung im Konvergenzverhalten, wie aus den Testrechnungen für Modell H₂O-2 ersichtlich ist. Ein Anteil von etwa 80 % der Testrechnungen zeigten sehr gute Konvergenzstabilität, was im Vergleich zu den Ergebnissen aus der einfachen direkten Iteration, der *Leastsquare-Extrapolation* und der β -*Variation* eine enorme Steigerung darstellt.

In völlig analoger Weise kann das β -*Extrapolationsverfahren* auch zur Lösung der SSOZ-Gleichung für die unendliche Verdünnung angewendet werden.

III.4 Die Berechnung von Flüssigkeitseigenschaften mit Wechselwirkungsparametern aus der Literatur

Im folgenden Kapitel werden für ausgewählte Substanzen verschiedener Substanzklassen mit bereits bekannten intermolekularen Potentialparametern [76, 78, 80, 81, 17, 18, 10] thermodynamische Exzessgrößen bei einer Temperatur $T = 298.15$ K und der zu $p = 101325$ Pa gehörenden Dichte berechnet, um sie dann mit experimentell bestimmten Exzessgrößen [13] zu vergleichen.

III.4.1 Wahl der Iterationsparameter und des Iterationsverfahrens

Für die Berechnung der Eigenschaften reiner Komponenten wurden folgende Iterationsparameter verwendet:

$$\alpha = 1.08, \beta_0 = 0.5, c_{max} = 3, s_{extra} = 3, \varepsilon_{excess} = 5 \cdot 10^{-5}, N = 512, \Delta r = 0.05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Dabei beruht der Wert von α auf Angaben nach [116]. Die Berechnungen wurden ausschließlich mit dem in Kapitel III.3.5 vorgestellten β -*Extrapolationsverfahren* durchgeführt.

III.4.2 Wasser

Da Wasser bei biologischen Abläufen in Organismen und auch in der Chemie eine große Rolle spielt, wurden seit den 70-er Jahren bis heute sehr viele Potentialmodelle [54] zur Vorausberechnung seiner verschiedensten Eigenschaften entwickelt. Einen Überblick über 50 solcher Wasser-Potentialmodelle und deren Diskussion findet sich in [4, S. 389].

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich auf zwei Potentialmodelle [146, 68], die Derivate des SPC-Modells ([14], Anhang B.1) darstellen.

Die Eigenheit des SPC-Modells besteht darin, dass der Coulomb-Anteil des Wechselwirkungspotentials nach Gleichung (III.25) für alle Site-Site-Kombinationen angesetzt wird, also einen HH-, HO- und einen OO-Term beinhaltet. Der Lennard-Jones-Anteil hingegen berücksichtigt nur die OO-Wechselwirkung. Das Fehlen eines abstoßend wirkenden Potentialanteils zwischen einem positiv geladenen Wasserstoff-Site und einem negativ geladenen Sauerstoff-Site hat eine immer stärker werdende Anziehung für kleiner werdende Site-Site-Abstände zur Folge. Diese Eigenschaft des SPC-Modells ist nicht nur physikalisch falsch, sondern führt auch zur sofortigen Divergenz bei der Lösung der SSOZ-Gleichung. Die beiden Derivate des SPC-Modells hingegen, hier in der Arbeit als *PMW1* ([146], Anhang, Tabelle B.2) und *PMW2* ([68], Anhang, Tabelle B.3) bezeichnet, erfassen zusätzlich eine Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen den HO- und HH-Site-Paaren. Ein Vergleich der mit obigen Modellen berechneten mit den experimentell bestimmten Exzessgrößen ist in Tabelle III.13 gegeben. Die experimentellen Werte wurden dazu aus den Daten nach [95] unter Verwendung der Gleichungen (III.38 bis III.43) berechnet. Das Modell *PMW1* berechnet das chemische Exzesspotential bei einer Temperatur von 298.15 K und einem Druck von 101325 Pa mit einem Fehler von etwa 3.5 % sehr gut voraus. Alle weiteren Exzessenergien sind mit großen Fehlern behaftet. So weist die innere Exzessenergie mit einer Abweichung von etwa 36 % den größten Fehler auf. Insbesondere zeigt der berechnete Druck p^l mit 494160 kPa eine sehr große Abweichung zum experimentellen Wert von 101 kPa. Im Gegensatz dazu liefern die Berechnungen mit dem Potentialmodell *PMW2* einen sehr guten Wert für die innere Exzessenergie. Die Abweichung zum Experiment beträgt nur etwa 5 %. Dafür wird das chemische Exzesspotential um den Faktor 2 unterschätzt. Alle anderen Exzessgrößen werden mit doch relativ großen Abweichungen vorausberechnet.

Tabelle III.13: Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten für Wasser

Thermodyn. Funktion	<i>PMW1</i>	<i>PMW2</i>	exp.
$U^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-56.49	-39.44	-41.54
$\mu^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-27.41	-12.44	-26.475
$H^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-50.04	-31.38	-43.91
$F^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-33.86	-20.50	-23.998
$S^{ex} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-75.88	-63.53	-58.84
p^{ex} / kPa	356978	445868	-137075
p^l / kPa	494160	583050	102
$d / \text{kg m}^{-3}$	996.95*	996.95*	996.95

*(Input-Größe)

Obwohl den untersuchten Wasser-Modellen relativ ähnliche Potentialparameter zugrunde liegen unterscheiden sie sich bzgl. der mit ihnen errechneten Exzessgrößen doch erheblich voneinander. So wird mit dem Parametersatz *PMW1* das chemische Exzesspotential sehr gut berechnet, wohingegen die Parameter *PMW2* die innere Exzessenergie gut vorherberechnen. Mit keinem dieser Modelle können jedoch alle thermodynamischen Eigenschaften gleichermaßen gut vorherberechnet werden.

III.4.3 Kohlenwasserstoffe

Die thermodynamischen Exzessgrößen ausgewählter Kohlenwasserstoffe wurden mit den OPLS-Potentialparametern (Optimized Potentials for Liquid Simulations) nach Jorgensen [78] berechnet. Ein Vergleich der daraus resultierenden thermodynamischen Größen mit aus experimentellen Daten berechneten Exzessgrößen nach [13] ist in den Tabellen III.14 und III.15 gegeben.

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass die verwendeten Parameter im Rahmen des SSOZ-Integralgleichungsformalismus nur die inneren Exzessenergien U^{ex} befriedigend mit einem Fehler von etwa 10 % berechnen können. Alle anderen Größen werden mit Fehlern von zum Teil über 50 % vorherberechnet. Insbesondere ist es aufgrund der bereits im Vorzeichen falsch vorherberechneten chemischen Exzesspotentialen nicht möglich, Gleichgewichtslagen von Reaktionen vorherzuberechnen, an denen obige Kohlenwasserstoffe beteiligt sind.

Beruhend auf diesen Berechnungen ist zu erwarten, dass eine Vorhersagekraft der OPLS-Potentialparameter für andere thermodynamische Eigenschaften als U^{ex} für Kohlenwasserstoffe im allgemeinen nicht gegeben ist.

Tabelle III.14: Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten [13] für ausgewählte Kohlenwasserstoffe

Thermodyn. Funktion	n-Pentan		2-Methylbutan		2,2-Dimethylbutan	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
$U^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-23.32	-23.68	-21.20	-22.34	-22.14	-24.59
$\mu^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	11.69	-14.24	14.70	-13.48	21.83	-15.07
$H^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-11.35	-26.15	-8.10	-24.81	-6.28	-27.05
$F^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-0.28	-11.82	1.60	-11.02	5.97	-12.60
$S^{ex} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-77.27	-39.79	-76.46	-37.99	-94.30	-40.21
p^{ex} / kPa	127664	-21406	112550	-21200	119435	-18567
p^l / kPa	149172	101	133852	101	138104	101
$d / \text{kg m}^{-3}$	626*	626	620*	620	649*	649

*(Input-Größe)

Tabelle III.15: Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten [13] für ausgewählte Kohlenwasserstoffe

Thermodyn. Funktion	Cyclopentan		Cyclohexan		Benzol	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
$U^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-25.33	-27.62	-32.65	-29.28	-31.47	-30.06
$\mu^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	7.37	-15.93	7.22	-18.51	12.13	-19.06
$H^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-16.75	-27.62	-22.71	-31.75	-19.21	-32.53
$F^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-1.21	-15.93	-2.72	-16.04	-0.1337	-16.59
$S^{ex} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-80.91	-39.20	-100.38	-44.39	-105.50	-45.19
p^{ex} / kPa	91484	-26337	92038	-22843	137970	-27793
p^l / kPa	117923	101	114983	101	165865	101
$d / \text{kg m}^{-3}$	748*	748	779*	779	879*	879

*(Input-Größe)

III.4.4 Alkylether

Exemplarisch für die Klasse der Alkylether wurden die Exzessgrößen für Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan mit den Potentialparametern und strukturellen Parametern nach Briggs [17] berechnet. Die Resultate sind in Tabelle III.16 zusammengestellt. In Analogie zu den Kohlenwasserstoffen zeigt auch für die Alkylether ein Vergleich der berechneten und experimentellen [13] Exzessgrößen eine befriedigende Übereinstimmung in der inneren Exzessenergie U^{ex} , nicht aber in allen anderen thermodynamischen Exzessgrößen.

Daher gelten die gleichen Schlussfolgerungen, wie sie bereits für die Kohlenwasserstoffe gezogen worden sind.

Tabelle III.16: Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten [13] für ausgewählte Alkylether

Thermodyn. Funktion	Diethylether		Tetrahydrofuran		1,4-Dioxan	
	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.
$U^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-24.93	-24.54	-28.68	-25.92	-39.39	-31.63
$\mu^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	12.28	-14.39	0.45	-17.69	0.24	-21.31
$H^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-20.85	-27.00	-20.85	-28.39	-32.29	-34.10
$F^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	-0.88	-11.92	-0.33	-15.22	-6.87	-18.84
$S^{ex} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-85.10	-42.30	-85.10	-35.90	-109.08	-42.89
p^{ex} / kPa	96289	-23744	96289	-30393	83429	-28991
p^l / kPa	126783	101	126783	101	112522	101
$d / \text{kg m}^{-3}$	713*	713	887*	887	1034*	1034

*(Input-Größe)

III.4.5 Alkohole, Amide, Carbonsäuren

Zur Beschreibung der Eigenschaften kondensierter Phasen der Substanzklassen der Alkohole, Amide und Carbonsäuren sind in der Literatur Potentialparameter [80, 76, 81, 18] angegeben. Sie sind aber nicht im Rahmen des SSOZ-Formalismus anwendbar, da in all diesen Potentialparametersätzen die *O*- und *N*-ständigen Wasserstoff-Sites zwar mit einer positiven Partialladung, die Lennard-Jones-Parameter σ und ε aber mit Null belegt sind. Dadurch wirkt das Potential zwischen diesem Wasserstoff-Site und einem negativ geladenen Site, wie z. B. dem Sauerstoff- oder Stickstoff-Site für kleine Abstände nicht abstoßend, sondern anziehend. Das ist zum einen physikalisch betrachtet falsch, da zwischen gegensätzlich geladenen Partikeln nicht nur anziehende Kräfte, sondern insbesondere für kleine Abstände abstoßende Kräfte eine wesentliche Rolle spielen. Zum anderen wird es dadurch unmöglich, die SSOZ-Gleichung für diese Parametersätze zu lösen, da sofort Divergenz auftritt. Zur Simulation von flüssigen Amiden wurden von Gao *et al.* [49] ein polarisierbares intermolekulares Wechselwirkungspotential (PIPF, Polarizable Inter-molecular Potential Function) entwickelt. Dieses beinhaltet neben den Coulomb- und Lennard-Jones-Anteilen zusätzlich noch einen Polarisationsanteil. Die darin spezifizierten Lennard-Jones-Parameter von den *O*- und *N*-ständigen Wasserstoff-Sites sind mit Werten größer Null belegt, so dass oben geschildertes Problem im Rahmen der SSOZ-Theorie nicht mehr auftreten würde. Da jedoch in dieses Potentialmodell die Polarisierbarkeit der Sites miteinbezogen ist, diese aber im SSOZ-Formalismus nicht berücksichtigt wird, können diese Potentialparameter nicht bedenkenlos auf die SSOZ-Gleichung angewendet werden.

III.4.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Für viele Substanzklassen bzw. Substanzen werden in der Literatur Potentialmodelle zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen von Molekülen in der kondensierten Phase vorgeschlagen. Häufige Anwendung finden dabei die OPLS-Parameter, deren Voraussagekraft in dieser Arbeit an einigen ausgewählten Substanzklassen getestet wurde. Dabei zeigte sich, dass die innere Exzessenergie für 298.15 K und 101325 Pa mit Abweichungen von etwa 10 % für verschiedene Substanzen vorherberechnet werden können. Durchweg schlechte Vorhersagen resultieren hingegen für alle weiteren thermodynamischen Exzessgrößen, insbesondere für den Druck und das chemische Exzesspotential. Daher ist es mit den OPLS-Parametern nicht möglich, Phasendiagramme oder Gleichgewichtsreaktionen gesichert vorherzuberechnen. Auch mit anderen Potentialparametersätzen führen die Berechnungen mit der SSOZ-Gleichung zu ähnlich schlechten Vorhersagen, wie am Beispiel von Wasser gezeigt. Daher ist es notwendig, neue Potentialparametersätze zu entwickeln, mit denen die verschiedensten thermodynamischen Eigenschaften verschiedener Substanzklassen gesichert vorherberechnet werden können.

III.5 Entwicklung eines Potentialparametersatzes für reines Wasser

Wie bereits in Kapitel III.4.2 gezeigt, sind die thermodynamischen Exzessgrößen U^{ex} , H^{ex} , F^{ex} , S^{ex} und μ^{ex} gängiger Literaturmodelle von Wasser bei Standardbedingungen mit Fehlern bis zu 50 % behaftet. Da diese großen Fehler für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften, Gleichgewichtskonstanten und Phasendiagrammen indiskutabel sind, war die Intention zur Ent-

wicklung eines neuen WassermodeLLs, welches es ermöglicht, thermodynamische Eigenschaften über einen größeren Temperaturbereich auf wenige Prozent genau zu berechnen, gegeben.

III.5.1 Spezifikation von Geometrie und Partialladungen für das Wasser-Modell

Zur Lösung der SSOZ-Gleichung für eine reine Komponente müssen zuerst die Sites, aus denen das der reinen Komponente zugrunde liegende Molekül aufgebaut werden soll, definiert werden. Im Falle von Wasser bietet sich, auch im Hinblick auf eine spätere Kopplung quantenchemischer Rechnungen mit dem SSOZ-Integralgleichungsformalismus an, die Site-Struktur gleich der atomaren Struktur zu setzen. Liegt die Anzahl und Art der Sites fest, müssen die genaue geometrische Anordnung der Sites zueinander und ihre Partialladungen spezifiziert werden. Die Entwicklung eines Parametersatzes für Wasser basiert auf einer Geometrie und Partialladungen, die mit dem quantenchemischen Programmpaket *MOPAC 93* [132, 133, 131] unter Verwendung des semiempirischen Verfahrens *MNDO* [37] berechnet wurden. Das Programmpaket *MOPAC 93* wurde ausgewählt, da auch die spätere Kopplung der SSOZ-Gleichung mit *MOPAC 93* durchgeführt wird. Eine Alternative zu *MOPAC 93* stellt das Programmpaket *Gaussian 98* [46] dar. Da aber *Gaussian 98* im Vergleich zu *MOPAC 93* eine um in etwa 5- bis 10-fache Rechenzeit in Anspruch nimmt, ist gerade in der Entwicklungs- und Testphase der Kopplung der SSOZ mit der Quantenmechanik die enorm kürzere Rechenzeit von *MOPAC 93* von Vorteil.

Der Berechnung einer stabilen Gasphasenstruktur und Partialladungsverteilung von Wasser lag dabei folgende *MOPAC 93*-Schlüsselwortzeile zugrunde:

```
t=1000 mnDO gnorm=0.001 precise force esp
```

Aus dieser Rechnung resultierte folgende stabile Molekülstruktur, gegeben als interatomare Abstandsmatrix:

Tabelle III.17: Interatomare Site-Site Abstände / Å in Wasser nach Berechnungen mit dem Programm *MOPAC 93* und dem semiempirischen Verfahren *MNDO*

	H	O	H
H	0.000000	0.943194	1.514468
O	0.943194	0.000000	0.943194
H	1.514468	0.943194	0.000000

Für die Berechnung von Partialladungen stellt *MOPAC 93* eine Reihe von Modellen zur Verfügung: *esp* [15, 32], *mulliken* [137, 58] und *density* [137]. Da die Partialladungsverteilung in einem Molekül nur auf der Definition des Berechnungsalgorithmus beruhen, ist die Wahl des Partialladungsmodells völlig frei, gerade auch im Hinblick darauf, dass sämtliche Wechselwirkungsparameter auf das gewählte Ladungsmodell angepasst werden. In Tabelle III.18 sind die Ergebnisse der *MOPAC 93*-Rechnung für verschiedene Ladungsmodelle dargestellt. Da eine geringe Änderung der Partialladungen bei konstanten Lennard-Jones-Parametern einen großen Einfluss auf die Exzessgrößen hat, wurde die Stellengenauigkeit, wie sie *MOPAC 93* liefert, beibehalten.

Tabelle III.18: Partialladungen / e_0 in Wasser nach *MOPAC 93/MNDO* für verschiedene Ladungsmodelle

	<i>density</i>	<i>mulliken</i>	<i>esp/unscaled</i>	<i>esp/scaled</i>
H	0.162806	0.205067	0.2827	0.4021
O	-0.325611	-0.410134	-0.5655	-0.8042
H	0.162806	0.205067	0.2828	0.4021

Zur Entwicklung des Wechselwirkungsparametersatzes für reines Wasser, wurde das skalierte *esp*-Ladungsmodell [15] zugrunde gelegt. Für die Partialladungen nach *density* und *mulliken* konnten trotz intensiver Suche keine Lennard-Jones-Parameter bestimmt werden, für die die experimentell bestimmten Exzessgrößen hinreichend genau berechnet werden können. Für die Partialladungen nach dem Modell *esp/unscaled* [15, 32] können zwar Lennard-Jones-Parameter, die die Exzessgrößen gut vorherberechnen bestimmt werden, aber das Konvergenzverhalten der Iteration zur Lösung der SSOZ-Gleichung zeigt in diesem Ladungsbereich bereits starke Tendenz zur Oszillation.

III.5.2 Spezifikation des Potentialmodells

Das Modell zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung wurde aus der Superponierung eines Coulomb-Anteils mit einem Lennard-Jones-Anteil nach Kapitel III.1.2 für die Anzahl der Sites $K = 3$ wie folgt angesetzt:

$$U \left((r_{ij})_{i,j=1 \dots 3} \right) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(u_{ij}^C(r_{ij}) + u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \right) \quad (\text{III.96})$$

worin durch

$$u_{ij}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{III.97})$$

der Coulombanteil und durch

$$u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (\text{III.98})$$

den Lennard-Jones-Anteil gegeben ist. In dieser Form sind bei gegebenen Partialladungen die sechs Parameter

$$\tau_j^{oLB} \in \{\sigma_{HH}, \sigma_{HO}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{HO}, \varepsilon_{OO}\} \quad (\text{III.99})$$

anzupassen. Der Index j steht darin für einen bestimmten Parametersatz, *oLB* gibt an, dass die Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot nicht verwendet werden.

Eine Reduzierung der Zahl der anzupassenden Parameter auf vier kann unter Verwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot erfolgen:

$$\sigma_{HO} = \frac{\sigma_{HH} + \sigma_{OO}}{2} \quad (\text{III.100})$$

$$\varepsilon_{HO} = \sqrt{\varepsilon_{HH} \varepsilon_{OO}} \quad (\text{III.101})$$

Somit sind nur noch die Parameter

$$\tau_j^{mLB} \in \{\sigma_{HH}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{OO}\} \quad (\text{III.102})$$

zu bestimmen. Hierin wird ein spezifischer Parametersatz wiederum durch den Index j definiert, mLB gibt an, dass die Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot verwendet werden.

Ist N_P die Zahl der anzupassenden Parameter, so kann ein Parametersatz τ_j^l mit den Parametern τ_{jk}^l für $l = mLB, oLB$ und $k = 1 \dots N_P$ in allgemeiner Notation definiert werden. j gibt darin die Identifizierungsnummer des gesamten Parametersatzes an, k spezifiziert einen Parameter dieses Satzes.

III.5.3 Anpassung der Potentialparameter an ausgewählte experimentelle Größen

III.5.3.1 Grundüberlegungen

Das Problem, welches sich nun stellt, besteht darin, einen Satz an Lennard-Jones-Parametern τ_j^l so zu bestimmen, dass ausgewählte experimentelle Größen mit möglichst geringem Fehler berechnet werden können. Es liegt also ein Minimisierungsproblem dergestalt vor:

$$\sum_i (Y_{i,exp}^{ex} - Y_{i,ber}^{ex})^2 = f(\tau_j^l) \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \quad (\text{III.103})$$

Darin stellen $Y_{i,exp}^{ex}$ die experimentell bestimmmbare, $Y_{i,ber}^{ex}$ die zu berechnende Exzessgröße dar. Diese Minimisierungsvorschrift basiert auf der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate*, die oft auch als *least square-Verfahren* bezeichnet wird. Zunächst muss also festgelegt werden, welche experimentell messbaren Größen in den Anpassungsvorgang miteinbezogen werden sollen. Da in dieser Arbeit das Hauptaugenmerk weniger auf strukturelle, als auf thermodynamische Eigenschaften gelegt wird, bietet es sich an, experimentell bestimmmbare thermodynamische Energiefunktionen als Grundlage für die Anpassungsprozedur zu wählen. Betrachtet man die auf 1 mol bezogene Helmholtz-Energie $F(v, T)$ einer reinen Komponente, so ist deren Zusammenhang mit der molaren inneren Energie $U(v, T)$ gegeben als:

$$F(v, T) = U(v, T) + T \left(\frac{\partial F(v, T)}{\partial T} \right)_v \quad (\text{III.104})$$

Darin ist das molare Volumen durch v gegeben. Andererseits kann ausgehend von der Helmholtz-Energie und deren Volumenabhängigkeit der Bezug zum chemischen Potential hergestellt werden:

$$F(v, T) = v \left(\frac{\partial F(v, T)}{\partial v} \right)_T + \mu_i(v, T) \quad (\text{III.105})$$

Daher ist es sinnvoll, den Anpassungsprozess auf der Basis der Exzessgrößen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} durchzuführen.

Dem Wechselwirkungspotential zur Beschreibung von Wasser liegen N_P anzupassende Parameter zugrunde. Das hat unmittelbar zur Folge, dass für die Anpassung mindestens N_P experimentelle

Stützpunkte zur Verfügung gestellt werden müssen, ansonsten wäre das Gleichungssystem unterbestimmt. Stellt man auch hier wieder praxisrelevante Gesichtspunkte in den Vordergrund, so ergibt sich, dass die Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Größen bei Standarddruck die wesentlich größere Rolle spielt, als deren Druckabhängigkeit bei Standardtemperatur. Infolgedessen ist die experimentelle Basis für die Anpassung sinnvollerweise aus der Temperaturabhängigkeit der Funktionen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} zu bilden. Die Vorschrift des Minimisierungsproblems kann daher in der folgenden Weise definiert werden:

$$\sum_{i=1}^{N_T} \left[(F_{exp}^{ex}(T_i) - F_{ber}^{ex}(T_i))^2 + (U_{exp}^{ex}(T_i) - U_{ber}^{ex}(T_i))^2 + (\mu_{exp}^{ex}(T_i) - \mu_{ber}^{ex}(T_i))^2 \right] = f(\tau_j^l) \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \quad (\text{III.106})$$

Darin stellt N_T die Zahl der Temperaturstützpunkte und T_i die Temperatur am Stützpunkt i bei gegebenem Standarddruck p° dar.

Das Minimisierungsproblem kann nun mit Hilfe verschiedener Algorithmen gelöst werden. Es muss aber für alle anzupassenen Parameter ein Startwert, von deren Güte der Erfolg des jeweiligen Minimisierungsverfahren abhängig ist, spezifiziert werden.

III.5.3.2 Wahl der Verfahren zur Parameterbestimmung

Monte-Carlo-Verfahren Ein Verfahren, welches es erlaubt, schnell einen Überblick über die Gestalt der Hyperfläche der Größen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} bzgl. der Parameter $\{\tau_j^l\}$ zu erlangen, basiert auf dem sogenannten *Monte-Carlo-Verfahren*.

Dabei werden die Größen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} an N Wertetupeln $\{\tau_j^l\}$ berechnet, die per Zufallszahlengenerator erstellt worden sind. Die so berechneten Exzessgrößen werden mit experimentellen Daten verglichen und diejenigen Parametersätze, deren zugehörigen Exzessgrößen zu den geringsten Abweichungen von experimentellen Daten führen, können als Schätzwerte für weitere Verfahren zur Parameterbestimmung verwendet werden.

Um Rechenzeit zu sparen, ist es wünschenswert, den Bereich zur Erzeugung der Zufallszahlen sinnvoll einzugrenzen. Allerdings besteht dabei die Gefahr, die Begrenzung zu eng zu fassen, was den Ausschluss von Suchbereichen, in denen sich mögliche Lösungen befinden könnten, zur Folge hat. Einen Hinweis auf den Suchbereich können dabei bereits bekannte Literaturparameter liefern.

Methode des steilsten Abstiegs Konnten durch das *Monte-Carlo-Verfahren* ein oder mehrere gute Startwerte für die Suche nach dem Minimum ermittelt werden, so kann auf dieser Basis ein Minimisierungsverfahren eingesetzt werden. In der Literatur [60, 73, 114] werden hierfür die unterschiedlichsten Verfahren vorgeschlagen. Je nach Methode ist der Rechenaufwand und der Erfolg in der Bestimmung des gesuchten Minimus unterschiedlich groß. Zwar liefern oftmals Verfahren, die mit den 2. Ableitungen arbeiten, ein besseres Ergebnis, als Verfahren, die nur mit den 1. Ableitungen arbeiten, aber der Rechenaufwand ist ungleich höher. Der Rechenzeitbedarf ist, gerade in Zusammenhang mit den Integralgleichungsmethoden, bei der die Berechnung eines Funktionswertes einen Zeitraum von 0.5 min bis hin zu 5 min in Anspruch nimmt, von wesentlicher Bedeutung. Vor diesem Hintergrund ist es zweckmäßiger für das vorliegende Minimisierungsproblem ein Verfahren anzuwenden, welches nur mit den 1. Ableitungen arbeitet, da im

Rahmen der SSOZ-Integralgleichungstheorie die Ableitungen nach den Potentialparametern nur numerisch berechnet werden können, und so sehr rechenzeitintensiv sind. Bei der Anwendung eines Minimisierungsverfahrens wird man allerdings neben der Rechenzeit noch mit einer weiteren Problemstellung konfrontiert: Minimisierungsverfahren sind in der Regel nur lokal konvergent, d. h. man benötigt eine Startnäherung, die bereits hinreichend nahe bei der gesuchten Lösung liegt. Weiterhin ist davon auszugehen, dass ein nichtlineares Gleichungssystem eine unbekannte Zahl von Lösungen besitzt, so dass man sich nach Auffinden einer Lösung über deren Güte vergewissern muss. Unter Umständen muss die Suche nach dem Minimum mehrmals, ausgehend von verschiedenen Schätzwerten gestartet werden.

Eine sehr einfache Methode, Minima zu lokalisieren, liefert die *Methode des steilsten Abstiegs* [121]. Das Optimierungsproblem wurde bereits in Gleichung (III.106) charakterisiert. Die Bedingungen für das Vorliegen eines Minimums für einen Parametersatz τ_j^l lauten somit:

$$b_k = b_k(\tau_j^l) = \frac{\partial f}{\partial \tau_{jk}^l} = 0 \quad k = 1 \dots N_P \quad (\text{III.107})$$

Aus diesen Bedingungen (III.107) ist eine neue Funktion

$$Q = Q(\tau_j^l) = \sum_{k=1}^{N_P} b_k^2 \quad (\text{III.108})$$

zu generieren, für die genau dann $Q = 0$ gilt, wenn $b_k = 0$ für alle $k = 1 \dots N_P$ erfüllt ist.

Im nächsten Schritt ist ein Startvektor $\{\tau_j^{l,0}\}$ zu spezifizieren und der Gradient von Q am Ort dieses Startvektors zu berechnen:

$$Q_{\tau_{jk}^l} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau_{jk}^l} \right)_{\{\tau_j^{l,0}\}} \quad k = 1 \dots N_P \quad (\text{III.109})$$

Die neuen Werte für $\{\tau_j^l\}$ ergeben sich dann aus

$$\tau_{jk}^{l,1} = \tau_{jk}^{l,0} - t_k Q_{\tau_{jk}^l} \quad k = 1 \dots N_P \quad (\text{III.110})$$

Die Parameter t_k sind dabei so zu wählen, dass Q , ausgehend vom Startvektor $\{\tau_j^{l,0}\}$ in Richtung des Gradienten ein Minimum darstellt. Basierend auf dem so erhaltenen neuen Vektor $\{\tau_j^{l,1}\}$ wird das Verfahren solange wiederholt, bis das lokale Minimum erreicht ist.

Gitterscan-Verfahren Ein alternatives Verfahren, die Potentialparameter zu bestimmen, ist durch die *Gitterscan-Verfahren* gegeben. Wesentlicher Bestandteil ist dabei, dass über den Raum, der durch die Zahl N_P der anzupassenden Parameter τ_{jk}^l bestimmt wird, ein regelmäßiges Gitter gelegt wird. Die Gitterpunkte werden darin zum einen durch eine Untergrenze $\tau_{jk}^{l,ug}$ und eine Obergrenze $\tau_{jk}^{l,og}$, zum anderen durch eine Schrittweite $\Delta\tau_{jk}^l$, die die Feinheit des Gitters bestimmt, für jeden einzelnen Parameter τ_{jk}^l festgelegt. Die Anzahl der Stützpunkte N_k pro Parameter τ_{jk}^l ist durch die Vorschrift

$$N_k = \frac{\tau_{jk}^{l,og} - \tau_{jk}^{l,ug}}{\Delta\tau_{jk}^l} + 1 \quad (\text{III.111})$$

gegeben. Die Gesamtzahl der Gitterpunkte N_G berechnet sich bei insgesamt N_P Parametern nach:

$$N_G = \prod_{k=1}^{N_P} N_k \quad (\text{III.112})$$

Bei Anwendung der *Gitterscan-Methode* zur Bestimmung eines Parametersatzes τ_{jk}^l des Wasser-Modells wird das Gitter durch folgende Größen aufgespannt:

$$\left\{ \tau_{jk}^{l,ug}, \tau_{jk}^{l,og}, \Delta\tau_{jk}^l \right\} \quad (\text{III.113})$$

Eine schematische Darstellung eines Suchgitters für einen Parametersatz τ_j^l mit den beiden Parametern τ_{j1}^l und τ_{j2}^l ist in Abbildung III.27 gegeben.

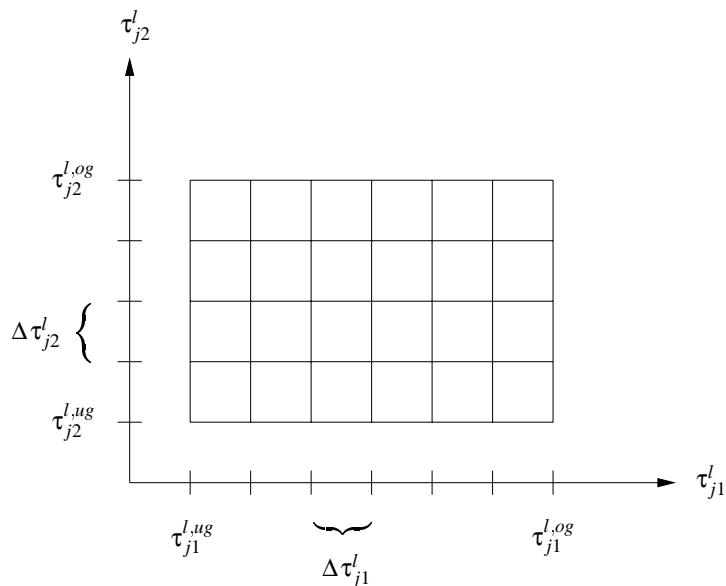


Abbildung III.27: Schematische Darstellung eines Suchgitters für das *Gitterscan-Verfahren*

An den Gitterpunkten werden dann die Zielfunktionen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} berechnet.

Da es sich bei der *Gitterscan-Methode* um kein klassisches Minimisierungsverfahren handelt, ist es notwendig, die eingangs erläuterte Minimisierungsvorschrift (Gleichung (III.103) bzw. Gleichung (III.106)) durch eine geeignetere Vorschrift zu ersetzen. Eine Möglichkeit liefert dazu die Betrachtung des Fehlers von $Y_{i,ber}^{ex}$ bzgl. $Y_{i,exp}^{ex}$. Daraus resultiert die Vorschrift, dass der Absolutbetrag des Fehlers einer jeden Größe $Y_{i,ber}$ an einem Gitterpunkt j unter einer Schranke ε_Y liegen muss:

$$\left| \frac{F_{exp}^{ex}(T_i) - F_{ber}^{ex}(T_i)}{F_{exp}^{ex}(T_i)} \right| < \varepsilon_F \quad \text{für alle } i = 1 \dots N_T \quad (\text{III.114-a})$$

$$\left| \frac{U_{exp}^{ex}(T_i) - U_{ber}^{ex}(T_i)}{U_{exp}^{ex}(T_i)} \right| < \varepsilon_U \quad \text{für alle } i = 1 \dots N_T \quad (\text{III.114-b})$$

$$\left| \frac{\mu_{exp}^{ex}(T_i) - \mu_{ber}^{ex}(T_i)}{\mu_{exp}^{ex}(T_i)} \right| < \varepsilon_\mu \quad \text{für alle } i = 1 \dots N_T \quad (\text{III.114-c})$$

Wird diese von keinem der untersuchten Gitterpunkte unterschritten, so ist diese sukzessive so lange nach oben zu setzen, bis sie von mindestens einem Gitterpunkt unterschritten wird. Je nach Lage dieser so lokalisierten Gitterpunkte muss dann durch Veränderung des Suchbereichs und gegebenenfalls der Schrittweiten $\Delta\tau_{jk}^l$ für die Parameter ein neues Gitter aufgespannt und das *Gitterscan-Verfahren* erneut gestartet werden. Dieser Vorgang ist solange zu wiederholen, bis die ursprünglich gesetzte Schranke für jede der drei Exzessgrößen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} unterschritten wird. Sinnvollerweise sollten alle drei Schranken ε_F , ε_U und ε_μ mit demselben Wert belegt sein.

III.5.3.3 Experimentell gegebene Stützpunkte

Für die experimentellen Stützpunkte wurden folgende Temperaturen festgelegt:

$$T / \text{K} \in [288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15, 343.15]$$

Unter Verwendung der thermodynamischen Größen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} stehen somit 24 experimentell gegebene Stützpunkte zur Verfügung. Den aus experimentellen Daten [95] unter Verwendung der Gleichungen (III.38) bis (III.43) berechneten Exzessgrößen, die in Tabelle III.19 zusammengestellt sind, liegt ein Druck von $p = 101325 \text{ Pa}$ zugrunde.

Tabelle III.19: Experimentell nach [95] bestimmte Exzessgrößen und Teilchenzahldichten für reines Wasser als Funktion der Temperatur bei einem Druck von $p = 101325 \text{ Pa}$

Nr.	T / K	$U^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	$F^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\mu^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\rho / \text{Teilchen \AA}^{-3}$
1	288.15	-42.040	-24.599	-26.993	0.03339460997
2	293.15	-41.788	-24.297	-26.732	0.03336427243
3	298.15	-41.537	-23.998	-26.475	0.03332613265
4	303.15	-41.286	-23.702	-26.221	0.03328049762
5	313.15	-40.786	-23.122	-25.723	0.03316800540
6	323.15	-40.286	-22.554	-25.239	0.03302937657
7	333.15	-39.787	-21.999	-24.768	0.03286725029
8	343.15	-39.289	-21.457	-24.308	0.03268428748

III.5.3.4 Iterationsalgorithmus und Iterationsparameter

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem in Kapitel III.3.5 entwickelten β -*Extrapolationsverfahren* durchgeführt. Die Iterationsparameter wurden wie folgt gewählt:

$$\alpha = 1.08, \beta_0 = 0.5, c_{max} = 3, s_{extra} = 3, \varepsilon_{exzess} = 5 \cdot 10^{-5}, N = 512, \Delta r = 0.05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

III.5.4 Ergebnis der Parameteranpassung

III.5.4.1 Ergebnis des Monte-Carlo-Verfahrens zur Parameterabschätzung

Um zur genauen Anpassung der Lennard-Jones-Parameter sowohl für die *Methode des steilsten Abstiegs* als auch für das *Gitterscan-Verfahren* gute Ausgangsparameter abschätzen zu können, wurde das *Monte-Carlo-Verfahren* verwendet.

Da dieses nur einer ersten Parameterabschätzung dienen soll, wurde es nur auf den Temperaturstützpunkt $T = 298.15$ K aus Tabelle III.19 angewendet. Ebenso wurden die Potentialparameter zwischen Sites i und j verschiedenen Typs mit Hilfe der Mischungsregeln nach den Gleichungen (III.100) und (III.101) gebildet. Um den Suchbereich für die Parameter sinnvoll einzuschränken, wurden die LJ-Parameter (siehe Tabelle III.20) von bereits bekannten Wassermustern nach [146, 68] herangezogen. Da darin sowohl die intramolekulare Wassergeometrie, als auch die Partialladdungsverteilung in etwa den Spezifikationen des neu zu entwickelnden Parametersatzes entspricht, können die Lennard-Jones-Parameter direkt zur Abschätzung verwendet werden.

Tabelle III.20: Lennard-Jones-Parameter für Wasser nach [146, 68]

Modell	σ_{HH} / Å	σ_{OO} / Å	ε_{HH} / J mol $^{-1}$	ε_{OO} / J mol $^{-1}$
nach [146]	0.4	3.15	192.46	635.97
nach [68]	1.0	3.166	234.30	648.52

Auf dieser Basis wurde der Suchbereich für die Parameter für das *Monte-Carlo-Verfahren* zentral um obige Literaturparameter gelegt und folgendermaßen spezifiziert:

- σ_{HH} / Å $\in [0.25, 1.5]$
- σ_{OO} / Å $\in [2.75, 3.5]$
- ε_{HH} / J mol $^{-1}$ $\in [10, 1000]$
- ε_{OO} / J mol $^{-1}$ $\in [10, 1000]$

Die Zahl N der zufällig gesetzten Wertetupel τ_j^{mLB} wurde mit $N = 10000$ belegt. Wesentlich für die Akzeptanz eines Parametersatzes ist die Forderung, dass die Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} gleichermaßen unter einer gemeinsamen Fehlerschranke $\varepsilon_Y = \varepsilon_F = \varepsilon_U = \varepsilon_\mu$ (Gleichungen (III.114-a) bis (III.114-c)) liegen. Eine darauf ausgerichtete Auswertung führt für $\varepsilon_Y = 0.03$ zu 46 Parametersätzen, die in folgendem Parameterbereich zu finden sind:

- σ_{HH} / Å $\in [0.78, 1.38]$
- σ_{OO} / Å $\in [2.85, 3.15]$
- ε_{HH} / J mol $^{-1}$ $\in [25, 956]$
- ε_{OO} / J mol $^{-1}$ $\in [114, 996]$

Dieser Wertebereich ist für die Anwendung der Verfahren zur genauen Parameterbestimmung noch zu groß. Daher wurden für die 46 Parametersätze die Exzessgrößen an den Stützpunkten 1 und 8 aus Tabelle III.19 berechnet. Anschließend wurden diejenigen Parametersätze bestimmt, für die die Fehlerschranke $\varepsilon_Y = 0.03$ von den berechneten Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} bei den Stützpunkten 1, 3 und 8 gleichzeitig unterschritten wurde. So konnte die Zahl der relevanten Parametersätze auf zwei reduziert werden (Tabelle III.21).

Tabelle III.21: Mit Hilfe des *Monte-Carlo-Verfahrens* bestimmte Potentialparameter für Wasser

Satz	σ_{HH} / Å	σ_{OO} / Å	ε_{HH} / J mol ⁻¹	ε_{OO} / J mol ⁻¹
1	0.986	2.965	485.4	407.4
2	0.929	2.986	487.0	311.1

III.5.4.2 Ergebnis der Methode des steilsten Abstiegs

Mit der *Methode des steilsten Abstiegs* konnten keine sinnvollen Lennard-Jones-Parameter bestimmt werden. Das liegt hauptsächlich daran, dass mit dieser Minimisierungsmethode nur das dem Startvektor $\{\tau_j^{l,0}\}$ am nächsten gelegene Minimum gefunden werden kann. Dieses Minimum muss aber nicht notwendigerweise dadurch gekennzeichnet sein, dass alle drei Exzessgrößen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} die Fehlerschranke ε_Y gleichzeitig unterschreiten. Die Wahrscheinlichkeit ist deshalb sehr groß, in einem Minimum zu landen, welches nur eine der drei Exzessgrößen mit sehr geringer Abweichung zum Experiment beschreibt. Die anderen beiden Exzessgrößen hingegen können sehr stark von den experimentellen Werten abweichen.

III.5.4.3 Ergebnis des Gitterscan-Verfahrens

Um den Einfluss der Verwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot auf die Güte der Potentialparameter zu untersuchen, wurde das *Gitterscan-Verfahren* sowohl unter Verwendung als auch ohne Verwendung der Mischungsregeln durchgeführt.

Verwendung der Mischungsregeln Zunächst werden die Potentialparameter unter Verwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot angepasst. Somit liegt ein Parametersatz der Form

$$\tau_j^{mLB} \in \{\sigma_{HH}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{OO}\}$$

zugrunde. Basierend auf den Ergebnissen des *Monte-Carlo-Verfahrens* wurde das in Tabelle III.22 definierte Suchgitter aufgespannt.

Tabelle III.22: Definition des Suchgitters für das *Gitterscan-Verfahren* unter Verwendung der Mischungsregeln

Parameter	Untergrenze	Obergrenze	Schrittweite	Punkte
σ_{HH}	0.86 Å	1.00 Å	0.02 Å	8
σ_{OO}	2.96 Å	2.995 Å	0.005 Å	8
ε_{HH}	250 J/mol	600 J/mol	50 J/mol	8
ε_{OO}	300 J/mol	750 J/mol	50 J/mol	10

Es werden daher nach Gleichung (III.112) $N = 5120$ verschiedene Parametersätze untersucht. Die Akzeptanz eines Parametersatzes beruht auf den Gleichungen (III.114-a), (III.114-b) und (III.114-c). Darin werden die drei Schranken ε_F , ε_U und ε_μ mit 0.03 belegt, was einer prozentualen Abweichung kleiner 3 % vom experimentellen Wert entspricht. Von den untersuchten 5120 Parametersätzen erfüllen 26 Parametersätze dieses Kriterium. Sie sind in Anhang C.1 angegeben. Eine genaue Untersuchung einiger der angepassten Parametersätze bzgl. ihrer Güte in der Berechnung verschiedener thermodynamischer Größen folgt in Kapitel III.5.5.

Um einen Eindruck über die Komplexität der durch die Lennard-Jones-Parameter aufgespannten Hyperfläche zu bekommen, wurden in den Graphiken III.28 und III.29 folgende Sachverhalte dargestellt: In der ersten Abbildung III.29 sind für die konstanten Werte von $\varepsilon_{HH} = 550 \text{ J mol}^{-1}$ und $\varepsilon_{OO} = 400 \text{ J mol}^{-1}$ diejenigen Bereiche an σ_{HH} und σ_{OO} markiert, für die die Exzessenergien F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} bei einer Temperatur von 298.15 K die Fehlerschranken von 3 % unterschreiten. Daraus ist ersichtlich, dass die Bereiche, in denen jede Exzessgröße jeweils für sich die Schranke unterschreitet, relativ groß sind. Allerdings ist die Schnittmenge, bei der die Fehlerschranke von 3 % von allen drei Exzessgrößen unterschritten wird, mit nur 19 Punkten bereits beträchtlich kleiner. In der darauf folgenden Abbildung III.29 sind wiederum für die konstanten Werte von $\varepsilon_{HH} = 550 \text{ J mol}^{-1}$ und $\varepsilon_{OO} = 400 \text{ J mol}^{-1}$ die Bereiche an σ_{HH} und σ_{OO} markiert, für die die drei Exzessenergien bei gegebener Temperatur gleichzeitig die Fehlerschranke von 3 % unterschreiten. Dargestellt ist dieser Sachverhalt für die Temperaturen von 288.15 K, 298.15 K und 343.15 K. Ebenso ist die daraus resultierende Schnittmenge, die sich explizit nur aus zwei berechneten Gitterstützpunkten zusammensetzt, dargestellt. Aus diesen Graphiken wird deutlich, dass durch viele Lennard-Jones-Parameter die Fehlerschranke von 3 % für die Exzessgrößen bei den verschiedenen Temperaturen unterschritten wird, aber es nur wenige Parametersätze gibt, die dieses Kriterium gleichzeitig für die drei Exzessgrößen und sämtliche Temperaturstützpunkte erfüllen.

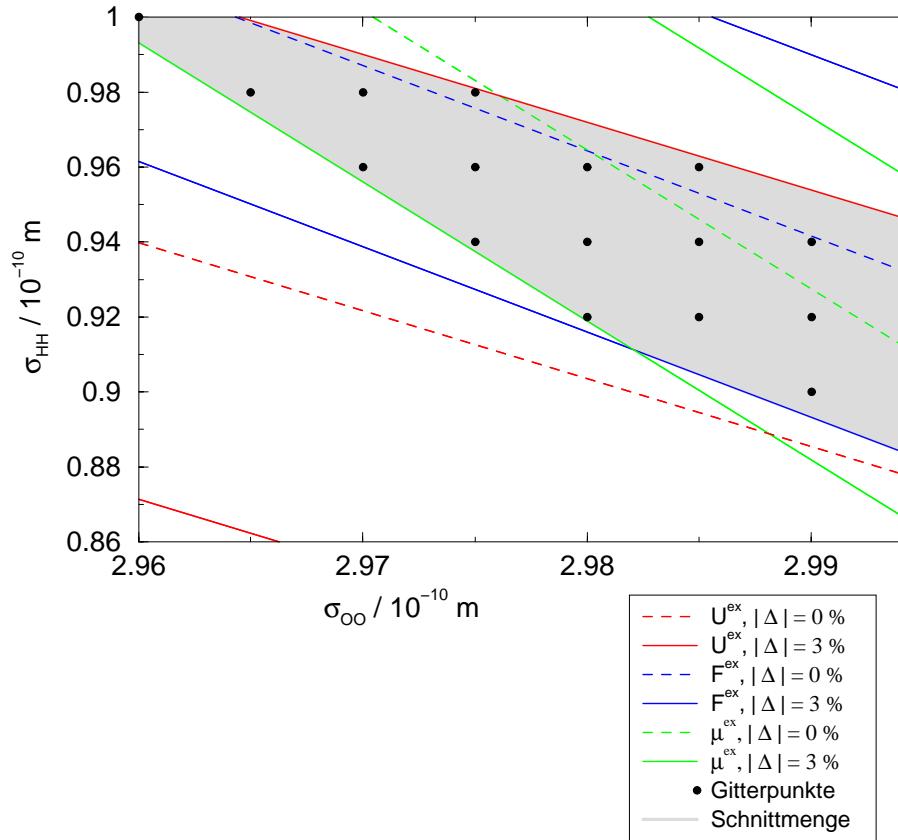


Abbildung III.28: Bereiche von σ_{HH} und σ_{OO} , die für $\varepsilon_{HH} = 550 \text{ J mol}^{-1}$ und $\varepsilon_{OO} = 400 \text{ J mol}^{-1}$ die Exzessgrößen an Temperaturstützpunkt 3 mit weniger als 3 % Fehler berechnen

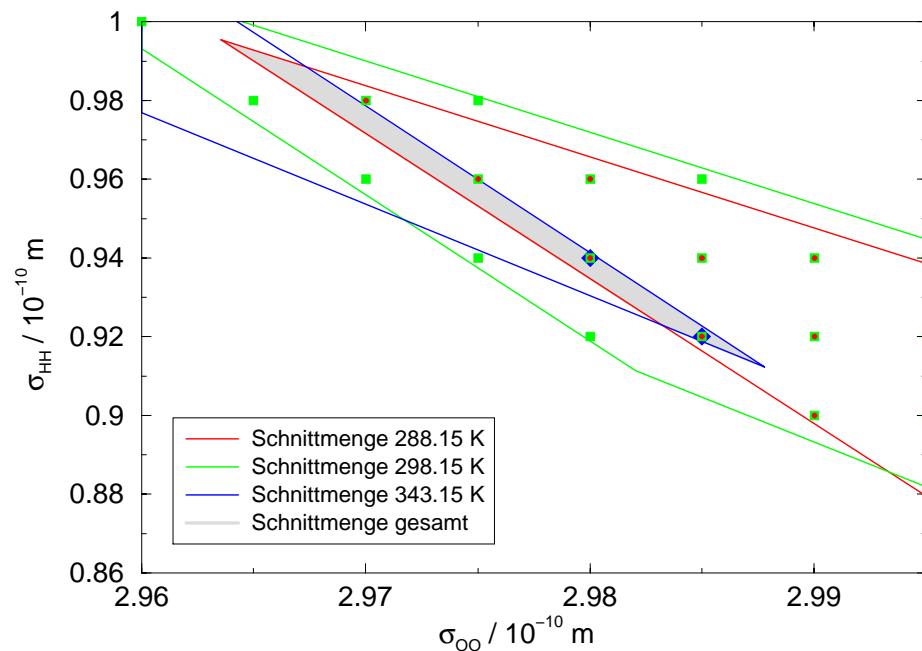


Abbildung III.29: Bereiche von σ_{HH} und σ_{OO} , die für $\varepsilon_{HH} = 550 \text{ J mol}^{-1}$ und $\varepsilon_{OO} = 400 \text{ J mol}^{-1}$ die Exzessgrößen an Temperaturstützpunkten 1, 3 und 8 mit weniger als 3 % Fehler berechnen

Keine Verwendung der Mischungsregeln Ein weiterer Gitterscan wurde ohne Verwendung der Mischungsregeln mit einem Parametersatz der Form

$$\tau_j^{oLB} \in \{\sigma_{HH}, \sigma_{HO}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{HO}, \varepsilon_{OO}\}$$

durchgeführt. Die Definition des Suchgitters ist in Tabelle III.23 gegeben:

Tabelle III.23: Definition des Suchgitters für das *Gitterscan-Verfahren* ohne Verwendung der Mischungsregeln

Parameter	Untergrenze	Obergrenze	Schrittweite	Punkte
σ_{HH}	0.88 Å	1.00 Å	0.02 Å	7
σ_{HO}	1.86 Å	2.02 Å	0.02 Å	9
σ_{OO}	2.94 Å	3.02 Å	0.02 Å	5
ε_{HH}	300 J/mol	600 J/mol	100 J/mol	4
ε_{HO}	200 J/mol	700 J/mol	100 J/mol	6
ε_{OO}	200 J/mol	700 J/mol	100 J/mol	6

Für einen Temperaturstützpunkt sind somit nach Gleichung (III.112) 45360 Parametersätze zu untersuchen. Somit wären für alle nach Tabelle III.19 definierten Stützpunkte 362880 Berechnungen durchzuführen. Da dies in Bezug auf die Rechenzeit indiskutabel ist, wurden alle 45360 Parametersätze nur für Stützpunkt 3 nach Tabelle III.19 getestet. Nur die Lennard-Jones-Parameter, die hier in allen drei Exzessgrößen das Konvergenzkriterium von $\varepsilon_Y = 0.03$ nach den Gleichungen (III.114-a) bis (III.114-c) unterschritten haben, wurden den Berechnungen an den anderen Stützpunkten zugrunde gelegt, so dass die insgesamt nur 52038 Berechnungen durchgeführt werden mussten. Diejenigen Parametersätze, für die in allen drei Exzessenergien U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} und in allen acht Temperaturstützpunkten die Fehlerschranke von $\varepsilon_Y = 0.03$ unterschritten wurde, sind in Anhang C.2 angegeben.

III.5.4.4 Rechenzeitaufwand

Ein Eindruck über den reinen Rechenzeitaufwand, der zur Parameteranpassung für reines Wasser notwendig war, und die Anzahl der getesteten Parametersätze P kann aus Tabelle III.24 gewonnen werden. Die Angaben beziehen sich auf den Rechner Nr. 3 des Anhangs F.

Tabelle III.24: Rechenaufwand zur Parameteranpassung für reines Wasser

Methode	Rechenzeit / d	P
Monte-Carlo	4.5	10000
Gitter-Scan (mLB)	20.0	40960
Gitter-Scan (oLB)	23.5	52038
insgesamt	48.0	102998

III.5.5 Untersuchung ausgewählter Parametersätze bezüglich thermodynamischer und struktureller Eigenschaften

III.5.5.1 Theoretische Grundlagen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften

Mit der SSOZ können thermodynamische Größen Y nur im Variablenatz (V, T, N) berechnet werden. Da sich experimentell bestimmte thermodynamischen Größen Y in der Regel auf den Variablenatz (p, T, N) beziehen, muss für einen Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Werte eine Variablentransformation

$$Y(V, T, N) \implies Y(p, T, N) \quad (\text{III.115})$$

durchgeführt werden. Da die Exzessgrößen nur punktweise berechnet werden können, ist die Transformation nur auf numerischem Weg möglich.

Dazu werden die Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} für $n = 1$ mol analytisch für verschiedene Temperaturen T_i und Teilchenzahldichten ρ_j berechnet, durch die ein zweidimensionales Gitter aufgespannt wird:

$$(T_1, \rho_1) \leq (T_i, \rho_j) \leq (T_m, \rho_n) \quad i = 1 \dots m, j = 1 \dots n$$

Da die Berechnungen für konstante Molmenge n durchgeführt werden, entspricht die Variation von ρ einer Variation des Volumens V über den Zusammenhang

$$V = \frac{N_A n}{\rho} \quad (\text{III.116})$$

Aus der Beziehung

$$F = -pV + \sum_i n_i \mu \quad (\text{III.117})$$

folgt, auf reines Wasser mit $n = 1$ mol und das Konzept der Exzessgrößen übertragen, der Ausdruck

$$F^{ex} = -p^{ex} v + \mu^{ex} \quad (\text{III.118})$$

mit dem molaren Volumen v . Eine Kombination von Gleichung (III.118) mit der Definition für den Exzessdruck $p^{ex} = p^l - p^{id}$ liefert mit

$$F^{ex}(v, T) = -\left(p^l - p^{id}\right)v + \mu^{ex}(v, T) \quad (\text{III.119})$$

einen Zusammenhang zwischen dem Druck p^l , der auf der flüssigen Phase lastet einerseits und der Exzessenergie nach Helmholtz und dem chemischen Exzesspotential andererseits. Dieser stellt die zentrale Gleichung für die Variablentransformation nach Gleichung (III.115) dar.

Im nächsten Schritt werden die analytisch berechneten Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} für jede Temperatur T_i mit $i = 1 \dots m$ als Polynom des molaren Volumens v gefittet. Dazu eignen sich die in den Gleichungen (III.120), (III.121) und (III.122) verwendeten Polynome am besten. Prinzipiell wäre an dieser Stelle ein Polynomfit von F^{ex} als Funktion der beiden Variablen T und v ausreichend gewesen, um daraus über die Zusammenhänge (III.104) und (III.105) sowohl die Innere

Exzessenergie als auch das chemische Exzesspotential zu berechnen. Allerdings sind oftmals, so wie auch in diesem Fall die Abweichungen von Polynomfits in zwei Variablen von den gegebenen Stützpunkten so groß, dass eine höhere Rechengenauigkeit durch Verwendung mehrerer Fits in einer Variablen erreicht wird.

$$U^{ex}(v, T_i) = a_{1i} + b_{1i}v + c_{1i}v^2 + d_{1i}v^3 + e_{1i}v^{-1} \quad (\text{III.120})$$

$$F^{ex}(v, T_i) = a_{2i} + b_{2i}v + c_{2i}v^2 + d_{2i}v^3 + e_{2i}v^{-1} \quad (\text{III.121})$$

$$\mu^{ex}(v, T_i) = a_{3i} + b_{3i}v + c_{3i}v^2 + d_{3i}v^3 + e_{3i}v^{-1} + f_{3i}v^{-2} \quad (\text{III.122})$$

In diesen Gleichungen gilt: $i = 1 \dots m$. Durch Einsetzen der Polynome (III.121) und (III.122) in Gleichung (III.119) erhält man für jede Temperatur T_i unter Verwendung von

$$p^{id} = \frac{RT_i}{v} \quad (\text{III.123})$$

einen Ausdruck

$$a_{2i} + b_{2i}v + c_{2i}v^2 + d_{2i}v^3 + e_{2i}v^{-1} = - \left(p^l - \frac{RT_i}{v} \right) v + \quad (\text{III.124})$$

$$a_{3i} + b_{3i}v + c_{3i}v^2 + d_{3i}v^3 + e_{3i}v^{-1} + f_{3i}v^{-2} \quad \text{mit } i = 1 \dots m$$

Damit ist für eine gegebene Temperatur T_i ein direkter Zusammenhang zwischen dem molaren Volumen der flüssigen Phase und dem Druck p^l , der auf der flüssigen Phase lastet, gegeben.

Durch Einsetzen der Variablenpaare (T_i, ρ_j) mit $i = 1 \dots m$ und $j = 1 \dots n$ in Gleichung (III.124) und Auflösen nach p^l kann derjenige Druckbereich bestimmt werden, der durch alle Gleichungen i nach (III.124) beschrieben wird. Auf dieser Basis kann eine Druckliste

$$p_1^l \leq p_k^l \leq p_o^l \quad k = 1 \dots o \quad (\text{III.125})$$

erstellt werden, deren Werte sukzessive in jede der i Gleichungen nach (III.124) eingesetzt werden. Durch numerisches Lösen dieser Gleichungen nach v kann somit das zu T_i und p_k^l gehörende molare Volumen v der flüssigen Phase numerisch berechnet werden. Damit sind die Grundlagen der Transformation gelegt und es können sämtliche thermodynamischen Größen für die flüssige Phase berechnet werden.

Berechnung von $v^l(p, T)$ Aus der Kenntnis der Wertetupel (T_i, p_k^l, v) kann das molare Volumen der reinen kondensierten Phase einerseits als Funktion $v^l(T)_{p_k^l}$ von T bei gegebenem Druck p_k^l und andererseits als Funktion $v^l(p)_{T_i}$ von p^l bei gegebenem T_i gefittet werden. Dazu ist jeweils ein Polynom 3. Grades in der Variablen p bzw. T ausreichend. Auch hier wurde aus den bereits oben erwähnten Gründen auf die Berechnung von Polynomen in zwei Variablen verzichtet.

Berechnung von α^l und β^l Unter Verwendung der Polynome für $v^l(T)_{p_k^l}$ und $v^l(p)_{T_i}$ können der isotherme Ausdehnungskoeffizient α^l und die isobare Kompressibilität β^l der flüssigen Phase über die Zusammenhänge

$$\alpha^l = \frac{1}{v^l(T)_{p_k^l}} \left(\frac{\partial v^l(T)_{p_k^l}}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.126})$$

und

$$\beta^l = - \frac{1}{v^l(p)_{T_i}} \left(\frac{\partial v^l(p)_{T_i}}{\partial p} \right)_T \quad (\text{III.127})$$

berechnet werden.

Berechnung von $\mu^l(p, T)$ Ebenso wie für die Berechnung von $v^l(p, T)$ beschrieben, kann das chemische Exzesspotential als Funktion des Druckes $\mu^{ex}(p)_{T_i}$ einerseits und als Funktion der Temperatur $\mu^{ex}(T)_{p_k^l}$ andererseits gefittet werden. Zur Erstellung des Fits müssen die dem gewünschten Druck zugehörigen Volumina und Temperaturen in die entsprechende Gleichung nach (III.122) eingesetzt werden, um daraus das chemische Exzesspotential zu berechnen. Für den anschließenden Fit genügen Polynome 3. Grades in p bzw. T :

$$\mu^{ex}(p)_{T_i} = a_{4,i} + b_{4,i} p + c_{4,i} p^2 + d_{4,i} p^3 \quad \text{mit } i = 1 \dots m \quad (\text{III.128})$$

$$\mu^{ex}(T)_{p_k^l} = a_{5,k} + b_{5,k} T + c_{5,k} T^2 + d_{5,k} T^3 \quad \text{mit } k = 1 \dots o \quad (\text{III.129})$$

Unter Verwendung der Zusammenhänge nach (III.32), (III.36) und (III.37) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\mu^{ex}(p^l) = \mu^l(p^l, T) - \mu^{id}(p^{id}, T) \quad (\text{III.130})$$

Damit kann das chemische Potential der flüssigen Phase in Abhängigkeit einer der Variablen p^l und T berechnet werden, wenn das chemische Potential der idealen Gasphase und das chemische Exzesspotential bekannt sind. Es ist darauf zu achten, dass das chemische Potential der idealen Gasphase $\mu^{id}(p^{id}, T)$ aus Gleichung (III.130) für den Druck p^{id} nach

$$p^{id} = \frac{RT}{v^l(p^l, T)} \quad (\text{III.131})$$

zu berechnen ist.

Bezogen auf das chemische Potential eines idealen Gases bei Standardbedingungen p^o und T^o ergibt sich somit unter Verwendung der Gleichungen (III.128) bis (III.131) für das chemische Potential der flüssigen Phase der Ausdruck

$$\mu^l(p^l, T) = \mu^{ex}(p^l, T) + \mu^{id}(p^o, T^o) - \int_{T^o}^T S_i^{id}(p^{id}, T) dT + RT \ln \left(\frac{p^{id}}{p^o} \right) \quad (\text{III.132})$$

in allgemeiner Form für den Variablenzett (p^l, T) .

Berechnung von $S^l(p, T)$ Ist für gegebenen Druck p^l der temperaturabhängige Ausdruck des chemischen Potentials der flüssigen Phase nach Gleichung (III.132) gegeben, kann nach der Vorschrift

$$S(p, T) = - \left(\frac{\partial \mu(p, T)}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.133})$$

die Entropie der flüssigen Phase leicht berechnet werden. Diese Gleichung ist zwar analytisch korrekt, allerdings können durch Berechnung der Ableitung von μ nach T numerische Probleme auftauchen. Die Güte dieser Ableitung ist unter Umständen stark von der Güte des Ausgleichspolynoms abhängig, durch welches $\mu^l(T)$ nach Gleichung (III.132) repräsentiert wird. Daher empfiehlt es sich, die Entropie unmittelbar aus der Definition der Exzessentropie

$$S^{ex}(v, T) = S^l(v, T) - S^{id}(v, T) \quad (\text{III.134})$$

herzuleiten. Damit ergibt sich für die Entropie der kondensierten Phase folgender Ausdruck

$$S^l(p^l, T) = S^{ex}(v, T) + S^{id}(p^\circ, T) - R \ln \left(\frac{p^{id}}{p^\circ} \right) \quad (\text{III.135})$$

mit

$$S^{ex}(v, T) = \frac{F^{ex}(v, T) - U^{ex}(v, T)}{T} \quad (\text{III.136})$$

Berechnung von $H^l(p, T)$ Unmittelbar aus den Gleichungen (III.132) und (III.135) kann nach

$$H^l(p, T) = \mu^l(p, T) + T S^l(p, T) \quad (\text{III.137})$$

die Enthalpie H^l für 1 mol der flüssigen Phase berechnet werden.

Berechnung von c_p^l und c_v^l Durch Anwendung der Definitionsvorschrift für die Wärmekapazität c_p^l bei konstantem Druck

$$c_p^l = \left(\frac{\partial H(p, T)}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.138})$$

kann c_p^l berechnet werden. Unter Zuhilfenahme der Beziehung

$$c_p - T V \frac{\alpha^2}{\beta} = c_v \quad (\text{III.139})$$

kann mit den Ergebnissen nach den Gleichungen (III.126), (III.127) und (III.138) die Wärmekapazität c_v^l der flüssigen Phase bei konstantem Volumen berechnet werden.

Berechnung der Dampfdruckkurve Neben der Berechnung thermodynamischer Größen der flüssigen Phase ist es wesentlich, auch die Lage der Dampfdruckkurve im Phasendiagramm vorherberechnen zu können.

Dazu muss für den Variablenatz (p, T) im thermodynamischen Gleichgewicht die Bedingung

$$\mu^l(\bar{p}, \bar{T}) = \mu^g(\bar{p}, \bar{T}) \quad (\text{III.140})$$

zwischen dem chemischen Potential der flüssigen Phase μ^l und dem chemischen Potential der Gasphase μ^g erfüllt sein. Dabei ist der Gleichgewichtsdruck durch \bar{p} und die Gleichgewichtstemperatur durch \bar{T} symbolisiert. Das chemische Potential der reinen flüssigen Phase μ^l ist durch Gleichung (III.132) gegeben. Aufgrund Gleichung (III.130) erweist es sich als günstig, bei der Berechnung des chemischen Potentials der Gasphase nicht auf den Standarddruck p^o , sondern auf den Druck p^{id} nach (III.131) Bezug zu nehmen. Damit ergibt sich zunächst aus (III.140)

$$\mu^l(\bar{p}, \bar{T}) - \mu^g(p^{id}, \bar{T}) - \int_{p^{id}}^{\bar{p}} v^g(p) dp = 0 \quad (\text{III.141})$$

und mit Gleichung (III.130) der Zusammenhang

$$\mu_i^{ex}(\bar{p}, \bar{T}) - \int_{p^{id}}^{\bar{p}} v^g(p) dp = 0 \quad (\text{III.142})$$

Für die Integration über das Volumen der Gasphase $v^g(p)$ ist zu prüfen, ob sich das Gas real oder ideal verhält. Im Fall von reinem Wasser kann in sehr guter Näherung ideales Gasverhalten angenommen werden. Damit vereinfacht sich Gleichung (III.142) zu

$$\mu_i^{ex}(\bar{p}, \bar{T}) - R \bar{T} \ln\left(\frac{\bar{p}}{p^{id}}\right) = 0 \quad (\text{III.143})$$

Unter Verwendung von (III.129) kann Gleichung (III.143) für einen vorgegebenen Dampfdruck numerisch nach der zugehörigen Siedetemperatur aufgelöst werden.

Berechnung der Dichte der flüssigen Phase an der Dampfdruckkurve Für eine gegebene Siedetemperatur \bar{T} und zugehörigem Dampfdruck \bar{p} kann unter Verwendung der zur Siedetemperatur gehörenden Gleichung aus (III.124) das molare Volumen $v^l(\bar{p}, \bar{T})$ der reinen kondensierten Phase berechnet werden. Die Dichte d ergibt sich damit aus dem Zusammenhang

$$d = \frac{M}{v^l(\bar{p}, \bar{T})} \quad (\text{III.144})$$

wobei M die molare Masse des Reinstoffes darstellt.

Berechnung der Verdampfungsentropie Auch die Verdampfungsentropie $\Delta S_{vap}(\bar{p}, \bar{T})$ lässt sich leicht aus den bereits gegebenen Gleichungen berechnen. Die Verdampfungsentropie ist definiert als

$$\Delta S_{vap}(\bar{p}, \bar{T}) = S^g(\bar{p}, \bar{T}) - S^l(\bar{p}, \bar{T}) \quad (\text{III.145})$$

Durch Kombination der Gleichung (III.135) zur Berechnung der Entropie der flüssigen Phase mit

$$S^g(\bar{p}, \bar{T}) = S^g(p^\circ, \bar{T}) + R \ln\left(\frac{p^\circ}{\bar{p}}\right) \quad (\text{III.146})$$

ergibt sich die Endgleichung zur Berechnung der Verdampfungsentropie bei gegebenem \bar{p} und \bar{T}

$$\Delta S_{vap}(\bar{p}, \bar{T}) = -S^{ex}(v, T) + R \ln\left(\frac{p^{id}}{\bar{p}}\right) \quad (\text{III.147})$$

Berechnung der Verdampfungsenthalpie Wendet man den allgemeingültigen Zusammenhang

$$G = H - TS \quad (\text{III.148})$$

zwischen der Energie nach Gibbs G , der Enthalpie H und der Entropie S auf das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht an, so ergibt sich der Zusammenhang

$$0 = \Delta H_{vap}(\bar{p}, \bar{T}) - \bar{T} \Delta S_{vap}(\bar{p}, \bar{T}) \quad (\text{III.149})$$

Unter Verwendung des Ergebnisses nach Gleichung (III.147) kann hieraus die Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{vap}(\bar{p}, \bar{T})$ berechnet werden.

III.5.5.2 Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser

Zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser wurde, so wie im theoretischen Grundlagenteil in Kapitel III.5.5.1 beschrieben, ein $(T - \rho)$ -Gitter für den Temperaturbereich

$$T / \text{K} \in [273.15, 543.15] \text{ mit } \Delta T = 10 \text{ K}$$

und den Dichtebereich

$$\rho / \text{Teilchen \AA}^{-3} \in [0.023, 0.040] \text{ mit } \Delta \rho = 0.0005 \text{ Teilchen \AA}^{-3}$$

aufgespannt. An den so definierten 980 Schnittpunkten wurden die Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} für ausgewählte Parametersätze nach Anhang C.1 bzw. C.2 berechnet. Verglichen werden dabei sowohl unter Verwendung der Mischungsregeln, als auch ohne Verwendung der Mischungsregeln diejenigen Parametersätze, deren *Summe über die Fehlerquadrate* f jeweils den kleinsten bzw. größten Wert aufweisen. Aufschluss darüber, auf welche Parametersätze dieses Auswahlkriterium zutrifft, gibt nachfolgende Tabelle:

Tabelle III.25: Untersuchte Parametersätze

Satz	Parameter	$f / (\text{kJ mol}^{-1})^2$	Satz	Parameter	$f / (\text{kJ mol}^{-1})^2$
τ_1^{mLB}	$\sigma_{HH} = 0.92 \text{ \AA}$ $\sigma_{OO} = 2.985 \text{ \AA}$ $\varepsilon_{HH} = 550 \text{ J mol}^{-1}$ $\varepsilon_{OO} = 400 \text{ J mol}^{-1}$	5.34	τ_{16}^{mLB}	$\sigma_{HH} = 0.96 \text{ \AA}$ $\sigma_{OO} = 2.995 \text{ \AA}$ $\varepsilon_{HH} = 550 \text{ J mol}^{-1}$ $\varepsilon_{OO} = 300 \text{ J mol}^{-1}$	9.31
τ_{11}^{oLB}	$\sigma_{HH} = 0.94 \text{ \AA}$ $\sigma_{HO} = 1.94 \text{ \AA}$ $\sigma_{OO} = 2.98 \text{ \AA}$ $\varepsilon_{HH} = 600 \text{ J mol}^{-1}$ $\varepsilon_{HO} = 600 \text{ J mol}^{-1}$ $\varepsilon_{OO} = 500 \text{ J mol}^{-1}$	4.97	τ_2^{oLB}	$\sigma_{HH} = 0.90 \text{ \AA}$ $\sigma_{HO} = 1.96 \text{ \AA}$ $\sigma_{OO} = 2.98 \text{ \AA}$ $\varepsilon_{HH} = 200 \text{ J mol}^{-1}$ $\varepsilon_{HO} = 600 \text{ J mol}^{-1}$ $\varepsilon_{OO} = 400 \text{ J mol}^{-1}$	10.22

In obiger Tabelle III.25 ist die *Summe der Abweichungsquadrate* f über alle experimentellen Stützpunkte nach Gleichung (III.106) für alle acht Temperaturstützpunkte nach Tabelle III.19 berechnet worden.

Neben der Dampfdruckkurve und ausgewählten thermodynamischen Eigenschaften auf der Dampfdruckkurve werden zudem noch die temperaturabhängigen Eigenschaften von Wasser bei einem Druck von $p = 101325 \text{ Pa}$ sowohl mit den in Tabelle III.25 angegebenen Parametern als auch mit Literaturparametern (Anhang B.1) berechnet und mit experimentellen Werten, entnommen aus [95], verglichen.

Berechnung der Dampfdruckkurve Die beiden untersuchten Literaturmodelle liefern bei gegebener Temperatur eine sehr schlechte Vorausberechnung der Dampfdruckkurve im Vergleich zum Experiment, wie Tabelle III.26 zeigt. So liegen bei beiden Modellen die Absolutbeträge der relativen Abweichungen des bei gegebener Temperatur berechneten Dampfdruckes bzgl. des experimentellen Wertes bei in etwa 100 % und darüber. Das Potentialmodell *PMW1* liefert Dampfdrücke, die weit über den experimentell bestimmten Drücken liegen, wohingegen das Potentialmodell *PMW2* generell die experimentellen Drücke stark unterschätzt. Dieser Sachverhalt ist auf die schlechte Vorausberechnung des chemischen Potentials von flüssigem Wasser in beiden Modellen bei gegebenem Variablenpaar v/T bzw. p^l/T zurückzuführen. Weiterhin kann für Modell *PMW1* im untersuchten T/ρ -Bereich die Dampfdruckkurve nur bis zu 323.15 K berechnet werden, bei *PMW2* nur bis zu einer Temperatur von 413.15 K.

Ein besseres Resultat in der Vorausberechnung der Dampfdruckkurve wird hingegen mit den in dieser Arbeit entwickelten Parametersätzen erzielt. Eine tabellarische Überblick der Resultate der vier untersuchten Parametersätze ist in Tabelle III.26 gegeben. Graphisch werden die berechneten Dampfdruckkurven in Abbildung III.30 mit der experimentell bestimmten Dampfdruckkurve verglichen. Von den untersuchten vier Sätzen τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} zeigen die berechneten Dampf-

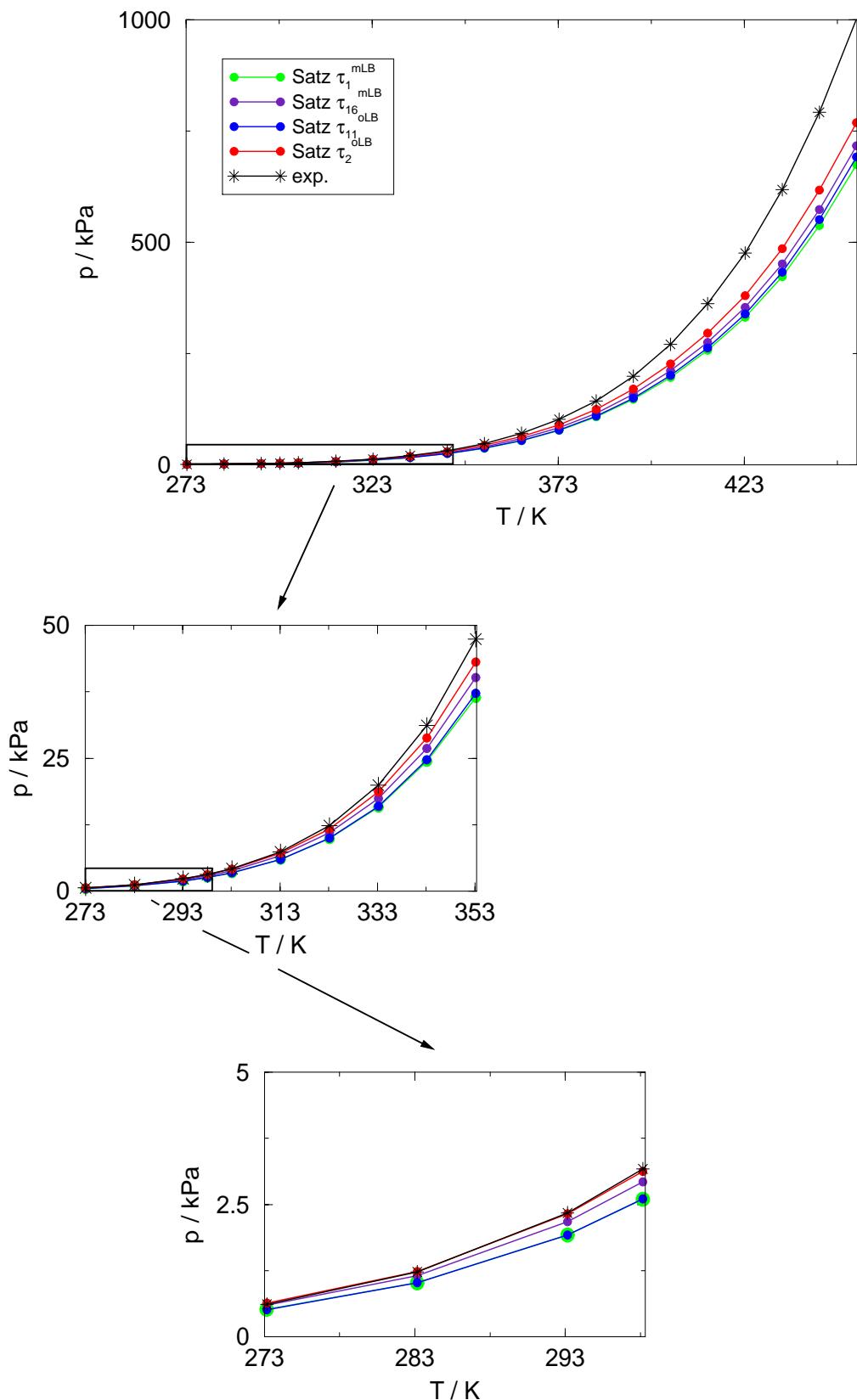


Abbildung III.30: Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckkurven als Funktion der Temperatur von 273.15 K - 453.15 K

Tabelle III.26: Vergleich des berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckes von Wasser als Funktion der Temperatur

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.16	p / kPa	1.7445	0.0051	0.5169	0.5995	0.5143	0.6376	0.6116
	$\Delta / \%$	185.2	-99.2	-15.5	-2.0	-15.9	4.2	-
298.15	p / kPa	7.4962	0.0414	2.5991	2.9296	2.6083	3.1242	3.1705
	$\Delta / \%$	136.7	-98.7	-18.0	-7.6	-17.7	-1.4	-
373.15	p / kPa	-*	3.6161	76.5756	83.2158	77.9099	89.3713	101.4138
	$\Delta / \%$	-*	-96.4	-24.5	-17.9	-23.2	-11.9	-
453.15	p / kPa	-*	-*	675.2109	717.1334	691.5474	768.8489	1002.7705
	$\Delta / \%$	-*	-*	-32.7	-28.5	-31.0	-23.3	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann der Dampfdruck für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

drücke prozentuale Abweichungen, die absolut genommen, in dem untersuchten Temperaturbereich von 273.16 K bis 453.15 K unter 33 % liegen. Jedoch lassen sich die vier untersuchten Parametersätze in zwei Gruppen, bezogen auf ihre Abweichung von der experimentellen Dampfdruckkurve einteilen: Satz τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} liefern im untersuchten Temperaturbereich relative Abweichungen von etwa 15 % bis zu 33 %, absolutgenommen. Die Abweichungen vom Experiment liegen hingegen für die Sätze τ_{16}^{mLB} und τ_2^{oLB} mit 2 % bis 29 %, absolutgenommen, gerade bei niedrigen Temperaturen erheblich darunter.

Auffallend dabei ist, wie aus Graphik III.31 zu entnehmen ist, dass sowohl für τ_{16}^{mLB} , als auch für τ_2^{oLB} die relative Abweichung bzgl. des Experimentes rascher mit der Temperatur zunimmt, als für die Sätze τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} . Die nach τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} und τ_{11}^{oLB} berechneten Dampfdruckkurven liegen im untersuchten Temperaturbereich strikt unter der experimentellen Kurve, wohingegen die Dampfdruckkurve, die mit Satz τ_2^{oLB} berechnet wurde, den experimentellen Kurvenzug bei einer Temperatur von 287.2 K schneidet.

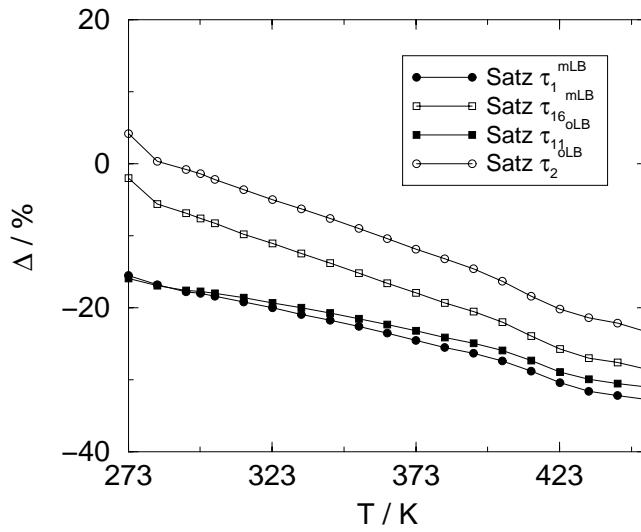


Abbildung III.31: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der relativen Fehler der Dampfdruckkurve für die untersuchten Parametersätze

Zunächst erscheint es verwunderlich, dass die Parametersätze τ_{16}^{mLB} und τ_2^{oLB} mit den größten *Summen der Fehlerquadrate* f (siehe Tabelle III.25) die geringsten Abweichungen von der experimentellen Dampfdruckkurve aufweisen. Eine Aufteilung der *Summen der Fehlerquadrate* auf die angepassten Exzessenergien U^{ex} , F^{ex} und μ_i^{ex} (Tabelle III.27) nach

$$f_Y(\tau_j^l) = \sum_{i=1}^{N_T} (Y_{exp}^{ex}(T_i) - Y_{ber}^{ex}(T_i))^2 \quad \text{mit } Y = U, F, \mu \quad (\text{III.150})$$

und eine genaue Analyse liefert eine Erklärung für obige Beobachtung.

Tabelle III.27: Summen der Fehlerquadrate der untersuchten Parametersätze (Ausführliche Daten finden sich in Anhang C)

Satz	f_U (kJ mol ⁻¹) ²	f_F (kJ mol ⁻¹) ²	f_μ (kJ mol ⁻¹) ²	f (kJ mol ⁻¹) ²	$f_F + f_\mu$ (kJ mol ⁻¹) ²
τ_1^{mLB}	1.25	2.17	1.92	5.34	4.09
τ_{16}^{mLB}	7.19	0.48	1.64	9.31	2.12
τ_{11}^{oLB}	0.67	2.03	2.27	4.97	4.3
τ_2^{oLB}	8.05	0.07	2.10	10.22	2.17

Für die Berechnung der Dampfdruckkurve stellen zwei Exzessenergien die wesentlichen Größen dar: Zum einen ist das, unmittelbar aus der Gleichgewichtsbedingung resultierend, das chemische Exzesspotential, zum anderen aber auch die Exzessenergie nach Helmholtz. Letztere ist in Kombination mit dem chemischen Exzesspotential für die Druckberechnung relevant. Daher ist anzunehmen, dass sich die Güte der Dampfdruckkurve nur durch die *Summe der Fehlerquadrate* $f_F + f_\mu$, die sich aus dem chemischen Exzesspotential und der Exzessenergien nach Helmholtz zusammensetzt, beschreiben lässt. Wie aus Tabelle III.27 ersichtlich wird, liegen die Summen $f_F + f_\mu$ für die Sätze τ_{16}^{mLB} und τ_2^{oLB} bei etwa 2 (kJ mol⁻¹)², während die Summen $f_F + f_\mu$ für τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} um den Faktor 2 größer sind, was erklärt, dass die Sätze τ_{16}^{mLB} und τ_2^{oLB} zu wesentlich besseren Ergebnissen in der Berechnung der Dampfdruckkurve führen. Die eben beschriebene Analyse kann dazu verwendet werden, die Parametersätze grob nach ihrer Güte bzgl. der Vorausberechnung der Dampfdruckkurve einzuteilen. Aber eine Feinanalyse versagt natürlich, da sich die T/ρ -Stützpunkte, die obiger Berechnung der *Summen der Fehlerquadrate* zugrunde liegen, nicht auf der gesuchten Dampfdruckkurve befinden.

In dem hier untersuchten Temperaturbereich führt die Verwendung von Parametersatz τ_2^{oLB} zur besten Vorhersage der Dampfdruckkurve von reinem Wasser. Da allerdings die relative Abweichung der nach τ_2^{oLB} berechneten Dampfdruckkurve rascher mit der Temperatur ansteigt, als für die Parametersätze τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} , ist die Annahme gerechtfertigt, die Sätze τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} für Temperaturen über 453 K die besseren Ergebnisse liefern. Diese Vermutung muss aber noch durch weitere Rechnungen bestätigt werden.

Berechnung der Dichte von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve In einer weiteren Untersuchung schließt sich die Berechnung der Dichten d von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve an. Die relativen Fehler der aus den beiden Literaturmodellen *PMW1* und *PMW2* berechneten Dichten bzgl. experimenteller Werte liegen im untersuchten Temperaturbereich von 273.16 K bis 413.15 K, wie Tabelle III.28 Aufschluss gibt, etwa im Bereich von -17 % bis -27 %. Auch hier ist, ebenso wie bei der Berechnung der Dampfdruckkurve zu beobachten, dass der Fehler mit steigender Temperatur zunimmt.

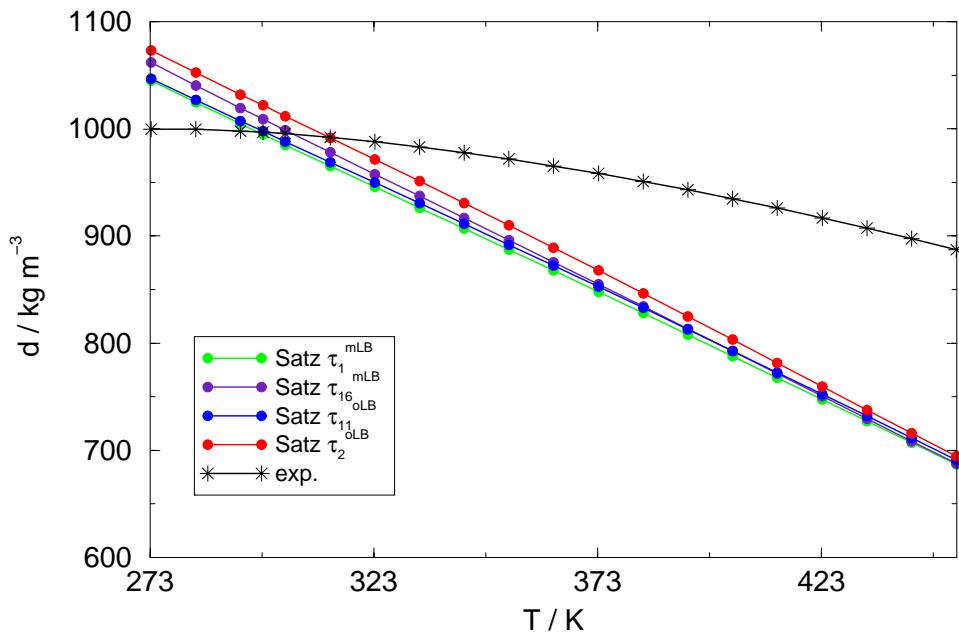


Abbildung III.32: Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dichten von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve als Funktion der Temperatur

Tabelle III.28: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve als Funktion der Temperatur

T / K		<i>PMW1</i>	<i>PMW2</i>	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.16	$d / \text{kg m}^{-3}$	764.73	831.39	1045.05	1061.89	1046.90	1073.36	999.79
	$\Delta / \%$	-23.5	-16.8	4.5	6.2	4.7	7.4	-
298.15	$d / \text{kg m}^{-3}$	726.03	804.39	994.75	1009.02	997.87	1022.10	997.00
	$\Delta / \%$	-27.2	-19.3	-0.2	1.2	0.1	2.5	-
373.15	$d / \text{kg m}^{-3}$	-*	724.87	847.96	855.06	852.59	867.85	958.35
	$\Delta / \%$	-*	-24.4	-11.5	-10.7	-11.0	-9.4	-
453.15	$d / \text{kg m}^{-3}$	-*	-*	686.91	687.84	690.64	694.24	887.00
	$\Delta / \%$	-*	-*	-22.6	-22.5	-22.1	-21.7	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann die Dichte für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Ein wesentlich besseres Ergebnis wurde mit den vier neu entwickelten Potentialmodellen erzielt. Bei diesen liegt der relative Fehler (Tabelle III.28) bei 273.16 K, je nach Modell zwischen 5 % und 7 %, bei 453.15 K bei ca. 22 %. Ein unmittelbarer Vergleich dieser relativen Fehler bei den entsprechenden Temperaturen zeigt, dass, gerade bei niedrigen Temperaturen die entwickelten Potentiale eine wesentlich bessere Vorausberechnung liefern, als die Literaturmodelle. Ein Vergleich (Graphik III.32) der vier Modelle τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} ergibt, dass die Sätze τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} über den gesamten Temperaturbereich nahezu identisch verlaufen, während sich die anderen Modelle gerade bei niedrigen Temperaturen etwas voneinander unterscheiden. Mit zunehmender Temperatur gleichen sich die Kurvenverläufe immer näher an. Für Temperaturen unter etwa 298.15 K resultieren aus den Sätzen τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} die besseren Ergebnisse im Vergleich zum Experiment. Dieses Verhalten kehrt sich aber um für Dichteberechnungen, die in etwa über 298.15 K liegen. Hier führt die Verwendung von Satz τ_2^{oLB} zu geringfügig besseren Resultaten. Auch wenn die relative Abweichung der berechneten Kurven vom Experiment im, für biologische Systeme relevanten Temperaturbereich von 283.15 K bis 323.15 K nur mit $\lesssim \pm 5\%$ von den experimentellen Dichten abweicht, so zeigen die berechneten Kurven im Vergleich zur experimentellen Kurve einen zu starken Abfall in der Steigung. Da der Verlauf $d(T)$ für Satz τ_2^{oLB} einen wesentlich stärkeren Abfall als für die Parametersätze τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} zeigt, ist zu erwarten, dass für Dichteberechnungen über 453.15 K wieder die Sätze τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} zu besseren Resultaten führen. Diese Annahme muss jedoch durch weitere Rechnung untermauert werden. Weiterhin ist auffallend, dass sämtliche berechneten Kurven linear verlaufen, während die experimentell bestimmte Dichte an der Dampfdruckkurve eine leichte Krümmung zeigt. Da diese Linearität auch bei anderen untersuchten Parametersätzen anderer Substanzen auftritt, ist anzunehmen, dass die Ursache hierfür nicht in den verwendeten Parametersätzen zu suchen ist, sondern in den Näherungen der Integralgleichungstheorie.

Um zu entscheiden, welcher der vier untersuchten Parametersätze die Dichte an der Dampfdruckkurve am besten vorausberechnet, wurde die Summe der Absolutbeträge der relativen Fehler für jeden Parametersatz bestimmt. Da dabei für Satz τ_2^{oLB} die niedrigste Summe berechnet wurde, ist dieser zur Berechnung der Dichte des flüssigen Wassers an der Dampfdruckkurve am besten geeignet.

Da auch die Lage der Dampfdruckkurve im Phasendiagramm durch den Parametersatz τ_2^{oLB} am besten wiedergegeben wurde, führt, zumindest für den untersuchten Temperaturbereich von 273.15 K bis 453.15 K dieser zu den besten Resultaten bei der Berechnung der Dampfdruckkurve.

Berechnung der Verdampfungsentropie Die Verdampfungsentropie, nach Literaturmodellen berechnet, wird von *PMW1* mit relativen Fehlern von ca. -11 % unterschätzt und von *PMW2* mit relativen Fehlern von etwa 30 % stark überschätzt. Auch die vier exemplarisch untersuchten Parametersätze τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} unterschätzen im gesamten untersuchten Temperaturbereich die experimentell bestimmten Werte, wie aus Tabelle III.29 zu entnehmen ist. Allerdings belaufen sich hierbei die relativen Fehler nur auf etwa -1 % bis -2 % bei 273.15 K bis hin zu etwa -4 % bis -6 % bei 453.15 K. Die entwickelten Modelle liefern für den gesamten Temperaturbereich sehr viel bessere Ergebnisse in der Vorausberechnung der Verdampfungsentropie als die Literaturmodelle. Ein Vergleich der relativen Abweichungen zeigt, dass die Parametersätze τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} einerseits und die Parametersätze τ_{16}^{mLB} und τ_2^{oLB} andererseits zu ähnlichen Resultaten führen. Die besten Ergebnisse in der Vorausberechnung der Verdampfungsentropien werden von Satz τ_{11}^{oLB} erzielt.

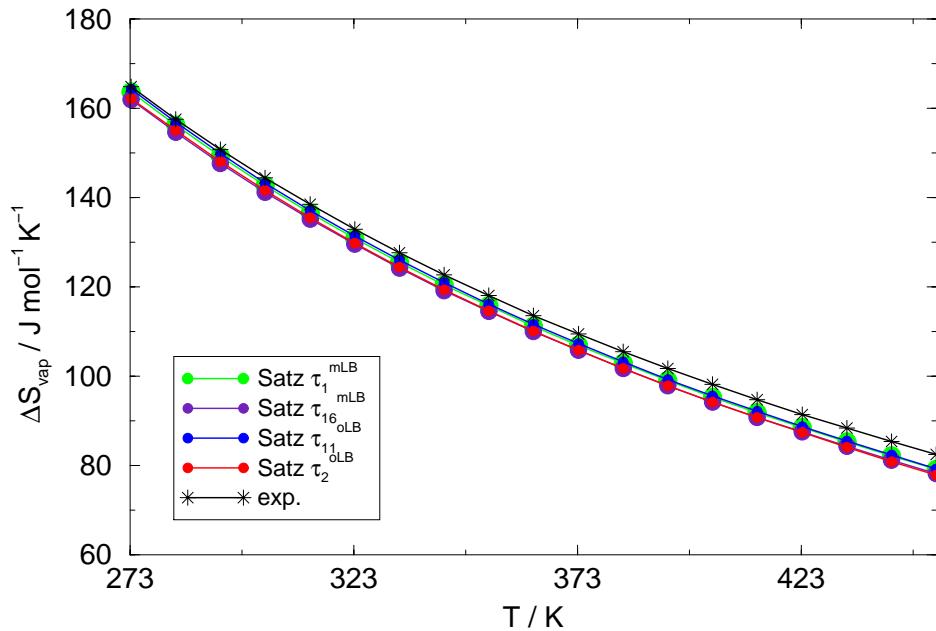


Abbildung III.33: Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsentropie von Wasser als Funktion der Temperatur

Tabelle III.29: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verdampfungsentropie von Wasser als Funktion der Temperatur

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.16	$\Delta S_{vap} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	147.25	213.84	163.71	161.94	164.36	162.13	164.91
	$\Delta / \%$	-10.7	29.7	-0.7	-1.8	-0.3	-1.7	-
298.15	$\Delta S_{vap} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	130.81	191.55	145.92	144.40	146.53	144.77	147.55
	$\Delta / \%$	-11.3	29.8	-1.1	-2.1	-0.7	-1.9	-
373.15	$\Delta S_{vap} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-*	142.57	106.92	105.75	107.27	105.83	109.42
	$\Delta / \%$	-*	30.3	-2.3	-3.4	-2.0	-3.3	-
453.15	$\Delta S_{vap} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-*	-*	79.08	78.09	79.17	77.83	82.46
	$\Delta / \%$	-*	-*	-4.1	-5.3	-4.0	-5.6	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann die Verdampfungsentropie für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Berechnung der Verdampfungsenthalpie Da sich die Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} bei gegebenem Dampfdruck \bar{p} aus dem Produkt der Siedetemperatur \bar{T} und der Verdampfungsentropie ΔS_{vap} berechnet, ergeben sich aus einem Vergleich der berechneten Werte untereinander bzw. mit experimentellen Werten dieselben Schlussfolgerungen und Relationen, wie bereits bei der *Berechnung der Verdampfungsentropie* dargestellt.

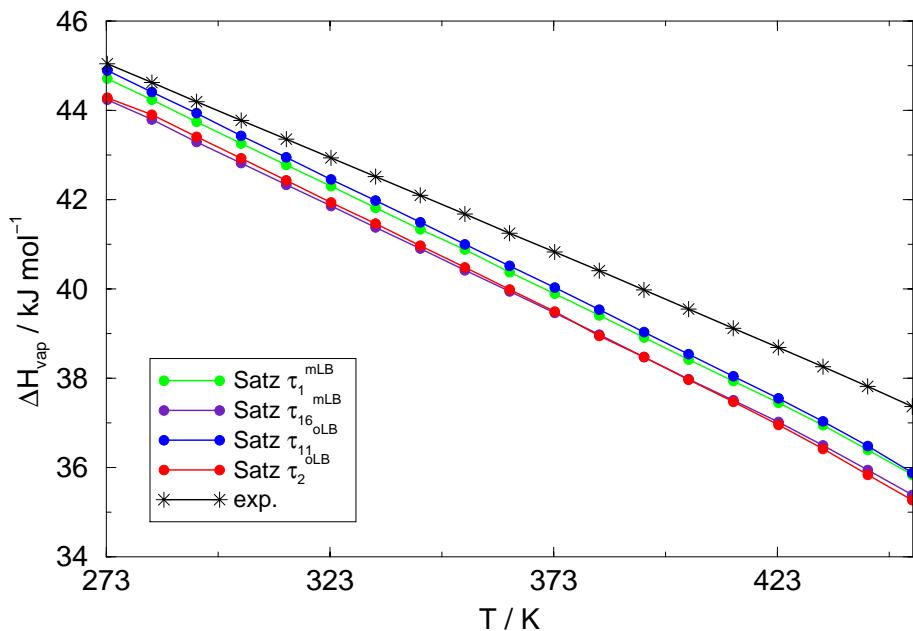


Abbildung III.34: Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von Wasser als Funktion der Temperatur

Tabelle III.30: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verdampfungsenthalpie von Wasser als Funktion der Temperatur

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.16	$\Delta H_{vap} / \text{kJ mol}^{-1}$	40.22	58.41	44.72	44.24	44.89	44.29	45.05
	$\Delta / \%$	-10.7	29.7	-0.7	-1.8	-0.3	-1.7	-
298.15	$\Delta H_{vap} / \text{kJ mol}^{-1}$	39.00	57.11	43.51	43.05	43.69	43.16	43.99
	$\Delta / \%$	-11.3	29.8	-1.1	-2.1	-0.7	-1.9	-
373.15	$\Delta H_{vap} / \text{kJ mol}^{-1}$	-*	53.20	39.90	39.46	40.03	39.49	40.83
	$\Delta / \%$	-*	30.3	-2.3	-3.4	-2.0	-3.3	-
453.15	$\Delta H_{vap} / \text{kJ mol}^{-1}$	-*	-*	35.84	35.39	35.88	35.27	37.37
	$\Delta / \%$	-*	-*	-4.1	-5.3	-4.0	-5.6	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann die Verdampfungsenthalpie für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Berechnung des chemischen Potentials Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$ liefert für das Literaturmodell $PMW1$ im untersuchten Temperaturbereich von 273.15 K bis 323.15 K einen relativen Fehler von etwa 1 % bzgl. des Experimentes. Die Resultate nach Modell $PMW2$ hingegen sind im Vergleich dazu mit einem relativen Fehler zwischen 4 % und 5 % wesentlich schlechter (Tabelle III.31). Für beide Modelle gilt gleichermaßen, dass der Absolutbetrag des relativen Fehlers mit zunehmender Temperatur sinkt.

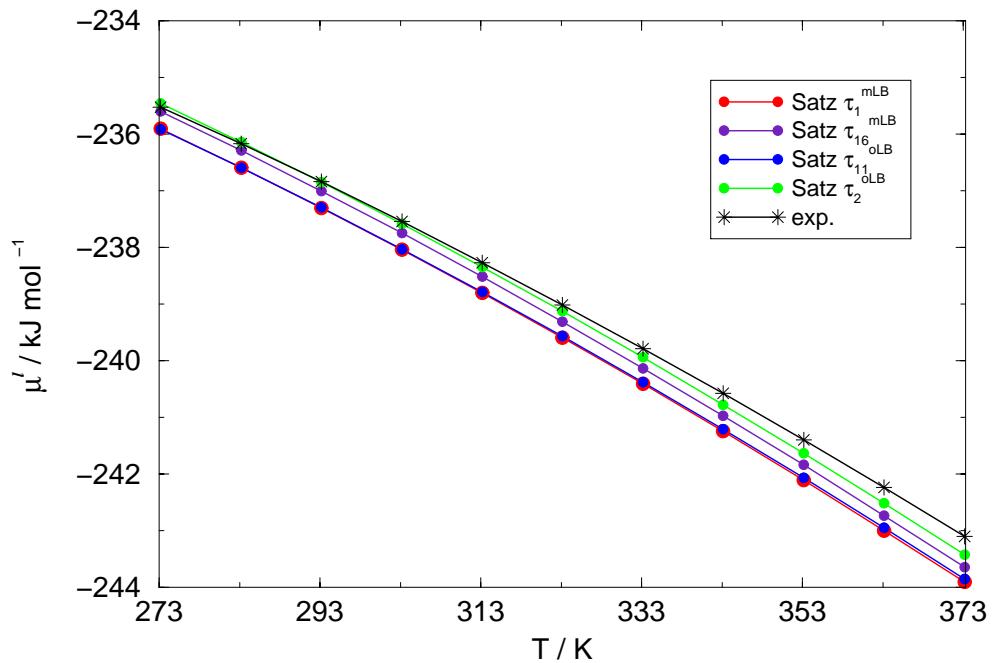


Abbildung III.35: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter chemischer Potentiale von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

Tabelle III.31: Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter chemischer Potentiale von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$\mu^l / \text{kJ mol}^{-1}$	-233.13	-246.45	-235.91	235.60	-235.92	-235.46	-235.52
	$\Delta / \%$	1.02	-4.64	-0.16	-0.03	-0.17	0.03	-
323.15	$\mu^l / \text{kJ mol}^{-1}$	-237.15	-249.57	-239.60	-239.31	-239.57	-239.13	-239.02
	$\Delta / \%$	0.78	-4.41	-0.24	-0.12	-0.23	-0.05	-
373.15	$\mu^l / \text{kJ mol}^{-1}$	-*	-253.37	-243.91	-243.65	-243.85	-243.43	-243.10
	$\Delta / \%$	-*	-4.23	-0.33	-0.23	-0.31	-0.14	-

*Im gewählten T/ρ -Bereich kann das chemische Potential für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Mit relativen Fehlern, die, absolutgenommen, weniger als 0.5 % betragen (Tabelle III.31, Graphik III.35), liefern die selbst entwickelten Parametersätze τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hinweg bessere Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials, als die Literaturmodelle. Anders als bei den oben behandelten Literaturmodellen nimmt hier jedoch der Absolutbetrag der relativen Abweichung vom Experiment mit zunehmender Temperatur zu. Während sich die Ergebnisse aus den Sätzen τ_1^{mLB} und τ_{11}^{oLB} nur unwesentlich voneinander unterscheiden, so zeigen sie doch eine geringe Abweichung zu denen der Sätze τ_{16}^{mLB} und τ_2^{oLB} . Ebenso wie bei der Berechnung der Dampfdruckkurve führt auch hier Parametersatz τ_2^{oLB} zu den besten Ergebnissen.

Die Berechnung der Entropie Die Berechnung der Entropie flüssigen Wassers führt unter Verwendung der Literaturmodelle *PMW1* und *PMW2* zu stärkeren Abweichung von experimentellen Werten, wie Tabelle III.32 zu entnehmen ist. Modell *PMW1* zeigt im untersuchten Temperaturbereich relative Fehler von etwa 14 %, wohingegen bei Modell *PMW2* ausgehend von 273.15 K mit einem Fehler von etwa -15 % hin zu 373.15 K der Fehler signifikant auf -6 % abnimmt.

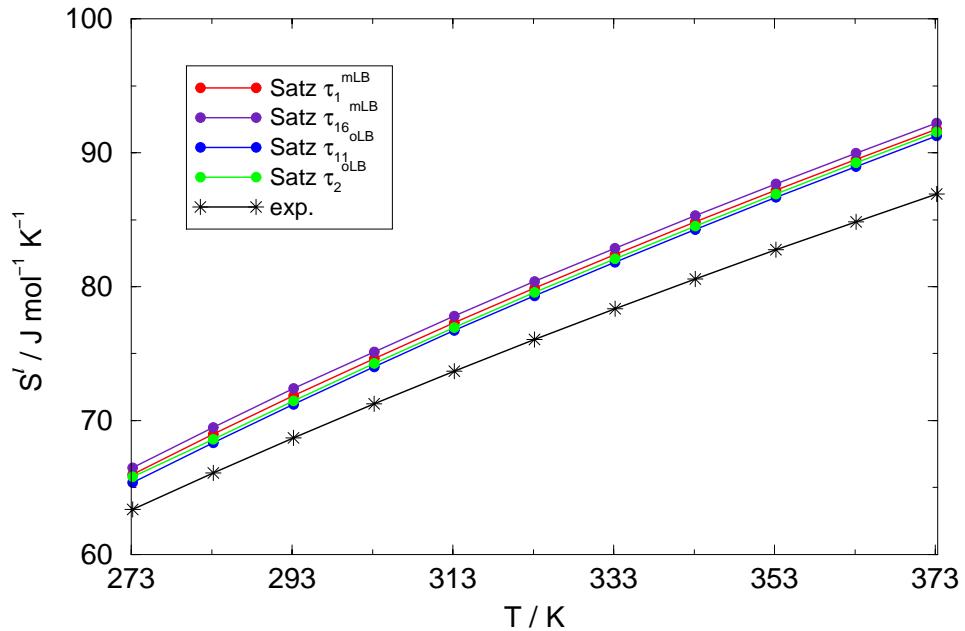


Abbildung III.36: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Entropien von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Tabelle III.32: Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Entropien von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

T / K		<i>PMW1</i>	<i>PMW2</i>	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$S^l / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	72.30	54.24	65.96	66.49	65.35	65.79	63.37
	$\Delta / \%$	14.1	-14.4	4.09	4.93	3.13	3.82	-
323.15	$S^l / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	86.38	69.08	79.89	80.38	79.32	79.56	76.06
	$\Delta / \%$	13.6	-9.2	5.04	5.69	4.29	4.61	-
373.15	$S^l / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-*	81.48	91.75	92.23	91.25	91.55	86.91
	$\Delta / \%$	-*	-6.3	5.56	6.12	4.99	5.34	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann die Entropie für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Zu um den Faktor zwei bis drei besseren Ergebnissen führt die Verwendung der selbst entwickelten Parametersätze (Tabelle III.32 und Graphik III.36). Hierfür liegen die relativen Abweichungen der berechneten Entropien zum Experiment zwischen 3 % und 6 %. Im Gegensatz zu den Literaturmodellen nimmt hier der Absolutbetrag des relativen Fehlers mit der Temperatur zu. Aus Graphik

III.36 geht hervor, dass im Gegensatz zu allen anderen bereits berechneten Größen nicht Satz τ_2^{oLB} die besten Resultate liefert, sondern Parametersatz τ_{11}^{oLB} .

Berechnung der Enthalpie Da sich die molare Enthalpie einer reinen Komponente nach der Gleichung

$$H = TS + \mu \quad (\text{III.151})$$

berechnet, hängt die Güte ihrer Vorausberechnung sowohl vom Fehler in der Entropie als auch im chemischen Potential ab. Diese Fehler können sich bei Berechnung der Enthalpie entweder gegenseitig verstärken oder auch kompensieren. Da im Literaturmodell *PMW1* der relative Fehler in S^l und μ^l jeweils positiv ist, kommt es hier zu einer Verstärkung. Ähnlich ist die Situation bei Modell *PMW2*: Hier besitzen die relativen Fehler in S^l und μ^l jeweils negatives Vorzeichen, was auch hier zu einer Erhöhung des Fehlers bei der Berechnung der Enthalpie H^l führt. Bei den Parametersätzen τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} hingegen trägt aufgrund des geringen Fehler in μ^l im Wesentlichen nur der Fehler in der Entropie zu dem Fehler in der Enthalpie bei.

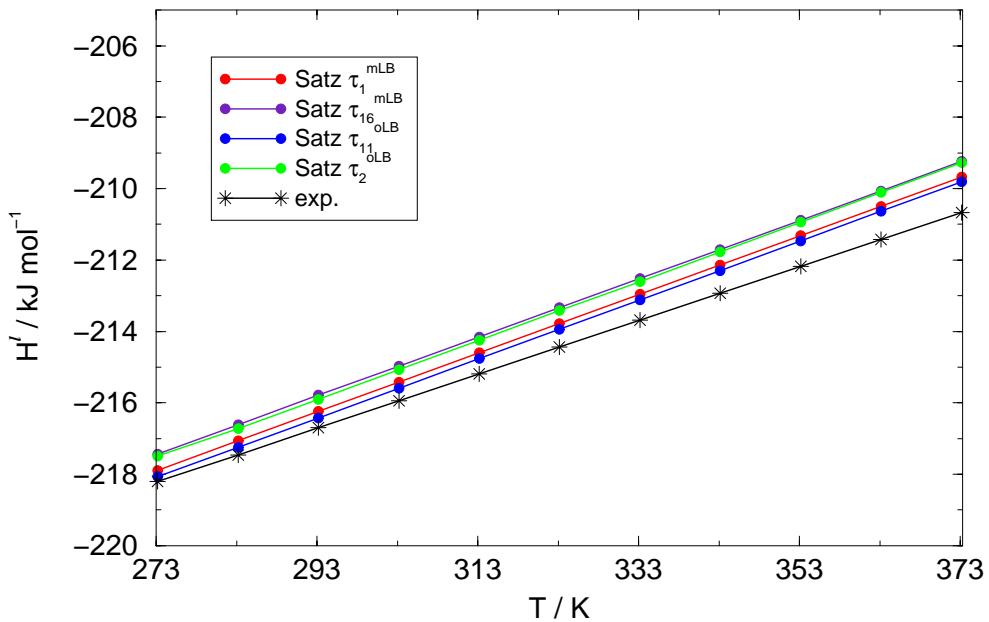


Abbildung III.37: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Enthalpien von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

In Graphik III.37 und Tabelle III.33 werden die vorausberechneten und die experimentell bestimmten Enthalpien für $p = 101325 \text{ Pa}$ temperaturabhängig verglichen. Dabei zeigt mit etwa 2 % das Literaturmodell *PMW1* im Vergleich zu Literaturmodell *PMW2* mit etwa - 6 % eine geringere Abweichung von den experimentellen Werten. Ein deutlich besseres Resultat konnte mit den entwickelten Parametersätzen erzielt werden. Dabei zeigen die Sätze τ_{16}^{mLB} und τ_2^{oLB} Abweichungen vom Experiment in etwa der gleichen Größenordnung. Das beste Ergebnis wird von Potentialmodell τ_{11}^{oLB} geliefert. Hier liegen die Fehler über den gesamten untersuchten Temperaturbereich unter 0.5 %.

Tabelle III.33: Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Enthalpien von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$H^l / \text{kJ mol}^{-1}$	-213.38	-231.63	-217.89	-217.43	-218.07	-217.49	-218.21
	$\Delta / \%$	2.21	-6.15	0.15	0.36	0.07	0.33	-
323.15	$H^l / \text{kJ mol}^{-1}$	-209.24	-227.25	-213.78	-213.34	-213.94	-213.42	-214.44
	$\Delta / \%$	2.42	-5.97	0.31	0.51	0.23	0.48	-
373.15	$H^l / \text{kJ mol}^{-1}$	-*	-222.97	-209.67	-209.23	-209.80	-209.27	-210.67
	$\Delta / \%$	-*	-5.84	0.47	0.68	0.41	0.67	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann die Enthalpie für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Berechnung der Dichte Bei der Berechnung der Dichte von flüssigem Wasser führt die Verwendung der entwickelten Parametersätze im Vergleich zu den Literaturmodellen zu stark verbesserten Vorausberechnungen, wie Tabelle III.34 zu entnehmen ist. Von beiden Literaturmodellen werden die Dichten mit Fehlern (absolutgenommen) von größer 15 % stark unterschätzt.

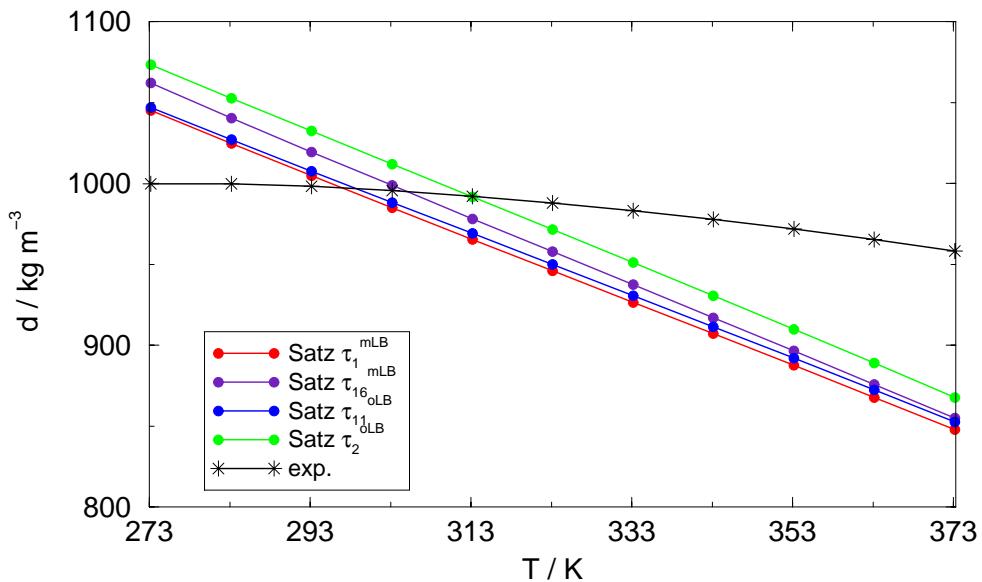


Abbildung III.38: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Dichten von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Zwar sind für die in dieser Arbeit entwickelten Parametersätze die Abweichungen der berechneten Dichten von den experimentellen Werten wesentlich geringer, als bei den Literaturmodellen, aber nichtsdestotrotz wird, wie leicht aus Graphik III.38 zu entnehmen ist, die Temperaturabhängigkeit der Dichte bei konstantem Druck von $p = 101325 \text{ Pa}$ nicht zufriedenstellend wiedergegeben. Die berechneten Dichten zeigen dabei eine wesentlich stärkere Temperaturabhängigkeit, als durch das

Experiment tatsächlich gegeben ist. Allen vier Modellen ist gemeinsam, dass die berechnete Kurve für eine Temperatur im Bereich von etwa 293 K bis 313 K die experimentell gegebene Kurve schneidet, d. h. in diesem Bereich ist die Vorhersage der Dichte sehr gut.

Eine Entscheidung, welches der vier untersuchten Modelle nun die besten Ergebnisse liefert, ist kaum zu treffen, da für niedrige Temperaturen mit den Modellen τ_1^{mLB} bzw. τ_{11}^{oLB} , für hohe Temperaturen hingegen mit den Modellen τ_{16}^{mLB} bzw. τ_2^{oLB} die besseren Ergebnisse erzielt werden. Da sich allerdings zum einen mit zunehmender Temperatur die berechneten Dichten einander immer mehr angleichen und zum anderen bei 298.15 K die experimentellen Dichten am besten durch die Sätze τ_1^{mLB} bzw. τ_{11}^{oLB} vorherberechnet werden, liefern diese beiden Parametersätze wohl die besten Ergebnisse.

Tabelle III.34: Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Dichten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$d / \text{kg m}^{-3}$	764.87	831.45	1045.15	1061.98	1046.99	1073.41	999.84
	$\Delta / \%$	-23.5	-16.8	4.5	6.2	4.7	7.4	-
323.15	$d / \text{kg m}^{-3}$	683.62	778.16	945.99	957.80	949.89	971.62	988.03
	$\Delta / \%$	-30.8	-21.2	-4.3	-3.1	-3.9	-1.7	-
373.15	$d / \text{kg m}^{-3}$	-*	724.95	847.99	855.09	852.62	867.87	958.37
	$\Delta / \%$	-*	-24.4	-11.5	-10.8	-11.0	-9.4	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann die Dichte für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte reinen kondensierten Wassers weist bei einem Druck $p = 101325$ Pa ein Dichtemaximum bei einer Temperatur von etwa $T = 277.15$ K auf, wie aus Abbildung III.39 zu entnehmen ist.

Weder mit den Literaturpotentialparametern noch mit den in dieser Arbeit entwickelten Potentialparametern zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen in reinem flüssigen Wasser konnte das experimentell beobachtbare Dichtemaximum berechnet werden, wie aus Graphik III.38 bzw. Tabelle III.34 hervorgeht.

Welche Voraussetzung erfüllt sein muss, um das Dichtemaximum auch rechnerisch gesichert erfassen zu können, wird in folgendem Abschnitt dargelegt: Für gegebene Temperatur und gegebenen Druck kann unter Verwendung des SSOZ-Formalismus ausgehend von

$$F^{ex} (p^l, T) = -p^{ex} v + \mu^{ex} (p^l, T) \quad (\text{III.152})$$

die Dichte d der kondensierten Phase nach

$$d = \frac{M p^l}{-F^{ex} (p^l, T) + R T + \mu^{ex} (p^l, T)} \quad (\text{III.153})$$

aus der Kenntnis von $F^{ex} (p^l, T)$ und $\mu^{ex} (p^l, T)$ berechnet werden. M ist darin die Molmasse der betrachteten Substanz.

Die Größen F^{ex} und μ^{ex} können mit der SSOZ-Gleichung nicht ohne jegliche Abweichung zu experimentellen Daten F_{exp}^{ex} bzw. μ_{exp}^{ex} berechnet werden. Sie zeigen eine Abweichung von $\Delta F^{ex} =$

$|F^{ex} - F_{exp}^{ex}|$ bzw. $\Delta\mu^{ex} = |\mu^{ex} - \mu_{exp}^{ex}|$. Mit Hilfe einer Größtfehlerabschätzung kann daraus die in der Dichte resultierende Abweichung Δd zwischen berechnetem und experimentellem Wert bestimmt werden. Diese ergibt sich, wenn alle weiteren Größen als fehlerfrei betrachtet werden, zu:

$$\Delta d = \frac{M p^l}{(-F^{ex} + RT + \mu^{ex})^2} \Delta F^{ex} + \frac{M p^l}{(-F^{ex} + RT + \mu^{ex})^2} \Delta\mu^{ex} \quad (\text{III.154})$$

Nimmt man weiterhin an, dass näherungsweise gilt $\Delta = \Delta F^{ex} \approx \Delta\mu^{ex}$, so vereinfacht sich Ausdruck (III.154) zu

$$\Delta d = \frac{2 M p^l}{(-F^{ex} + RT + \mu^{ex})^2} \Delta \quad (\text{III.155})$$

Anhand der Graphiken in Abbildung III.39 wird erläutert, in welcher Größenordnung sich der Fehler der berechneten Dichte bewegen darf, um das Dichtemaximum relativ gesichert berechnen zu können.

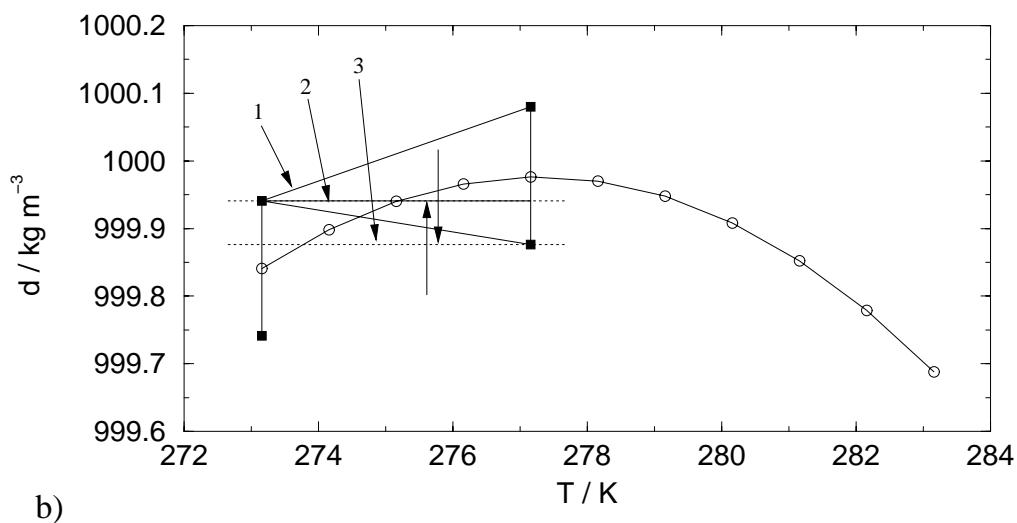
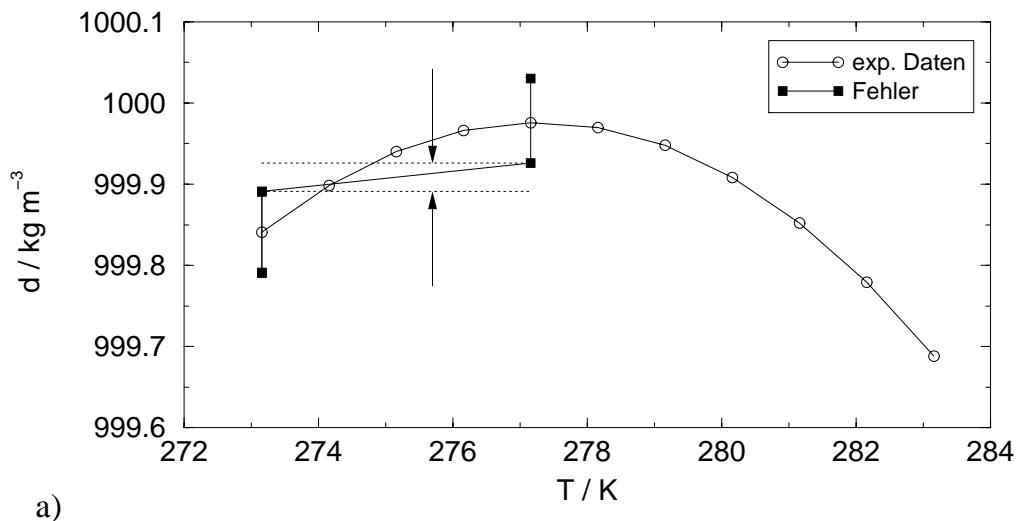


Abbildung III.39: Fehlerabschätzung zur Berechnung des Dichtemaximums von Wasser

Dazu werden zunächst die experimentell bestimmten Dichten bei den Temperaturen $T_0 = 273.15$ K und $T_1 = 277.15$ K betrachtet: $d_0 = d(T_0)$ und $d_1 = d(T_1)$. Die Differenz Δd_{0-1} beider Dichten sei durch $\Delta d_{0-1} = d_1 - d_0$ gegeben. Gilt nun für den Fehler der berechneten Dichten: $\Delta d \leq \frac{1}{2} \Delta d_{0-1}$, so liegt die bei T_0 berechnete Dichte unter der bei T_1 berechneten Dichte, wie aus Abbildung III.39.a zu entnehmen ist. Eine analoge Abschätzung kann für $T_1 = 277.15$ K und $T_2 = 281.15$ K durchgeführt werden. Legt man experimentell bestimmte Dichten reinen kondensierten Wassers nach [95] einer solchen Fehlerabschätzung zugrunde, so ergibt sich, dass die Dichte mit einem prozentualen Fehler $\leq 0.007\%$ genau berechnet werden muss, um das Dichtemaximum relativ gesichert fassen zu können. Legt man Gleichung (III.155) zugrunde, so würde das einen Fehler in F^{ex} und μ^{ex} von $\Delta < 0.4 \cdot 10^{-5}\%$ bedingen. Werden die eben genannten Fehlergrenzen überschritten, so hat dies zur Folge (Abbildung III.39.b), dass zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 ein Ansteigen der Dichte (1), ein konstanter Dichteverlauf (2) bzw. ein Abfallen der Dichte (3) berechnet werden kann.

Da in dieser Arbeit die den Berechnungen zugrundeliegenden Potentialparameter zu Fehlern von etwa 3 % in F^{ex} bzw. μ^{ex} führen, kann das Dichtemaximum von Wasser nicht berechnet werden. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit bzgl. der Anpassung von Potentialparametern ist nicht zu erwarten, dass Potentialparameter entwickelt werden können, mit denen die Exzessgrößen für verschiedene Temperaturen und Drücke mit einem Fehler $\Delta < 0.4 \cdot 10^{-5}\%$ berechnet werden können. Daher ist anzunehmen, dass es nicht möglich ist, die Dichteanomalie des Wassers unter Verwendung des SSOZ-Formalismus zu berechnen.

Berechnung des isobaren Ausdehnungskoeffizienten Die Berechnung des isobaren Ausdehnungskoeffizienten α^l des kondensierten Wassers weicht sowohl für die Literaturpotentialmodelle, als auch für die neu entwickelten Parametersätze um einen Faktor 2 bis 9 von den experimentell bestimmten Werten ab, wie aus Tabelle III.35 zu entnehmen ist. Dabei wird für alle Parametersätze der Ausdehnungskoeffizient stark überschätzt. Aus dem graphischen Vergleich (Abbildung III.40) geht hervor, dass sich die vier neu entwickelten Parametersätze nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die Verwendung von Satz τ_{11}^{oLB} führt zu der geringsten Abweichung von den experimentellen Werten, was aber in Anbetracht der insgesamt großen Abweichung nicht von Bedeutung ist.

Tabelle III.35: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten isobaren Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$\alpha^l \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	1.96	1.33	1.98	2.04	1.91	1.94	-0.22
323.15	$\alpha^l \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	2.62	1.35	2.06	2.13	2.02	2.09	0.46
373.15	$\alpha^l \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	-*	1.51	2.34	2.43	2.32	2.45	0.72

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann der isobare Ausdehnungskoeffizient für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

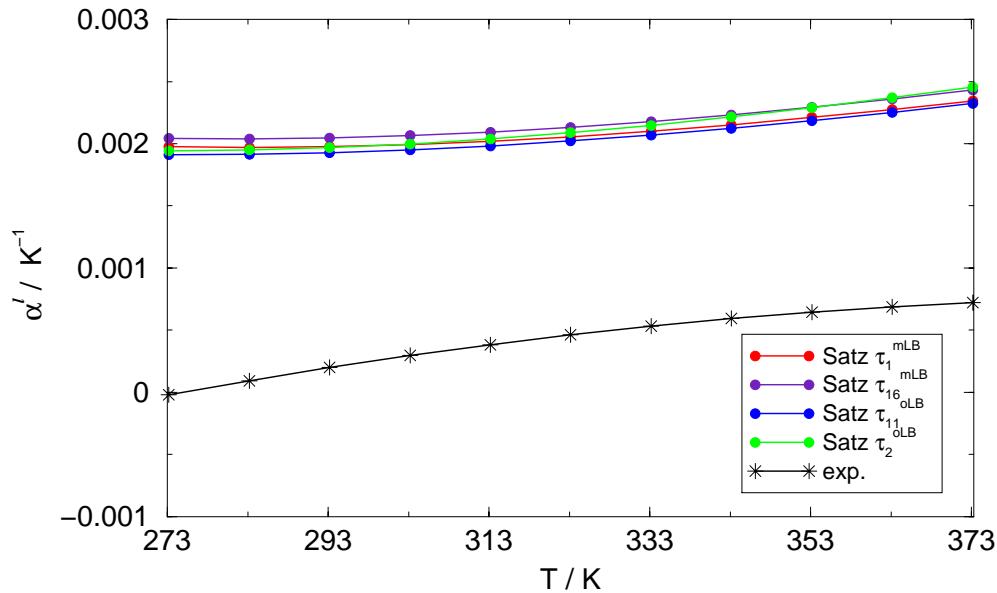


Abbildung III.40: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten isobaren Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

Berechnung der isothermen Kompressibilität Auch die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität β^l von reinem flüssigem Wasser führt im Vergleich zu den experimentellen Daten im günstigsten Fall zu Fehlern von etwa 30 %. Mit steigender Temperatur ist eine Zunahme des Fehlers in der berechneten Kompressibilität zu beobachten. Bei 373.15 K weichen für die neu entwickelten Parametersätze die berechneten Kompressibilitäten um den Faktor 3 bis 4 von den experimentellen Daten ab, was Tabelle III.41 und Abbildung III.36 zu entnehmen ist. Bezogen auf den qualitativen Kurvenverlauf führen alle vier Parametersätze zu demselben Resultat, das sich aber doch wesentlich vom experimentell bestimmten Kurvenverlauf unterscheidet. Die berechneten Kurven steigen mit zunehmender Temperatur an, wohingegen die experimentell bestimmte Kurve zunächst mit steigender Temperatur leicht abfällt, bei etwa 323 K ein Minimum durchläuft, um dann mit zunehmender Temperatur wieder leicht anzusteigen. Zu den quantitativ besten Ergebnissen über den gesamten Temperaturbereich führt Parametersatz τ_{11}^{oLB} .

Tabelle III.36: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten isothermen Kompressibilität von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

T / K		$PMWI$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$\beta^l \cdot 10^9 / \text{Pa}^{-1}$	1.23	0.74	0.82	0.86	0.73	0.72	0.51
323.15	$\beta^l \cdot 10^9 / \text{Pa}^{-1}$	2.19	0.91	1.15	1.21	1.05	1.09	0.44
373.15	$\beta^l \cdot 10^9 / \text{Pa}^{-1}$	-*	1.17	1.62	1.71	1.52	1.60	0.49

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann die isotherme Kompressibilität für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

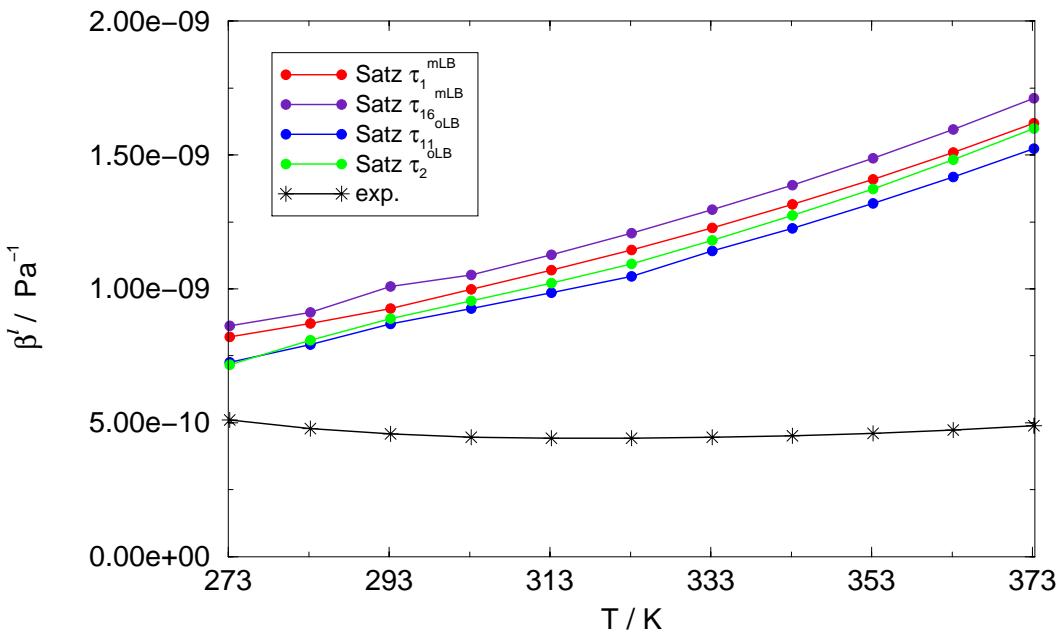


Abbildung III.41: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten isothermen Kompressibilität von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Berechnung der Wärmekapazität bei konstantem Druck Die Güte der berechneten Wärmekapazität c_p^l hängt ausschließlich davon ab, wie gut die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie H^l bei konstantem Druck gegeben ist. Die Literaturmodelle *PMW1* und *PMW2* zeigen in c_p^l Abweichungen zwischen 9 % und 19 % von experimentellen Daten. Im Vergleich dazu führt die Verwendung der neu entwickelten Parametersätze zu erheblich besseren Resultaten mit Fehlern von etwa 10 %. Da hierfür die Fehler von nahezu derselben Größenordnung sind, kann bzgl. der Berechnung der Wärmekapazität von reinem flüssigen Wasser kein Parametersatz favorisiert werden.

Tabelle III.37: Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_p^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

T / K		<i>PMW1</i>	<i>PMW2</i>	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$c_p^l / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	82.79	90.22	83.97	83.59	83.90	81.96	76.01
	$\Delta / \%$	8.9	18.7	10.5	10.0	10.4	7.8	-
323.15	$c_p^l / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	87.27	86.81	82.20	82.07	82.70	82.66	75.33
	$\Delta / \%$	15.9	15.2	9.1	8.9	9.8	9.7	-
373.15	$c_p^l / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	-*	85.87	83.07	83.08	83.77	84.77	75.95
	$\Delta / \%$	-*	13.1	9.4	9.4	10.3	11.6	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann c_p^l für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

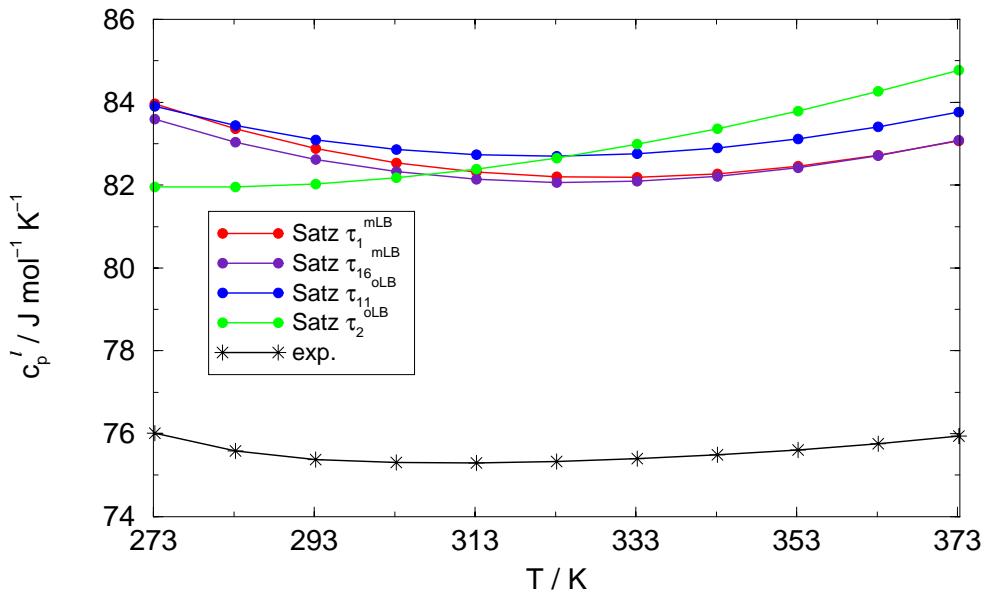


Abbildung III.42: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_p^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

Berechnung der Wärmekapazität bei konstantem Volumen Die Wärmekapazität c_v^l bei konstantem Volumen wird von Literaturparametersatz *PMW2* über den gesamten Temperaturbereich hinweg mit Fehlern kleiner -1 % sehr gut berechnet. Schlechte Resultate hingegen werden für das Literaturmodell *PMWI* erzielt. Hierfür liegen die Fehler bei etwa -17 %.

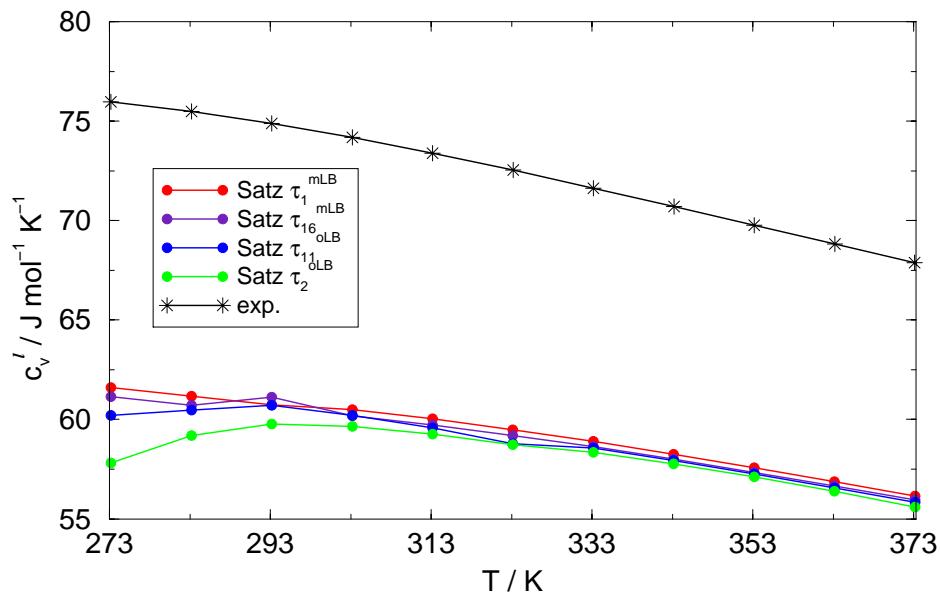


Abbildung III.43: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_v^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

Tabelle III.38: Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_v^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

T / K		$PMW1$	$PMW2$	τ_1^{mLB}	τ_{16}^{mLB}	τ_{11}^{oLB}	τ_2^{oLB}	exp.
273.15	$c_v^l / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	62.70	76.07	61.60	61.14	60.21	57.82	75.97
	$\Delta / \%$	-17.5	0.1	-18.9	-19.5	-20.7	-23.9	-
323.15	$c_v^l / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	60.70	71.83	59.49	59.20	58.77	58.73	72.53
	$\Delta / \%$	-16.3	-1.0	-18.0	-18.4	-19.0	-19.0	-
373.15	$c_v^l / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-*	67.80	56.15	55.96	55.83	55.58	67.89
	$\Delta / \%$	-*	-0.1	-17.3	-17.6	-17.8	-18.1	-

*Im gewählten T/ρ - Bereich kann c_v^l für die gegebene Temperatur nicht berechnet werden

Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle unterschätzen die c_v^l -Werte um etwa -23 % bis -17 % sehr stark (siehe dazu auch Tabelle III.38). Aus Abbildung III.43 ist deutlich zu entnehmen, dass sich ab einer Temperatur von etwa 313 K die Ergebnisse der neu entwickelten Parametersätze nicht signifikant unterscheiden. Auch für niedrigere Temperaturen führen die Sätze τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} und τ_{11}^{oLB} zu ähnlichen Ergebnissen. Im Gegensatz dazu ist für Parametersatz τ_2^{oLB} mit abnehmender Temperatur ein starkes Absinken der Wärmekapazität zu beobachten. Ein Vergleich mit der experimentellen Kurve zeigt, dass die Sätze τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} und τ_{11}^{oLB} im Gegensatz zu τ_2^{oLB} einen qualitativ richtigen Kurvenverlauf besitzen. Insgesamt betrachtet sind die besten Ergebnisse mit Satz τ_1^{mLB} , gefolgt von τ_{16}^{mLB} zu erzielen.

Zusammenfassung und Diskussion Stellvertretend für die in Anhang C aufgeführten LJ-Parameter, die durch Anpassung an ausgewählte experimentelle thermodynamische Größen reinen kondensierten Wassers erhalten wurden, wurden für die Parametersätze τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} nach Tabelle III.25 thermodynamische Eigenschaften in einem Temperaturbereich von 273.16 K bis 453.15 K und in einem Druckbereich von etwa 0.6 kPa bis etwa 1000 kPa berechnet. Da die Anpassung der Potentialparameter nur unter Verwendung thermodynamischer Größen bei einem Druck von 101325 Pa und Temperaturen zwischen 288.15 K bis 343.15 K (Tabelle III.19) durchgeführt wurde, kann die Berechnung in oben genanntem großen Temperatur- und Druckbereich als Vorausberechnung bezeichnet werden.

Ein Vergleich der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften reinen flüssigen Wassers unter Verwendung der vier entwickelten Parametersätze mit Ergebnissen resultierend aus Literaturparametern und experimentell bestimmten Werten zeigte, dass im Vergleich zu den Literaturparametern mit den neu entwickelten Parametersätzen die thermodynamischen Eigenschaften reinen flüssigen Wassers in fast allen Fällen besser berechnet werden können.

Gerade bei der Berechnung der Dampfdruckkurve und thermodynamischer Eigenschaften an dieser führten alle vier der hier in dieser Arbeit entwickelten Parametersätze im Vergleich zu den herkömmlichen Literaturmodellen zu sehr viel besseren Resultaten. Die Dampfdruckkurve wird mit großem Abstand am besten durch den Parametersatz τ_2^{oLB} berechnet. Die Dichte des flüssigen Wassers an der Dampfdruckkurve hingegen wird auch von τ_2^{oLB} am besten wiedergegeben, aber nur mit geringfügigen Unterschieden zu den Sätzen τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} und τ_{11}^{oLB} . Die Verwendung von Parametersatz τ_{11}^{oLB} führt sowohl bei der Berechnung der Verdampfungsentröpie als auch der Ver-

dampfungsenthalpie zu den besten Ergebnissen. Aber auch hier ist die Differenz zu den Resultaten der anderen Parametersätze nicht allzu groß.

Auch die Berechnung der Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Größen für reines Wasser bei einem Standarddruck $p = 101325$ Pa führt mit den neu entwickelten Parametersätzen zu sehr guten Ergebnissen. Gerade bei der Berechnung von μ^l , S^l , H^l und d konnten im Vergleich zu den Literaturparametern sehr viel bessere Resultate erzielt werden. Hingegen liegen die Abweichungen der Größen α^l , β^l vom Experiment in ähnlicher Größenordnung, wie bei den Literaturparametern. Für die Wärmekapazität c_p^l bei konstantem Druck wurden im Vergleich zu den Literaturparametern leicht verbesserte Ergebnisse erzielt, wohingegen die Wärmekapazität c_v^l bei konstantem Volumen durch das Literaturmodell *PMW2* besser vorausberechnet wird. Von den vier untersuchten Parametersätzen führten in allen Fällen entweder Satz τ_{11}^{oLB} oder τ_2^{oLB} gleichermaßen zu den besten Ergebnissen.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse, insbesondere im Hinblick auf die Dampfdruckkurve, kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass Parametersatz τ_2^{oLB} bei der Vorausberechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser zu den besten Resultaten führt.

III.5.5.3 Berechnung von Paarverteilungsfunktionen

Ein Vergleich der nach verschiedenen Potentialmodellen berechneten Paarverteilungsfunktionen mit experimentell ermittelten Paarverteilungsfunktionen reinen flüssigen Wassers bei einer Temperatur $T = 298.15$ K und einem Druck $p = 101325$ Pa ist in den Abbildungen III.44, III.45 und III.46 gegeben. Die experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktionen beziehen sich auf Neutronenstreuexperimente nach Soper [127]. Neuere Neutronenstreuexperimente, ebenfalls von Soper [128] durchgeführt, zeigen nur sehr geringfügige Abweichungen zu den Daten nach [127].

Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass sich die Paarverteilungsfunktionen der in dieser Arbeit entwickelten Parametersätze τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} nur sehr geringfügig voneinander unterscheiden, wohingegen aber im Vergleich zu den Literaturmodellen *PMW1* und *PMW2* doch signifikante Differenzen auftreten. Gerade die nach dem Potentialmodell *PMW2* berechnete H-O-Paarverteilungsfunktion unterscheidet sich in der Lage und der Höhe des ersten Peaks stark von den anderen Kurvenverläufen. Zum einen ist der Peak sehr stark nach links verschoben, so dass die Wasserstoffbrückenbindung mit 1.5 Å stark verkürzt ist im Vergleich zu experimentellen Daten von etwa 1.8 Å, zum anderen ist der Peak sehr schmal und etwa doppelt so hoch. Die nach Literaturmodellen berechneten O-O-Paarverteilungsfunktionen unterscheiden sich etwas im Vergleich zu denen resultierend aus den neu entwickelten Potentialmodellen. Beide Literaturmodelle zeigen bzgl. des ersten Peaks einen leichten Rechts-Shift, der bei Modell *PMW1* wesentlich stärker ausgeprägt ist. Auch bei den berechneten H-H-Paarverteilungsfunktionen treten zwischen den Literaturmodellen einerseits und den entwickelten Potentialmodellen andererseits erhebliche Unterschiede auf. Die ersten Peaks nach *PMW1* und *PMW2* zeigen einen deutlichen Rechts- bzw. Links-Shift und die Peakhöhe ist wesentlich geringer.

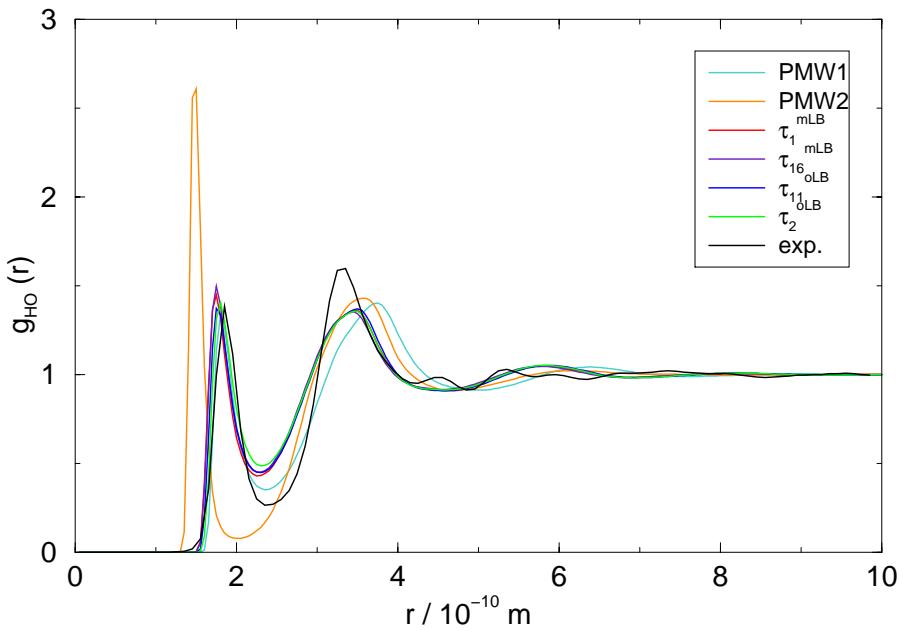


Abbildung III.44: Vergleich der nach verschiedenen Potentialmodellen berechneten und der experimentell bestimmten H-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa

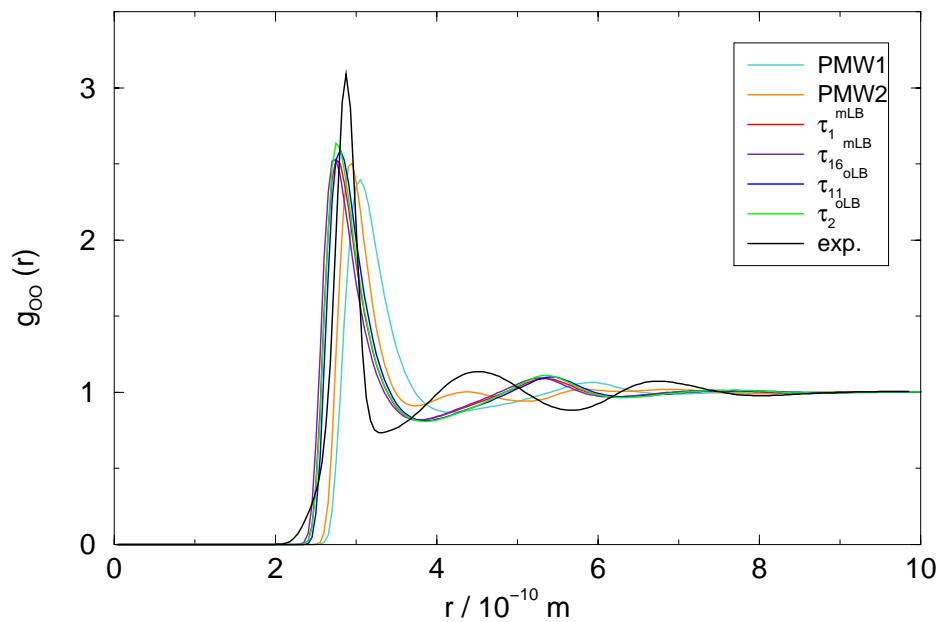


Abbildung III.45: Vergleich der nach verschiedenen Potentialmodellen berechneten und der experimentell bestimmten O-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa

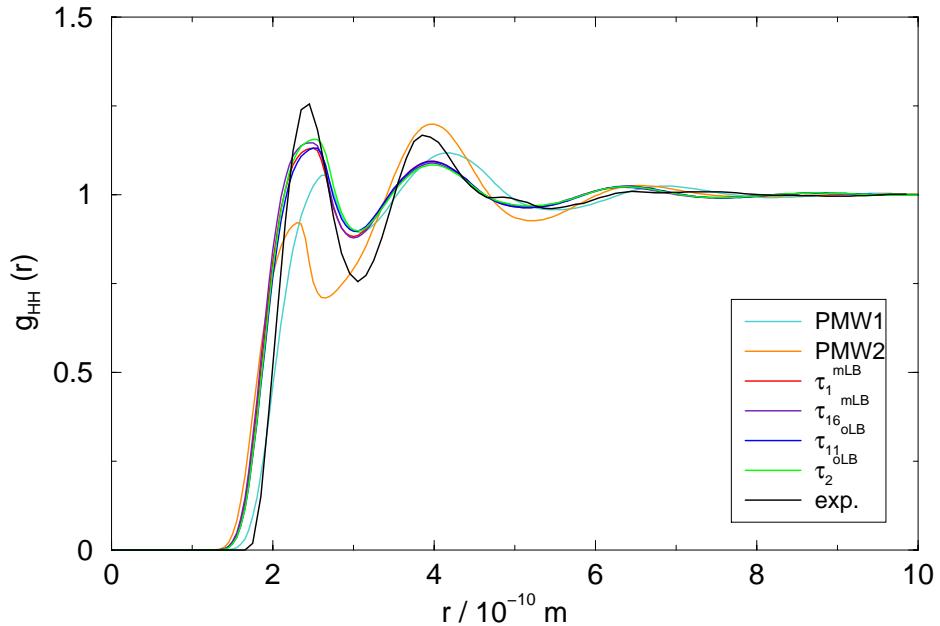


Abbildung III.46: Vergleich der nach verschiedenen Potentialmodellen berechneten und der experimentell bestimmten H-H-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa

Von den berechneten Paarverteilungsfunktionen weist keine eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten auf. Jedoch zeigen, gerade die H-O- und H-H-Paarverteilungsfunktion betreffend, die Paarverteilungsfunktionen der neu entwickelten Potentialparametersätze eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Messungen, als die Paarverteilungsfunktionen der Literaturmodelle.

Da sich die Paarverteilungsfunktionen nach den Sätzen τ_1^{mLB} , τ_{16}^{mLB} , τ_{11}^{oLB} und τ_2^{oLB} kaum unterscheiden und die thermodynamischen Größen am besten durch Satz τ_2^{oLB} beschrieben werden, werden die Paarverteilungsfunktionen nach Satz τ_2^{oLB} genauer analysiert. Ein Vergleich der H-O-Paarverteilungsfunktionen zeigt, dass die Maxima des ersten Peaks in ihrem Abszissenwert sehr gut übereinstimmen. Das Maximum der berechneten Paarverteilungsfunktion zeigt mit 1.86 Å einen leichten Links-Shift gegenüber der experimentellen Kurve, deren erstes Maximum bei 1.91 Å auftritt. In der Angabe des Abstandes der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung führen daher beide Kurven zum gleichen Resultat. Auch die Höhen der ersten Peaks stimmen in beiden Kurven sehr gut überein. Erste signifikante Abweichungen zwischen berechneter und experimenteller Kurve treten mit Beginn des ersten Minimums auf, aber die wesentlichen Charakteristika sind in beiden Kurven gleichermaßen zu finden. Ähnliches ist für den Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten O-O-Paarverteilungsfunktion zu beobachten. Auch hier ist der erste Peak der berechneten Kurve mit einer Lage von 2.79 Å gegenüber der experimentellen Kurve mit 2.88 Å leicht nach links verschoben. Ebenso wie bei der H-O-Paarverteilungsfunktion weisen auch hier die berechnete und experimentelle Kurvenverlauf Unterschiede auf. Die Lage der Minima und Maxima der berechneten und experimentellen H-H-Paarverteilungsfunktionen auf der Abszisse stimmen über den gesamten Kurvenverlauf hinweg gut überein. Aber insgesamt ist die berechnete Kurve im Vergleich zur experimentellen Kurve auf der Ordinate gestaucht.

Zusammenfassung und Diskussion Die berechneten Paarverteilungsfunktionen von Wasser zeigen mit den experimentellen Ergebnissen gute Übereinstimmung, was die Lage des jeweils ersten Peaks betrifft. Ansonsten stimmen die Kurven in ihren wesentlichen Charakteristika überein, weichen aber dennoch voneinander ab. Für diese Abweichungen müssen drei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden:

1. Mit Neutronenstreu- und Röntgenbeugungsmethoden stehen verschiedene experimentelle Verfahren, Paarverteilungsfunktionen zu bestimmen zur Verfügung. Beide Messmethoden führen jedoch in ihrer Strukturaussage zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen [82, 106, 127, 128].
2. Eine weitere Ursache muss im Näherungscharakter des SSOZ-Formalismus gesucht werden. Weitere Untersuchungen, in denen die Resultate der SSOZ mit Ergebnissen aus MC- und MD- Rechnungen verglichen werden, können darüber Aufschluss geben.
3. Weiterhin können die Unterschiede zwischen berechneten und experimentellen Paarverteilungsfunktionen auf dem verwendeten Potentialmodell zur Berechnung der intermolekularen Wechselwirkung basieren.

Da es für jede der drei oben genannten Fehlerquellen hinreichende Belege gibt, ist anzunehmen, dass für die beobachtete Diskrepanz Rechnung - Experiment alle drei Ursachen eine Rolle spielen, wobei natürlich zu beachten ist, dass diese sich gegenseitig kompensieren oder verstärken können.

III.6 Berechnung thermodynamischer Eigenschaften wässriger Alkalihalogenidlösungen in unendlicher Verdünnung unter Verwendung von Potentialparametern aus der Literatur

Im folgenden Kapitel werden für ausgewählte Alkali- und Halogenidionen molare Solvatationsenergien und partielle molare Volumina in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei einer Temperatur $T = 298.15$ K und der zu $p = 101325$ Pa gehörenden Dichte berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Dazu wird das hier in der Arbeit als *PMWI* bezeichnete Wasser-Modell in Kombination mit Potentialparametern für Ionen nach [147] zugrunde gelegt.

III.6.1 Wahl der Iterationsparameter und des Iterationsverfahrens

Für die Berechnung der Eigenschaften reiner Komponenten wurden folgende Iterationsparameter verwendet:

$$\alpha = 1.08, \beta_0 = 0.5, c_{max} = 3, s_{extra} = 3, \varepsilon_{exzess} = 5 \cdot 10^{-5}, N = 512, \Delta r = 0.05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Dabei beruht der Wert von α auf Angaben nach [116]. Die Berechnungen wurden ausschließlich mit dem in Kapitel III.3.5 vorgestellten *β -Extrapolationsverfahren* in Kombination mit der direkten Iteration zur Lösung der SSOZ-Gleichung für unendliche Verdünnung nach Kapitel III.2.2.2 durchgeführt.

III.6.2 Thermodynamische und strukturelle Eigenschaften für Ionen

Die berechneten Einzelionengrößen für die molare Solvatationenergie nach Gibbs und das partielle molare Volumen sind für die Natrium-, Kalium-, Chlorid- und Bromidionen in Tabelle III.39 angegeben.

Tabelle III.39: Mit der SSOZ berechnete Solvationsgrößen von Alkali- und Halogenidionen in Wasser

Thermodyn. Funktion	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
$\Delta G_u^{\text{sol},\diamond} / \text{kJ mol}^{-1}$	-338.68	-263.59	-329.37	-310.48
$V_u^{\diamond} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	11.1	12.4	10.3	10.6

Da absolute Einzelionengrößen experimentell ohne Definition eines Bezugszustandes nicht zugänglich sind, werden nicht die berechneten und experimentellen Einzelionengrößen, sondern die entsprechenden Ionenpaargrößen*, die sich durch Addition der Einzelionengrößen ergeben, miteinander verglichen. Wie aus Tabelle III.40 zu entnehmen, zeigen die berechneten molaren Solvationsenergien nach Gibbs eine Abweichung zwischen etwa 9 % und 12 % von den experimentellen Daten nach [99]. Eine wesentlich größere Abweichung zwischen Rechnung und Experiment resultiert bei den partiellen molaren Volumina, wie ebenfalls aus Tabelle III.40 zu entnehmen ist. Hier zeigt NaBr mit 7 % die geringste Abweichung, wohingegen NaCl und KCl eine Abweichung von bereits etwa 20 % aufweisen. Mit etwa 50 % Fehler wird das partielle molare Volumen von KBr berechnet.

Tabelle III.40: Vergleich der mit der SSOZ berechneten Solvationsgrößen von Alkalihalogeniden in Wasser mit experimentellen Daten nach [99]

Thermodyn. Funktion	NaCl		NaBr		KCl		KBr	
	ber.	exp. *						
$\Delta G_u^{\text{sol},\diamond} / \text{kJ mol}^{-1}$	-668.1	-738.7	-649.2	-712.0	-593.0	-666.9	-574.1	-640.2
$V_u^{\diamond} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	21.4	16.6	21.7	23.2	22.7	26.8	23.0	33.4

* Als Bezugszustand dienen das ideale Gas mit der Konzentration 1 mol dm⁻³ bzw. in der kondensierten Phase die unendliche Verdünnung im Konzentrationsmaß mol dm⁻³

III.6.3 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die Verwendung von Literaturparametern zur Berechnung der molaren Solvationsenergie nach Gibbs und des partiellen molaren Volumens führt für die berechneten Alkalihalogenide zu Fehlern von etwa 10 % in $\Delta G_u^{\text{sol},\diamond}$, in den partiellen molaren Volumina hingegen zu Abweichungen

*Begriffsdefinition *Ionenpaar*: Eine neutrale Elektrolytkomponente, bestehend aus Kation und Anion

zwischen etwa 9 % und 50 % vom Experiment. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Potentialparameter zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften unendlich verdünnter wässriger Alkalihalogenidlösungen an experimentelle Daten anzupassen.

III.7 Entwicklung eines Parametersatzes für wässrige Alkalihalogenidlösungen in unendlicher Verdünnung

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, können mit den Potentialparametern nach [147] thermodynamische Eigenschaften wässriger, unendlich verdünnter Alkalihalogenidlösungen nur unzureichend berechnet werden. Daher wurde in dieser Arbeit ein Potentialparametersatz entwickelt, der die genannten Größen sehr gut beschreibt, was im folgenden Kapitel dargestellt ist.

III.7.1 Spezifikation des Wasser-Modells

Den Berechnungen wurde das Wasser-Modell τ_2^{OLB} zugrunde gelegt, welches in Kapitel III.5 entwickelt wurde.

III.7.2 Spezifikation des Potentialmodells

Das Modell zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung wurde wiederum aus der Superponierung eines Coulomb-Anteils mit einem Lennard-Jones-Anteil nach Kapitel III.1.2 für $N_u = 1$ Site des Solutes und $N_v = 3$ Sites des Lösungsmittels wie folgt angesetzt:

$$U \left((r_{ij})_{i,j=1 \dots 3} \right) = \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^3 \left(u_{ij}^C(r_{ij}) + u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \right) \quad (\text{III.156})$$

worin durch

$$u_{ij}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{III.157})$$

der Coulombanteil und durch

$$u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (\text{III.158})$$

der Lennard-Jones-Anteil gegeben ist. Der Index i bezieht sich auf ein Site der gelösten Komponente u , der Index j auf ein Site des Solvens v . In dieser Form sind bei gegebenen Partialladungen die vier Parameter

$$\tau_j \in \{\sigma_{IH}, \sigma_{IO}, \varepsilon_{IH}, \varepsilon_{IO}\} \quad (\text{III.159})$$

anzupassen. Der Index j gibt darin die Bezeichnung des untersuchten Parametersatzes an.

Da bereits bei der Potentialparameteranpassung zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser gezeigt wurde, dass die Nichtanwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot zu den besseren Resultaten führt, wurde auch hier trotz des dadurch erhöhten Rechenzeitaufwandes auf die Mischungsregeln verzichtet.

III.7.3 Anmerkungen zur Berechnung der Solvationsentropie

III.7.3.1 Numerische Berechnung der Solvationsentropie

In Kapitel III.1.3.2 wurde dargelegt, dass die Solvationsentropie numerisch durch Differentiation der Solvationsenergie nach Gibbs nach der Temperatur bei konstantem Druck berechnet werden kann. Hierbei können allerdings erhebliche numerische Probleme auftreten, wie an einem Beispiel dargelegt werden soll:

Für fest definierte Potentialparameter wurde $\Delta\mu^{sol}(T)$ als Funktion der Temperatur bei gegebenem Standarddruck $p = 101325$ Pa im Temperaturbereich $T \in [273.15, 371.15]$ K in Schritten von $\Delta T = 1$ K berechnet. Anschließend wurde der Kurvenverlauf nach der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate* unter Zugrundelegung des Polynoms

$$\Delta\mu^{sol}(T) = aT^2 + bT + c \quad (\text{III.160})$$

gefittet. Sowohl die berechneten Punkte, als auch das daraus berechnete Polynom sind in Abbildung III.47 gegeben.

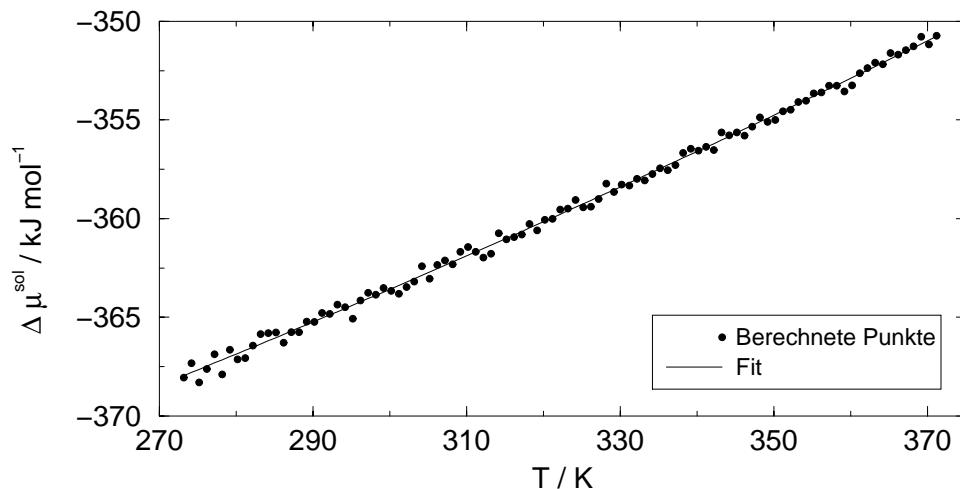


Abbildung III.47: Temperaturabhängigkeit von μ^{sol} bei Standarddruck

Daraus wird deutlich, dass die berechneten Punkte so weit streuen, dass zur Berechnung der Temperaturableitung die Verwendung des Differenzenquotienten nicht ausreichend ist. Um den Wert der Ableitung möglichst genau zu erfassen, muss daher ein Fit über Temperaturstützpunkte, die über einen weiten T-Bereich verteilt sind, erfolgen. Weitere Tests haben gezeigt, dass dazu Stützpunkte aus $T \in [273.15, 371.15]$ K in Schritten von $\Delta T = 10$ K ausreichend sind. In obiger Rechnung gilt für die Differenz $|\mu^{sol,ber} - \mu^{sol,fit}| < 0.73$ kJ mol⁻¹. Diese stellt einen systematischen Verfahrensfehler dar.

III.7.3.2 Fehlerabschätzung der Solvationsentropie

Von wesentlicher Bedeutung für weitere Rechnungen ist eine Abschätzung der höchstmöglichen Abweichung zwischen dem berechneten und dem experimentellen Funktionsverlauf von $\Delta\mu^{sol}(T)$,

um die Solvationsentropie ebenfalls mit einer absoluten Abweichung von $\leq 3\%$ von experimentellen Messdaten berechnen zu können. Dazu wird für das Chlorid-Ion die Temperaturabhängigkeit der molaren Solvationsenergie nach Gibbs bei Standarddruck aus experimentellen Daten nach [99] berechnet. Des Weiteren wird angenommen, dass die berechneten molaren Solvationsenergien nach Gibbs mit einem Fehler $\leq |\Delta\Delta\mu^{sol}|$ von den experimentellen Werten abweichen. Basierend auf der Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit von $\Delta\mu^{sol}(T)$ ist die Solvationsentropie ΔS^{sol} durch

$$\Delta S^{sol} = -\frac{\Delta\mu^{sol}(T_2) - \Delta\mu^{sol}(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (\text{III.161})$$

gegeben. Daraus kann mit Hilfe der Größtfehlerabschätzung der Fehler der vorherzuberechnenden Solvationsentropie $\Delta\Delta S^{sol}$ abgeschätzt werden:

$$\Delta\Delta S^{sol} = \frac{2}{T_2 - T_1} \Delta\Delta\mu^{sol} \quad (\text{III.162})$$

Für $T_1 = 273.15$ K und $T_2 = 371.15$ K ergeben sich für verschiedene $\Delta\Delta\mu^{sol}$ die in Tabelle III.41 aufgeführten Abweichungen der berechneten Größen $\Delta\mu^{sol}$ und ΔS^{sol} von den experimentellen Werten $\Delta\mu^{sol, exp} = -354.9$ kJ mol $^{-1}$ bzw. $\Delta S^{sol, exp} = -60.4$. Für $\Delta\Delta\mu^{sol}$ von 3 % werden in Abbildung III.48 der experimentelle Kurvenverlauf mit möglichen berechneten extremalen Kurvenverläufen verglichen, die sich gerade in ihren Steigungen extrem voneinander unterscheiden.

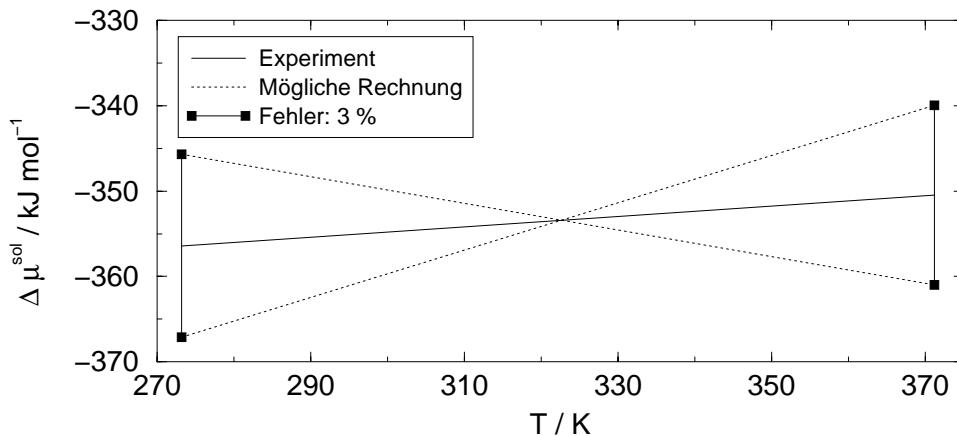


Abbildung III.48: Fehlerabschätzung für die Vorherberechnung von Solvationsentropien für Ionen in unendlicher Verdünnung

Wie aus nachfolgender Tabelle zu entnehmen ist, kann eine Abweichung von etwa 3 % bzw. 1 % zwischen berechneter und experimenteller molarer Solvationsenergie nach Gibbs zu einem Fehler von mehr als 100 % in der berechneten Solvationsentropie führen, so dass letztlich auch das Vorzeichen der Solvationsentropie nicht eindeutig festzulegen ist, wie aus einem Vergleich von $\Delta S^{sol, ber}$ (max) bzw. $\Delta S^{sol, ber}$ (min) ersichtlich ist. Eindeutigkeit im Vorzeichen wird erst bei $\Delta\Delta\mu$ etwa 0.5 % erreicht. Um die Solvationsentropie allerdings mit weniger als 3 % Abweichung vom Experiment berechnen zu können, muss $\Delta\mu^{sol}$ über den Temperaturbereich $T_1 = 273.15$ K bis $T_2 = 371.15$ K weniger als 0.025 % Abweichung von experimentell bestimmten Daten zeigen. Diese Abweichung schließt nicht nur durch die Numerik bedingte Verfahrensfehler,

sondern auch systematische Fehler in der Anpassung der LJ-Parameter σ_{ij} und ε_{ij} mit ein. Am Beispiel des Chlorid-Ions müsste für die Differenz $\mu^{sol,exp} - \mu^{sol,ber} < 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$ erfüllt sein. Vergleicht man diesen Wert mit dem systematischen Verfahrensfehler $|\mu^{sol,ber} - \mu^{sol,fit}| < 0.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ (etwa 0.2 %), der zu Beginn dieses Kapitels angegeben wurde, so wird deutlich, dass dieser weit über dem geforderten Werte für $\Delta\Delta\mu^{sol}$ von 0.025 % liegt.

Aus diesen Fehlerabschätzungen ist die Schlussfolgerung zu ziehen, dass es nicht möglich ist, Potentialparameter zur Berechnung der Solvatationsentropie von Ionen mit einer Abweichung < 3 % vom Experiment anzugeben.

Tabelle III.41: Fehlerabschätzung für die Vorherberechnung von Solvatationsentropien für Ionen in unendlicher Verdünnung

$\Delta\Delta\mu / \%$	3.0	1.0	0.5	0.025
$ \Delta\Delta\mu / \text{kJ mol}^{-1}$	10.65	3.55	1.77	0.09
$\Delta\mu^{sol,ber} / \text{kJ mol}^{-1}$	-365.55	-358.45	-356.67	-354.99
$\Delta\Delta S / \%$	> 100	> 100	60	3
$\Delta S^{sol,ber} (\text{max}) / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	155.9	11.63	-24.28	-58.6
$\Delta S^{sol,ber} (\text{min}) / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-276.7	-132.4	-96.4	-62.21

III.7.4 Anpassung der Potentialparameter an ausgewählte thermodynamische Größen

III.7.4.1 Grundüberlegungen

Pro Ion sind vier Potentialparameter so anzupassen, dass ausgewählte experimentelle Größen möglichst genau berechnet werden können. Es liegt daher ebenso wie bei der Bestimmung von Potentialparametern für Wasser eine Minimisierungsvorschrift basierend auf der *Methode der kleinsten Fehlerquadrate*

$$\sum_i (Y_{i,exp}^{ex} - Y_{i,ber}^{ex})^2 = f(\tau_j^l) \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \quad (\text{III.163})$$

vor. Die experimentell bestimmbarer Exzessgröße ist durch $Y_{i,exp}^{ex}$, die berechnete durch $Y_{i,ber}^{ex}$ gegeben. Um die vier Potentialparameter pro Ion eindeutig anpassen zu können, sind mindestens vier experimentelle Stützpunkte notwendig.

Bei Standardbedingungen ($T = 298.15 \text{ K}$, $p = 101325 \text{ Pa}$) sind experimentell bestimmte thermodynamische Größen von Ionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung tabelliert. So beispielsweise die molare Solvatationsenergie nach Gibbs $\Delta\mu^{sol}$, die Solvatationsentropie ΔS^{sol} , das partielle molare Volumen des Ions V^{sol} , sowie die Wärmekapazität c_p^{sol} . Wie allerdings im vorhergehenden Kapitel III.7.3 dargestellt, bereitet die Berechnung der Solvatationsentropie erhebliche numerische Probleme, was zur Folge hat, dass auch c_p^{sol} nicht mit der notwendigen Genauigkeit berechnet werden kann. Da in der Literatur sowohl für die Solvatationsenergie nach Gibbs als auch für die Solvatationsentropie nur bei Standardbedingungen experimentelle Werte zu finden sind, stehen somit pro Ion nur zwei experimentelle Stützpunkte zur Verfügung.

III.7.4.2 Wahl der Verfahren zur Parameterbestimmung

Das *Gitterscan-Verfahren* wurde bereits bei der Bestimmung der Potentialparameter zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von reinem flüssigen Wasser erfolgreich angewendet. In völlig analoger Weise wird es nach Kapitel III.5.3.2 zur Anpassung der Potentialparameter von Ionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung eingesetzt.

Wie schon in Kapitel III.5.3.2 dargelegt, stellt das *Gitterscan-Verfahren* kein klassisches Minimisierungsverfahren dar, so dass obige Minimierungsvorschrift (Gleichung (III.163)), auch im Hinblick darauf, dass nur zwei statt der geforderten vier experimentellen Stützpunkte vorliegen, modifiziert werden muss. Analog zu Kapitel III.5.3.2 wird die Vorschrift

$$\left| \frac{\Delta\mu_{exp}^{sol} - \Delta\mu_{ber}^{sol}}{\Delta\mu_{exp}^{sol}} \right| < \varepsilon_\mu \quad \text{für alle Ionen} \quad (\text{III.164})$$

$$\left| \frac{V_{exp}^{sol} - V_{ber}^{sol}}{V_{exp}^{sol}} \right| < \varepsilon_V \quad \text{für alle Ionen} \quad (\text{III.165})$$

definiert.

III.7.4.3 Experimentell gegebene Stützpunkte

In Tabelle III.42 sind experimentell bestimmte absolute Solvatationsgrößen für Einzelionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standardbedingungen nach Marcus [99] angegeben.

Tabelle III.42: Experimentell nach [99] bestimmte Solvatationsgrößen für Einzelionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei der Temperatur bei einem Druck von $p = 101325 \text{ Pa}$

Ion	$\Delta G_u^{sol,\diamond} / \text{kJ mol}^{-1} *$	$\Delta S_u^{sol,\diamond} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} *$	$V_u^\diamond / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} *$
H^+	-1063.9	-110.4	-6.4
Li^+	-488.9	-121.4	-7.3
Na^+	-382.9	-90.4	-7.6
K^+	-311.9	-53.4	2.6
Rb^+	-288.9	-44.4	7.7
Cs^+	-265.9	-38.4	14.9
F^-	-479.9	-123.4	5.2
Cl^-	-354.9	-60.4	24.2
Br^-	-328.9	-43.4	30.8
I^-	-290.9	-20.4	42.6

* Als Bezugszustand dienen das ideale Gas mit der Konzentration 1 mol dm^{-3} bzw. in der kondensierten Phase die unendliche Verdünnung im Konzentrationsmaß mol dm^{-3}

III.7.4.4 Iterationsalgorithmus und Iterationsparameter

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem in Kapitel III.3.5 entwickelten β -Variationsverfahren durchgeführt. Die Iterationsparameter wurden wie folgt gewählt:

$$\alpha = 1.08, \beta_0 = 0.5, c_{max} = 3, s_{extra} = 3, \varepsilon_{exzess} = 5 \cdot 10^{-5}, N = 512, \Delta r = 0.05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

III.7.5 Ergebnis der Parameteranpassung

In den Tabellen III.43 und III.44 finden sich die Spezifikationen der Suchgitter für das *Gitterscan-Verfahren* für einwertige, einatomige Kationen und Anionen.

Die Lage der untersuchten Gitter wurde auf Basis der Potentialparameterangaben nach [147] abgeschätzt.

Tabelle III.43: Definition des Suchgitters für einatomige, einfach positiv geladene Kationen

Parameter	Untergrenze	Obergrenze	Schrittweite	Punkte
σ_{IH}	1.5 Å	3.0 Å	0.1 Å	16
σ_{IO}	2.0 Å	3.5 Å	0.1 Å	16
ε_{IH}	100 J mol ⁻¹	1500 J mol ⁻¹	200 J mol ⁻¹	8
ε_{IO}	100 J mol ⁻¹	1500 J mol ⁻¹	200 J mol ⁻¹	8

Tabelle III.44: Definition des Suchgitters für einatomige, einfach negativ geladene Anionen

Parameter	Untergrenze	Obergrenze	Schrittweite	Punkte
σ_{IH}	1.5 Å	3.0 Å	0.1 Å	16
σ_{IO}	3.0 Å	4.5 Å	0.1 Å	16
ε_{IH}	100 J/mol	1500 J/mol	200 J/mol	8
ε_{IO}	100 J/mol	1500 J/mol	200 J/mol	8

Zur Bestimmung der einwertigen Kationen- bzw. Anionenparameter wurden daher jeweils 16384 Parametersätze untersucht.

Für die Berechnung der primären Führungsgrößen $\Delta G_u^{sol,\diamond}$ und V_u^\diamond wurden insgesamt 6 Tage Rechenzeit auf Rechner Nr. 3 (Anhang F) benötigt. Für die Berechnung der Entropie basierend auf 11 Temperaturstützpunkten wurde eine weitere Rechenzeit von etwa 60 Tagen ebenfalls auf Rechner Nr. 3 (Anhang F) in Anspruch genommen.

Anpassung an Einzelionengrößen Experimentell sind thermodynamische Einzelionengrößen ohne Definition eines Bezugszustandes nicht zugänglich, sondern nur Ionenpaargrößen.

In Tabellenwerken findet man aber in der Regel nicht die Ionenpaargrößen, sondern die Einzelionengrößen aufgelistet. So werden häufig die *konventionellen* Solvatationsgrößen $\Delta\mu_u^{sol,conv}$, $\Delta S_u^{sol,conv}$ und $V_u^{sol,conv}$ angegeben. Hierbei ist der Bezugszustand so definiert, dass alle drei Größen für das H⁺ - Ion Null gesetzt werden. Dieser Bezug ist dabei völlig willkürlich gewählt. Marcus gibt in [99] für die drei oben genannten Solvatationsgrößen absolute Werte an, die aus experimentellen Messung unter Verwendung weiterer Annahmen ermittelt wurden.

Aus den Resultaten des *Gitterscan-Verfahrens* wurden nun diejenigen Potentialparameter ermittelt, für die die Lösung der SSOZ-Gleichung die oben genannten absoluten Einzelionensolvatationsgrößen liefert. Es wurden dabei nur diejenigen Potentialparameter berücksichtigt, für die

$$\left| \frac{\Delta\mu_{exp}^{sol} - \Delta\mu_{ber}^{sol}}{\Delta\mu_{exp}^{sol}} \right| < \varepsilon_\mu \quad (\text{III.166})$$

und

$$\left| \frac{V_{exp}^{sol} - V_{ber}^{sol}}{V_{exp}^{sol}} \right| < \varepsilon_V \quad (\text{III.167})$$

mit $\varepsilon_\mu = 0.03$ und $\varepsilon_V = 0.03$ erfüllt ist. Aufgrund der in Kapitel III.7.3 dargestellten Problematik bei der Berechnung der Solvatationsentropie wurde diese nicht als Führungsgröße bei der Potentialparameterbestimmung verwendet. Die so ermittelten Potentialparameter mit den zugehörigen berechneten Solvatationsgrößen finden sich in den folgenden Tabellen. In den Tabellen III.45 und III.46 ist für jedes untersuchte Ion derjenige Parametersatz aufgelistet, der zu den besten thermodynamischen Resultaten führt.

Tabelle III.45: Auf absolute Einzelionengrößen nach [99] angepasste Potentialparameter τ_{EI} für Alkalikationen

Ion	σ_{IH} / Å	σ_{IO} / Å	ε_{IH} / J mol ⁻¹	ε_{IO} / J mol ⁻¹
Na ⁺	2.2	2.9	500.0	100.0
K ⁺	2.5	2.9	700.0	700.0
Rb ⁺	2.1	2.9	1100.0	1100.0
Cs ⁺	2.2	3.1	1100.0	1500.0

Für das Li⁺-Ion konnte im untersuchten Parameterbereich kein Satz gefunden werden, mit dem die experimentell zugrundeliegenden Führungsgrößen $\Delta\mu^{sol}$ bzw. V^{sol} mit genügender Genauigkeit berechnet werden können. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, sind in Graphik III.49 die berechneten partiellen molaren Volumina gegen die berechneten molaren Solvatationsenergien nach Gibbs für alle untersuchten Kationenparametersätze aufgetragen. Zusätzlich sind noch die Absolutwerte nach Marcus [99] der Alkalikationen angegeben. Hieraus ist ersichtlich, dass der experimentell für Li⁺ bestimmte Punkt weit ausserhalb des berechneten Wertebereichs $(\Delta\mu^{sol}, V^{sol})$ liegt. Eine mögliche Ursache hierfür ist zunächst in dem eingeschränkt untersuchten Parameterbereich zu suchen. Für eine genauere Abklärung müssten dazu weitere Berechnungen unter Zugrundelegen eines größeren Suchbereichs für die Potentialparameter durchgeführt werden, was natürlich einen enormen Rechenzeitaufwand mit sich bringt. Weiterhin muss in Betracht gezogen werden, dass der in dieser Arbeit verwendete Potentialansatz zur korrekten Beschreibung von Ionen in wässriger Lösung nur unzureichend geeignet ist. Daher sind in diesem Zusammenhang weitergehende Untersuchungen mit modifizierten Potentialansätzen durchzuführen. Bezogen auf die angegebenen absoluten experimentellen Daten ist zu beachten, dass diese je nach zugrundeliegender Messmethode und mit den damit verbundenen Annahmen fehlerbehaftet sind.

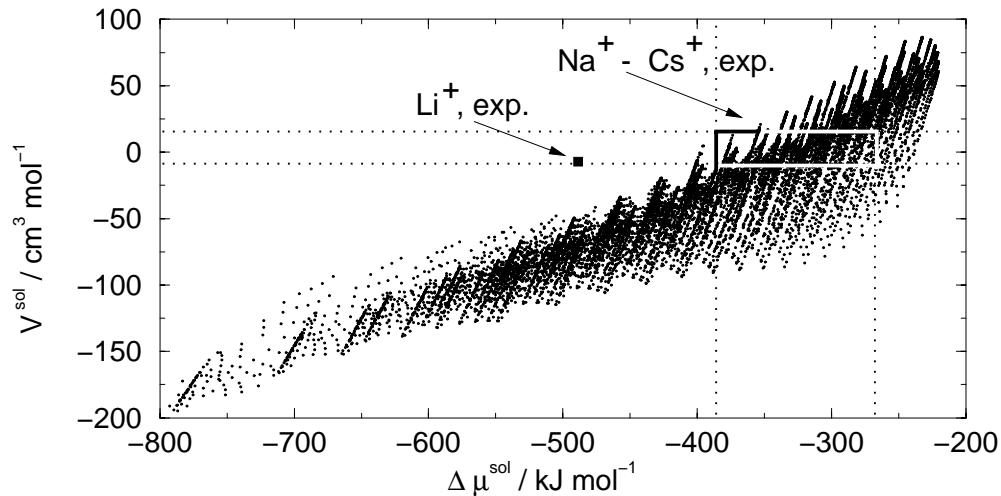


Abbildung III.49: Auftragung der berechneten partiellen molaren Volumina gegen die berechnete molare Solvationsenergie nach Gibbs für die getesteten Kationenparametersätze unter Angabe experimenteller Daten nach Marcus [99]

Tabelle III.46: Auf absolute Einzelionengrößen nach [99] angepasste Potentialparameter τ_{EI} für Halogenidanionen

Ion	σ_{IH} / Å	σ_{IO} / Å	ε_{IH} / J mol $^{-1}$	ε_{IO} / J mol $^{-1}$
F $^-$	1.9	3.5	1300.0	1300.0
Cl $^-$	2.8	3.8	100.0	1500.0
Br $^-$	2.6	4.0	700.0	100.0
I $^-$	2.8	4.3	1100.0	100.0

Die in den Tabellen III.45 und III.46 angegebenen Parameter der intermolekularen WW zeigen in den Reihen $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ bzw. $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$ nicht in allen Fällen einen eindeutig steigenden oder fallenden Funktionsverlauf, so dass dieser nicht eindeutig und zuverlässig interpretiert werden kann. Dabei ist natürlich zu beachten, dass mit $\Delta\sigma_{Ij} = 0.1$ Å und $\Delta\varepsilon_{Ij} = 200$ J mol $^{-1}$ relativ große Gitterschrittweiten gewählt wurden, so dass gerade bei der Parameteranpassung an Einzelionengrößen Parametersätze, die unter Umständen zu einem kontinuierlichen Funktionsverlauf geführt hätten, nicht erfasst werden konnten. Andererseits führt eine Halbierung der Schrittweiten zu einer starken Erhöhung der Rechenzeit von etwa 6 Tagen auf etwa 75 Tage, wenn nur die Führungsgrößen $\Delta\mu^{\text{sol}}$ und V^{sol} berechnet werden.

Anpassung an Ionenpaargrößen Im folgenden Teil wurden aus den Resultaten des *Gitterscan-Verfahrens* diejenigen Potentialparameter für Kation und Anion eines Ionenpaars ermittelt, so dass ohne Berücksichtigung der absoluten Einzelionengrößen nach [99] die experimentell bestimmten Ionenpaargrößen $\Delta\mu^{\text{sol}}$ und V^{sol} innerhalb bestimmter Fehlerschranken berechnet

werden können. Hierbei wurden nur diejenigen Potentialparameter berücksichtigt, für die

$$\left| \frac{\Delta\mu_{exp}^{sol} - \Delta\mu_{ber}^{sol}}{\Delta\mu_{exp}^{sol}} \right| < \varepsilon_\mu \quad \text{für alle Ionenpaare} \quad (\text{III.168})$$

und

$$\left| \frac{V_{exp}^{sol} - V_{ber}^{sol}}{V_{exp}^{sol}} \right| < \varepsilon_V \quad \text{für alle Ionenpaare} \quad (\text{III.169})$$

mit $\varepsilon_\mu = 0.01$ und $\varepsilon_V = 0.03$ erfüllt ist. Aus oben genannten Gründen wurde auch hier wiederum auf die Verwendung der Solvationsentropie als Führungsgröße verzichtet.

Genannte Kriterien wurden von zwei Parametersätzen τ_1 bzw. τ_2 erfüllt. Diese sind in den Tabellen III.47 und III.48 aufgeführt.

Tabelle III.47: Parametersatz τ_1 zur Berechnung von Eigenschaften wässriger, unendlich verdünnter Alkalihalogenidlösungen

Ion	σ_{IH} / Å	σ_{IO} / Å	ε_{IH} / J mol ⁻¹	ε_{IO} / J mol ⁻¹
Li ⁺	1.6	2.6	100.0	100.0
Na ⁺	2.8	3.1	1300.0	100.0
K ⁺	2.4	3.0	1500.0	1500.0
Rb ⁺	2.7	3.2	1300.0	1300.0
Cs ⁺	2.9	3.4	1100.0	1500.0
F ⁻	1.9	3.5	500.0	500.0
Cl ⁻	2.4	3.7	300.0	500.0
Br ⁻	2.3	4.0	1300.0	1100.0
I ⁻	2.6	4.0	700.0	500.0

Tabelle III.48: Parametersatz τ_2 zur Berechnung von Eigenschaften wässriger, unendlich verdünnter Alkalihalogenidlösungen

Ion	σ_{IH} / Å	σ_{IO} / Å	ε_{IH} / J mol ⁻¹	ε_{IO} / J mol ⁻¹
Li ⁺	2.9	2.1	1100.0	700.0
Na ⁺	2.7	2.7	1300.0	300.0
K ⁺	2.7	2.9	1300.0	900.0
Rb ⁺	2.9	3.1	1300.0	900.0
Cs ⁺	2.8	3.2	1300.0	1300.0
F ⁻	2.2	3.6	100.0	700.0
Cl ⁻	2.3	4.1	1500.0	1100.0
Br ⁻	2.5	4.1	900.0	900.0
I ⁻	2.8	4.2	700.0	500.0

Wie aus obigen Tabellen ersichtlich ist, zeigen die Potentialparameter für die Gruppe der Alkaliionen bzw. Halogenidionen keinen eindeutig fallenden oder steigenden Kurvenverlauf in den Reihen $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ bzw. $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$, so dass auch hier aus dem bereits bei der Anpassung an Einzelionengrößen genanntem Grund keine gesicherte Interpretation möglich ist.

III.7.6 Untersuchung ausgewählter Parametersätze bezüglich thermodynamischer und struktureller Eigenschaften

III.7.6.1 Thermodynamische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden für die im vorherigen Kapitel angegebenen Potentialparametersätze τ_{EI} , τ_1 und τ_2 thermodynamische Eigenschaften berechnet und mit experimentellen Daten verglichen.

In den Tabellen III.49, III.50 und III.51 sind die berechneten Einzelionengrößen angegeben. Da der Potentialparametersatz τ_{EI} durch Anpassung an die experimentellen Größen $\Delta\mu^{sol}$ und V^{sol} gewonnen wurde, werden diese durch die entsprechenden berechneten Werte gut wiedergegeben. Allerdings liegt die berechnete Solvationsentropie ΔS^{sol} für alle untersuchten Ionen stark unter den experimentellen Werten. Die Ursache für die starke Abweichung zwischen Rechnung und Experiment wurde in Kapitel III.7.3 dargelegt. Allerdings zeigen die berechneten Solvationsentropien in den Reihen $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ bzw. $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$ analog zu den experimentellen eine Zunahme, so dass hier zumindest der Gang richtig berechnet wird.

Tabelle III.49: Nach Parametersatz τ_{EI} berechneten Solvationsgrößen für Alkali- und Halogenidionen

Ion	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol^{-1}	V^{sol} / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	ΔS^{sol} / $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Na^+	-380.7	-7.6	-195.2
K^+	-309.5	2.6	-162.9
Rb^+	-296.1	7.6	-155.1
Cs^+	-273.3	15.0	-144.1
F^-	-473.3	5.3	-262.6
Cl^-	-355.1	24.6	-175.6
Br^-	-328.7	30.9	-163.5
I^-	-289.9	42.0	-139.7

Die Einzelionengrößen, die mit den durch Anpassung an Ionenpaargrößen gewonnenen Parametersätzen τ_1 bzw. τ_2 berechnet wurden, unterscheiden sich signifikant von den experimentell bestimmten Absolutwerten. Wesentliche Unterschiede sind vor allem für die partiellen molaren Volumina in der kondensierten Phase zu beobachten. So liegen für die Kationen die nach τ_1 bzw. τ_2 berechneten Werte weit unter den experimentell bestimmten Absolutwerten. Ein gegensätzlicher Effekt ist bei den Anionen zu beobachten. Hier liegen die berechneten Werte weit über den experimentellen partiellen molaren Volumina der Einzelionengrößen. Diese Unterschiede in den Einzelionengrößen sind zum einen durch die Definition des Bezuges bei der experimentellen Bestimmung der Einzelionengrößen bedingt. Zum anderen wurden bei der Gewinnung der Sätze τ_1

bzw. τ_2 nur die Ionenpaargrößen berücksichtigt, so dass sich notwendigerweise Unterschiede in den Einzelionengrößen ergeben.

Tabelle III.50: Nach Parametersatz τ_1 berechnete Solvatationsgrößen für Alkali- und Halogenidionen

Ion	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol $^{-1}$	V^{sol} / cm 3 mol $^{-1}$	ΔS^{sol} / J mol $^{-1}$ K $^{-1}$
Li $^+$	-457.1	-34.0	-238.5
Na $^+$	-355.2	-34.4	-209.5
K $^+$	-286.2	-24.2	-169.7
Rb $^+$	-265.3	-18.8	-161.2
Cs $^+$	-242.3	-11.9	-153.4
F $^-$	-505.1	31.9	-273.1
Cl $^-$	-381.9	50.7	-183.0
Br $^-$	-356.5	57.4	-166.0
I $^-$	-317.2	69.9	-136.2

Tabelle III.51: Nach Parametersatz τ_2 berechnete Solvatationsgrößen für Alkali- und Halogenidionen

Ion	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol $^{-1}$	V^{sol} / cm 3 mol $^{-1}$	ΔS^{sol} / J mol $^{-1}$ K $^{-1}$
Li $^+$	-499.2	-52.2	-305.5
Na $^+$	-389.8	-52.5	-234.3
K $^+$	-317.6	-42.2	-192.7
Rb $^+$	-290.7	-37.5	-184.0
Cs $^+$	-269.1	-29.8	-169.1
F $^-$	-476.5	50.1	-239.7
Cl $^-$	-349.7	68.9	-158.5
Br $^-$	-324.6	76.2	-138.8
I $^-$	-285.0	88.4	-112.7

Die nach Parametersatz τ_{EI} berechneten thermodynamischen Ionenpaargrößen $\Delta\mu^{sol}$, V^{sol} und ΔS^{sol} sind in Tabelle III.52 angegeben und werden mit den entsprechenden experimentellen Werten verglichen. Die Übereinstimmung der molaren Solvatationsenergie nach Gibbs und des partiellen molaren Volumens entspricht der Anpassungsgenauigkeit von $\varepsilon_\mu = 0.03$ und $\varepsilon_V = 0.03$ in den Einzelionengrößen. Starke Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment sind hingegen für die Solvatationsentropie zu beobachten. Hier liegen die berechneten Werte unter den experimentell bestimmten. Die Ursache für diese Abweichungen wurde in Kapitel III.7.3 dargelegt. Dennoch wird zumindest die experimentell bestimmte Abnahme der Solvatationsentropie in den Reihen Na $^+$ -Anion \rightarrow Cs $^+$ -Anion bzw. Kation-F $^-$ \rightarrow Kation-I $^-$ von der Rechnung richtig erfasst.

Tabelle III.52: Vergleich der nach dem Potentialparametersatz τ_{EI} berechneten thermodynamischen Ionenpaargrößen mit experimentellen Daten

		NaF	KF	RbF	CsF
τ_{EI}	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-854.0	-782.8	-769.4	-746.6
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	-2.3	7.9	12.9	20.3
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-457.8	-425.5	-417.7	-406.7
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-862.8	-791.8	-768.8	-745.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	-2.4	7.8	12.9	20.1
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-213.8	-176.8	-167.8	-161.8
		NaCl	KCl	RbCl	CsCl
τ_{EI}	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-735.8	-644.6	-651.2	-628.4
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	17.0	27.2	32.2	39.6
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-370.8	-338.5	330.7	-319.7
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-737.8	-666.8	-643.8	-620.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	16.6	26.8	31.9	39.1
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-150.4	-113.8	-104.8	-98.8
		NaBr	KBr	RbBr	CsBr
τ_{EI}	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-709.4	-638.2	-624.8	-602.0
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	23.3	33.5	38.5	45.9
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-358.7	-326.4	-318.6	-307.6
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-711.8	-640.8	-617.8	-594.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	23.2	33.4	38.5	45.7
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-133.8	-96.8	-87.8	-81.8
		NaI	KI	RbI	CsI
τ_{EI}	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-670.6	-599.4	-586.0	563.2
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	34.4	44.6	49.6	57.0
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-334.9	-302.6	-294.8	-283.8
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-673.8	-602.8	-579.8	-556.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	35.0	45.2	50.3	57.5
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-110.8	-73.8	-64.8	-58.8

In Tabelle III.53 sind die nach Potentialparametersatz τ_1 bzw. τ_2 berechneten Solvatationsgrößen $\Delta\mu^{sol}$, V^{sol} und ΔS^{sol} den experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt. Da sowohl $\Delta\mu^{sol}$ als auch V^{sol} als Führungsgrößen bei der Anpassung der Potentialparameter an experimentelle Werte verwendet wurden, ist die Übereinstimmung dieser Größen mit den experimentellen Daten sehr gut. Ein Vergleich der Solvatationsentropien zeigt, dass die berechneten Werte, die für beide Parametersätze τ_1 und τ_2 ähnlich sind, um einen Faktor zwischen 2 und 5 von den experimentellen Werten abweichen. Legt man die in Kapitel III.7.3 aufgeführten Fehlerabschätzungen zugrunde, so ergibt sich beispielsweise für die molare Solvatationsenergie nach Gibbs von KBr bei 373.15 K nach Satz τ_2 eine Abweichung von nur etwa 2.5 % vom experimentellen Wert. Gerade unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in die Parameteranpassung nur experimentelle Daten bei 298.15 K miteinbezogen wurden, ist dies ein sehr gutes Ergebnis. Obwohl ein direkter Vergleich der berechneten Solvatationsentropien mit den experimentellen Daten starke Abweichungen für die einzelnen Ionenpaare zeigt, so führt ein Vergleich relativer, auf LiF bezogener Solvatationsentropien mit den entsprechenden experimentellen Daten zu wesentlich besseren Ergebnissen.

Tabelle III.53: Vergleich der nach den Potentialparametersätzen τ_1 und τ_2 berechneten thermodynamischen Ionenpaargrößen mit experimentellen Daten

		LiF	NaF	KF	RbF	CsF
τ_1	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-962.2	-860.3	-791.3	-770.4	-747.4
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	-2.1	-2.5	7.7	13.1	20.0
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-511.6	-482.6	-442.8	-434.3	-426.5
τ_2	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-975.7	-866.3	-794.1	-767.2	-745.6
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	-2.1	-2.4	7.9	12.6	20.3
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-545.2	-474.0	-432.4	-423.7	-408.8
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-968.8	-862.8	-791.8	-768.8	-745.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	-2.1	-2.4	7.8	12.9	20.1
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-244.8	-213.8	-176.8	-167.8	-161.8
		LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
τ_1	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-839.0	-737.1	-668.1	-647.2	-624.2
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	16.7	16.3	26.5	31.9	38.8
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-421.5	-392.5	-352.7	-344.2	-336.4
τ_2	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-848.9	-739.5	-667.3	-640.4	-618.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	16.7	16.4	26.7	31.4	39.1
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-464.0	-392.8	-351.2	-342.5	-327.6
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-843.8	-737.8	-666.8	-643.8	-620.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	16.9	16.6	26.8	31.9	39.1
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-181.4	-150.4	-113.8	-104.8	-98.8
		LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
τ_1	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-813.6	-711.7	-642.7	-621.8	-598.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	23.4	23.0	33.2	38.6	45.5
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-404.5	-375.5	-335.7	-327.2	-319.4
τ_2	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-832.8	-714.4	-642.2	-615.3	-593.7
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	24.0	23.7	34.0	38.7	46.4
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-444.3	-373.1	-331.5	-322.8	-307.9
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-817.8	-711.8	-640.8	-617.8	-594.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	23.5	23.2	33.4	38.5	45.7
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-164.8	-133.8	-96.8	-87.8	-81.8
		LiI	NaI	KI	RbI	CsI
τ_1	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-774.3	-672.4	-603.4	-582.5	-559.5
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	35.9	35.5	45.7	51.1	58.0
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-374.7	-345.7	-305.9	-297.4	-289.6
τ_2	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-748.2	-674.8	-602.6	-575.7	-554.1
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	36.2	35.9	46.2	50.9	58.6
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-418.2	-347.0	-305.4	-296.7	-281.8
exp.	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol ⁻¹	-779.8	-673.8	-602.8	-579.8	-556.8
	V^{sol} / cm ³ mol ⁻¹	35.3	35.0	45.2	50.3	57.5
	ΔS^{sol} / J mol ⁻¹ K ⁻¹	-141.8	-110.8	-73.8	-64.8	-58.8

III.7.6.2 Strukturelle Eigenschaften

Zur Untersuchung der berechneten strukturellen Eigenschaften unendlich verdünnter Alkali- und Halogenidionen in Wasser sind in den folgenden Graphiken die Ion-Sauerstoff- und Ion-Wasserstoff-Paarverteilungsfunktionen für die drei bestimmten Potentialparametersätze dargestellt. Im weiteren werden für die Kationen insbesondere die Funktionen $g_{IO}(r)$ und für die Anionen die Funktionen $g_{IH}(r)$ eingehender diskutiert.

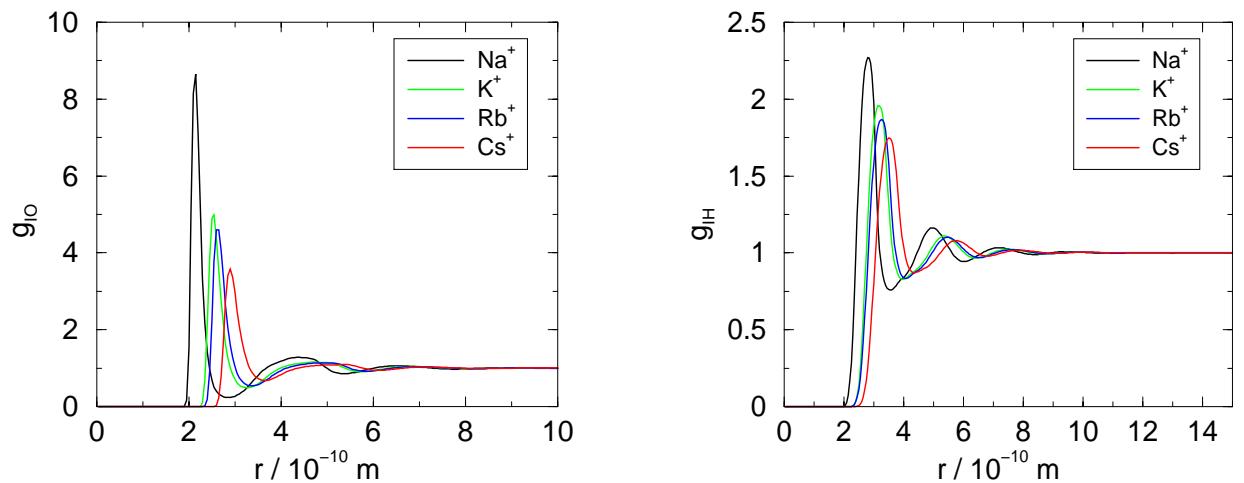


Abbildung III.50: Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Alkalikationen unter Verwendung der Potentialparameter τ_{EI} nach Tabelle III.45

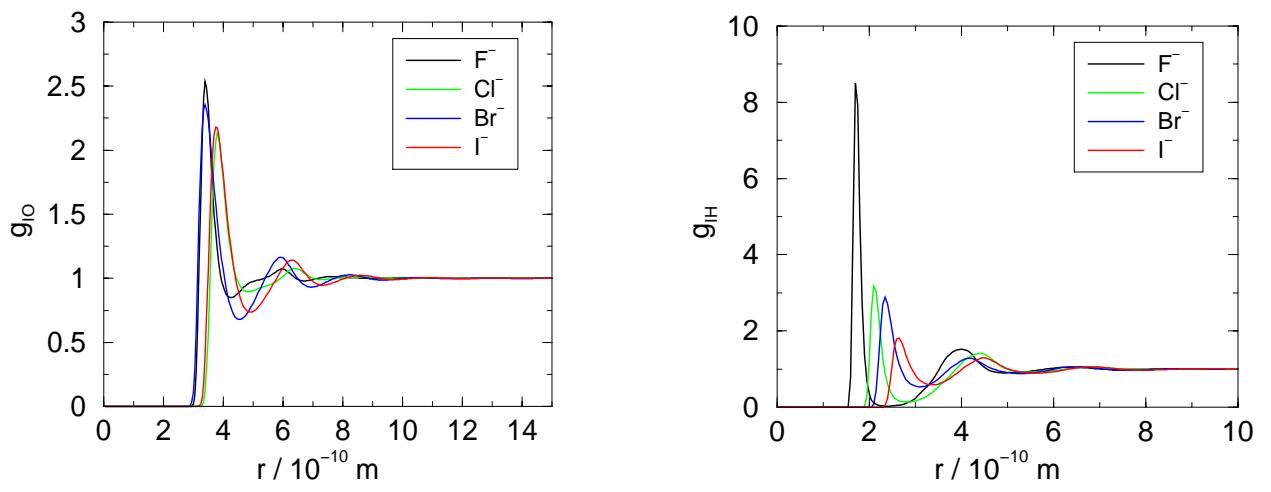


Abbildung III.51: Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Halogenidanionen unter Verwendung der Potentialparameter τ_{EI} nach Tabelle III.46

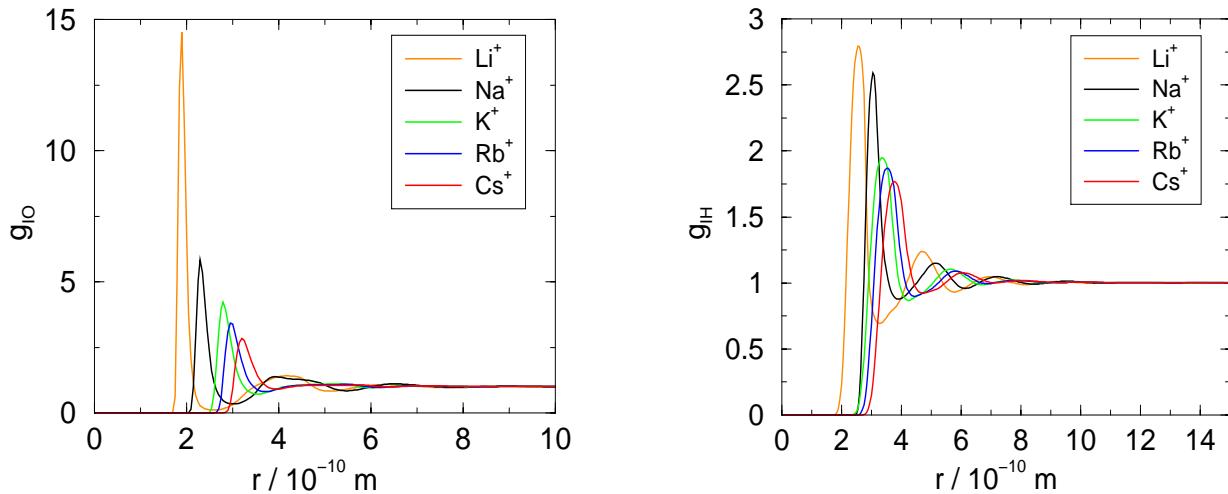


Abbildung III.52: Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Alkalikationen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_1 nach Tabelle III.47

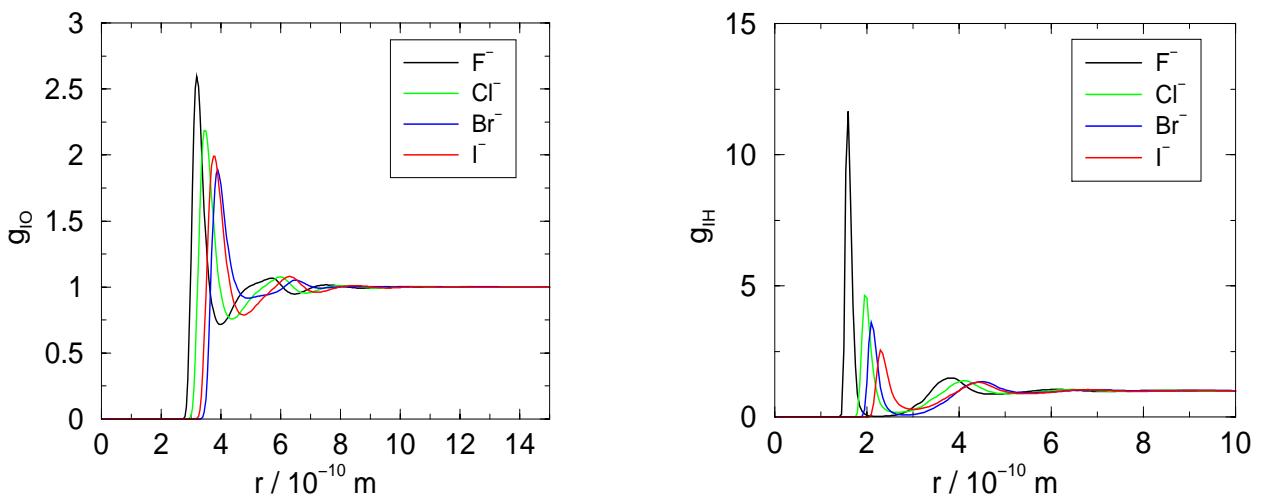


Abbildung III.53: Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Halogenidanionen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_1 nach Tabelle III.47

Ein Vergleich der Kation-Sauerstoff-Paarverteilungsfunktionen, resultierend aus den drei bestimmten Parametersätzen τ_{EI} , τ_1 und τ_2 für die Reihe $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ führt zu folgenden Ergebnissen: Die Lage des 1. Maximums wird, wie auch in Tabelle III.54 aufgeführt, unter gleichzeitiger Abnahme der Peakhöhe zunehmend nach rechts verschoben. Weiterhin nimmt die Peakbreite deutlich zu. Zusätzlich ist auch eine Verschiebung des 1. Minimums nach rechts mit abnehmender Tiefe zu beobachten.

Aus diesen Fakten kann der Schluss gezogen werden, dass die erste Hydratationssphäre für Li^+ klar definiert ist und in der Reihe $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ zunehmend unschärfer wird. In diesen wesentlichen Punkten unterscheiden sich die Ergebnisse der drei Parametersätze nicht voneinander. Allerdings

sind bei einem Vergleich der entsprechenden Paarverteilungsfunktionen Unterschiede in den Peakhöhen und Peaklagen zu beobachten, wobei die Paarverteilungsfunktionen aus den Sätzen τ_1 und τ_2 nahezu identisch sind und sich zu denen aus Satz τ_{EI} in geringem Maße unterscheiden.

Eine Analyse der Anion-Wasserstoff-Paarverteilungsfunktionen der drei Parametersätze für die Reihe $F^- \rightarrow I^-$ zeigt, dass die Peakhöhe des 1. Maximums abnimmt und nach rechts verschoben wird. Dabei ist gerade zwischen dem Fluorid-Ion und dem Chlorid-Ion ein extremer Abfall der Peakhöhe zu beobachten. Auch ist der Fluorid-Peak im Gegensatz zu den übrigen Halogenid-Peaks schmal und scharf ausgeprägt. In der Reihe $F^- \rightarrow I^-$ nimmt die Breite des 1. Minimums ab und es wird zunehmend nach rechts oben hin verschoben.

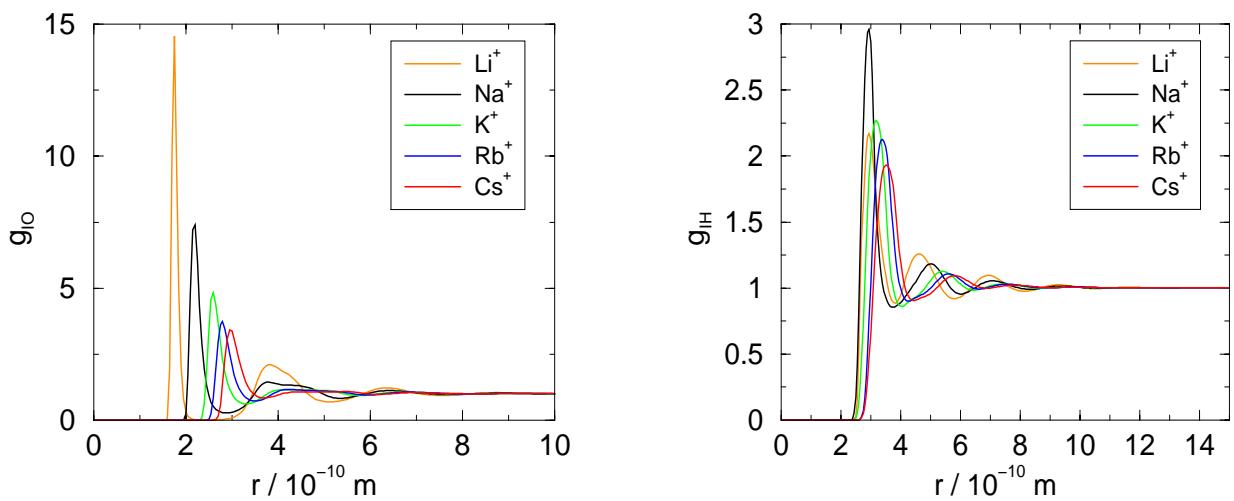


Abbildung III.54: Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Alkalikationen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_2 nach Tabelle III.48

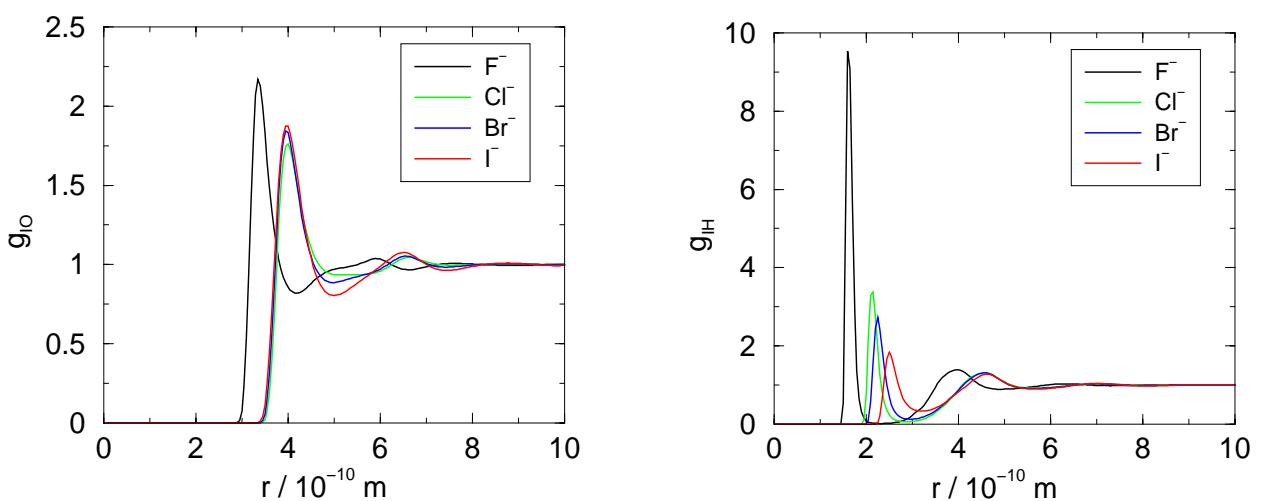


Abbildung III.55: Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Halogenidanionen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_2 nach Tabelle III.48

Die aus Satz τ_2 berechneten Paarverteilungsfunktionen Kation-H bzw. Anion-O zeigen im Vergleich zu den nach Satz τ_1 berechneten Paarverteilungsfunktionen einige Abweichungen. So ist der 1. Peak der Li^+ -H-Paarverteilungsfunktion im Vergleich zum 1. Peak der Na^+ -H-Paarverteilungsfunktion niedriger und etwas nach rechts verschoben. Bei näherer Analyse der Tabellen III.47 bzw. III.48 zeigt sich, dass diese Rechtsverschiebung des Li^+ -H-Peaks wohl darauf zurückzuführen ist, dass $\sigma_{\text{Li}^+ \text{H}}$ mit 2.9 Å über $\sigma_{\text{Na}^+ \text{H}}$ mit nur 2.7 Å liegt. Die wesentlich tiefere Lage des 1. Peaks der Li^+ -H-Paarverteilungsfunktion kommt wohl durch ε_{IH} zustande, da $\varepsilon_{\text{Li}^+ \text{H}}$ mit 1100 J mol^{-1} unter $\varepsilon_{\text{Na}^+ \text{H}}$ mit 1300 J mol^{-1} liegt. Weiterhin liegen die ersten Peaks der Cl^- -O-, Br^- -O- und I^- -O-Paarverteilungsfunktionen im Gegensatz zu den nach Satz τ_1 berechneten nahezu übereinander. Aus den zugrundeliegenden Potentialparametern kann aber nicht auf dieses Verhalten zurückgeschlossen werden.

In Tabelle III.54 sind experimentell bestimmte und berechnete Ion-Sauerstoff-Abstände einander gegenübergestellt. Die berechneten Werte sind dabei durch die Lage des 1. Maximums der g_{IO} -Paarverteilungsfunktion bestimmt. Wie aus einem Vergleich der Daten ersichtlich ist, stimmen für die Kationen, mit Ausnahmen des Li^+ -Ions die nach Satz τ_1 berechneten Ion-Sauerstoff-Abstände am besten mit den experimentellen Daten überein. Die Sätze τ_{EI} und τ_2 unterschätzen die experimentellen Werte. Bei den Halogenidanionen hingegen wird für das Br^- - und I^- -Ion durch Satz τ_{EI} gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Ansonsten liegen die berechneten Abstände geringfügig über den experimentell ermittelten. Außerdem sei darauf verwiesen, dass nach [107] die experimentellen Werte nicht nur von der zugrunde liegenden Messmethode, sondern auch vom verwendeten Salz und der Konzentration der vermessenen Salz-Lösung abhängig sind. Die Rechnungen hingegen beziehen sich auf Einzelionen in unendlich verdünnter Lösung.

Tabelle III.54: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Ion-Sauerstoff-Abstände / Å

Ion	τ_{EI}	τ_1	τ_2	exp. nach [107]
Li^+	-	1.93	1.80	1.95 - 2.25
Na^+	2.17	2.34	2.23	2.38 - 2.4
K^+	2.52	2.80	2.61	2.8 - 2.9
Rb^+	2.64	3.04	2.85	-
Cs^+	2.75	3.16	2.94	3.02 - 3.22
F^-	3.40	3.22	3.41	-
Cl^-	3.81	3.53	4.07	3.1 - 3.35
Br^-	3.40	3.84	3.96	3.14 - 3.43
I^-	3.69	3.80	3.96	3.64 - 3.76

Weiterhin wurden Berechnungen der Hydratationszahlen h nach

$$h = 4 \pi \rho \int_0^{r_{min}} g_{IO}(r) r^2 dr \quad (\text{III.170})$$

durchgeführt. Sie basieren in dieser Arbeit ausschließlich auf der Ion-Sauerstoff-Paarverteilungsfunktion. In Gleichung (III.170) beschreibt ρ die Teilchenzahldichte des reinen Lösungsmittels. Die Integrationsobergrenze r_{min} ist durch die Lage des 1. Minimums von $g_{IO}(r)$ gegeben.

Ein Vergleich berechneter Hydratationszahlen mit experimentellen Werten [107] zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung, wie Tabelle III.55 zu entnehmen ist. Allerdings ist auch hier der Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Hydratationszahlen nur bedingt möglich. Die Berechnungen beziehen sich auf Einzelionen in unendlicher Verdünnung. Im Gegensatz dazu werden die Messungen der Hydratationszahlen von Ionen unter Anwesenheit eines Gegenions und in endlicher Konzentration durchgeführt. Wie eindeutig aus den Angaben in [107] hervorgeht, sind die experimentell bestimmten Hydratationszahlen nicht nur von der Elektrolytkonzentration, sondern auch signifikant von der Elektrolytzusammensetzung abhängig.

Tabelle III.55: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Hydratationszahlen

Ion	τ_{EI}	τ_1	τ_2	exp. nach [107]
Li^+	-	4.8	3.0	4 - 6
Na^+	4.8	4.6	4.6	4 - 6
K^+	5.7	7.0	6.0	2 - 5
Rb^+	6.0	7.4	6.4	-
Cs^+	6.3	8.2	7.4	2 - 6
F^-	9.5	7.6	8.1	-
Cl^-	13.2	9.7	14.7	5 - 11
Br^-	11.9	12.9	13.3	6 - 10
I^-	14.1	12.1	13.5	4 - 10

III.7.6.3 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die Anpassung von Potentialparametern der intermolekularen Wechselwirkung von Ionen mit Wasser in unendlicher Verdünnung führte zu drei Parametersätzen, mit denen die molare Solvatationsenergie nach Gibbs und das partielle molare Volumen von Alkalihalogeniden sehr gut berechnet werden können. Aufgrund numerischer Probleme kann, wie dargestellt, die Solvationsentropie nur mit sehr großen Abweichungen im Vergleich zum Experiment berechnet werden. Bezogen auf thermodynamische Größen liefern die Sätze τ_1 und τ_2 ähnlich gute Ergebnisse. Etwas schlechter hingegen werden die untersuchten thermodynamischen Größen von τ_{EI} berechnet. Daraus kann aber nicht unmittelbar gefolgert werden, dass die Anpassung an Ionenpaargrößen prinzipiell zu den besseren Resultaten führt. Vielmehr ist dies durch die großen Gitterschrittweiten beim *Gitterscan-Verfahren* zur Parameteranpassung begründet. Die mit Parametersatz τ_1 berechneten strukturellen Eigenschaften stimmen mit experimentellen Daten am besten überein. Gerade Satz τ_2 zeigt einige Unstimmigkeiten in den Paarverteilungsfunktionen.

Im Hinblick auf die Berechnung sowohl thermodynamischer als auch struktureller Eigenschaften unendlich verdünnter wässriger Alkalihalogenidlösungen führt Potentialparametersatz τ_1 zu den besten Resultaten.

Kapitel IV

Kopplung von Integralgleichungsmethoden mit der Schrödinger-Gleichung

IV.1 Theoretische Grundlagen

Der Nachteil in der Anwendung der reinen Site-Site-Ornstein-Zernike-Theorie zur Berechnung thermodynamischer und struktureller Eigenschaften ist in den Partialladungen einerseits und der intramolekularen Struktur andererseits begründet. Beide Kenngrößen werden als Input-Daten für eine SSOZ-Berechnung benötigt und können während einer laufenden SSOZ-Rechnung nicht modifiziert werden. Da diese Größen in der Regel aus quantenchemischen Berechnungen für die ideale Gasphase gewonnen werden, bedeutet dies natürlich bereits eine wesentliche Näherung, da nicht anzunehmen ist, dass sowohl Geometrie als auch Partialladungsverteilung in der kondensierten Phase mit der idealen Gasphase identisch sind.

Mit dem Ziel, energetische, strukturelle und elektronische Eigenschaften eines Solutes unter Solvenseinfluss quantenchemisch zu berechnen, wurden Methoden der Statistischen Mechanik mit der Quantenmechanik gekoppelt: Durch die Anwendung statistisch-mechanischer Methoden können bei gegebener intramolekularer Struktur und Partialladungsverteilung Eigenschaften der kondensierten Phase berechnet werden. Demgegenüber ermöglicht die Quantenmechanik zum einen die Berechnung der Elektronenstruktur und somit der Partialladungsverteilung, zum anderen die Berechnung stabiler Strukturen von Molekülen in der idealen Gasphase. Im Rahmen der Kopplung der Statistischen Mechanik mit der Quantenmechanik werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften eines gelösten Moleküls oder Molekülkomplexes unter Einfluss des Solvens auf quantenchemischem Niveau berechnet. Um den Lösungsmitteleinfluss, der durch statistisch-mechanische Methoden gegeben ist, mit in die Rechnung einbeziehen zu können, sind die entsprechenden Gleichungen im quantenchemischen Formalismus zu modifizieren.

In der Literatur werden zur Kopplung mit der Quantenmechanik Molekularmechanik-Methoden und Integralgleichungstheorien gleichermaßen benutzt. In dieser Arbeit wird die Kopplung ausschließlich mit dem SSOZ-Formalismus durchgeführt, was oft auch als *RISM-SCF*-Verfahren (Reference Interaction Site Model - Self Consistent Field) bezeichnet wird.

IV.1.1 Konzeptionelle Grundlagen

Das *RISM-SCF*-Verfahren kann sowohl auf Reinstoffe als auch auf unendliche Verdünnung angewendet werden. In Abbildung IV.1 ist der Ablauf dieses Verfahrens schematisch dargestellt.

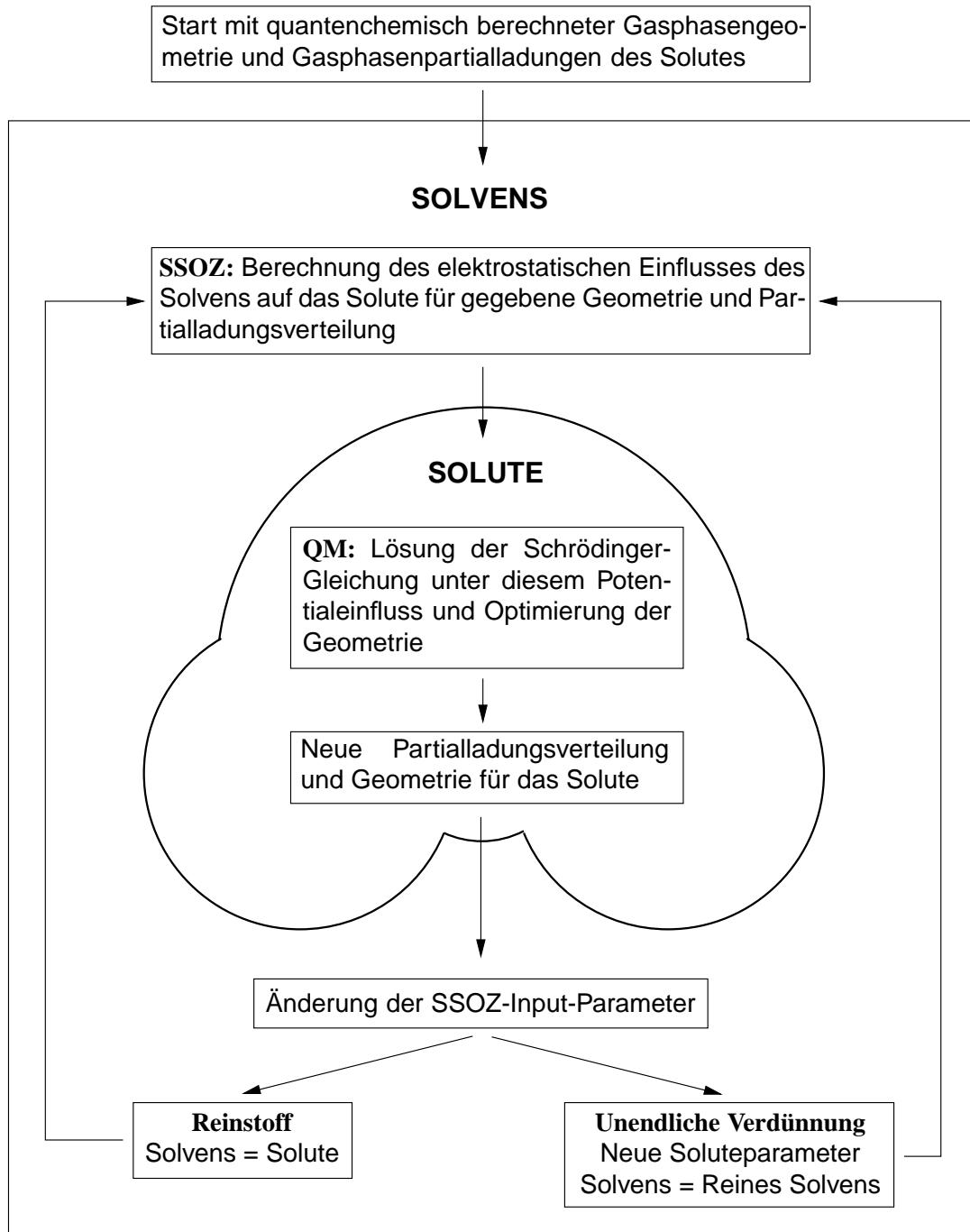


Abbildung IV.1: Kopplung des SSOZ-Formalismus der Statistischen Mechanik mit der Quantenmechanik zur Berechnung von Eigenschaften reiner kondensierter Phasen bzw. unendlicher Verdünnung

Ausgangspunkt bildet hierbei die quantenchemische Berechnung der Geometrie und der Partialladungsverteilung des zu betrachtenden Solutes in der idealen Gasphase. Diese Werte fließen in den SSOZ-Formalismus zur Berechnung des elektrostatischen Potentials, welches das Lösungsmittel auf das Solute ausübt, ein. Anschließend wird die Schrödinger-Gleichung der gelösten Komponente unter Berücksichtigung des LM-Potentials gelöst. Daraus resultieren eine neue Partialladungsverteilung und eine neue intramolekulare Struktur des Solutes. Letzteres allerdings nur dann, wenn

die Solute-Geometrie nicht konstant gehalten wird, sondern eine Geometrieoptimierung zugelassen ist. Werden die Eigenschaften eines Reinstoffes berechnet, sind die Solvensmoleküle mit dem Solute identisch. Somit sind die neue Partialladungsverteilung und Geometrie des Solutes auch für das Solvens gültig und gehen in den nächsten SSOZ-Zyklus ein. Liegt im Gegensatz dazu unendliche Verdünnung vor, ändern sich nur die SSOZ-Input-Parameter des Solutes, nicht aber die des Solvens. Sie werden gleich den Parametern des reinen Solvens gesetzt. Dieser Zyklus "Lösung der SSOZ-Gleichung - Lösung der Schrödinger-Gleichung" wird solange wiederholt, bis die Geometrie des Solutes ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt. Bei Vorliegen eines Reinstoffs sind somit das Solute und die Solvens-Moleküle in ihrer Geometrie und Partialladungsverteilung identisch.

IV.1.2 Modifikation der Schrödinger-Gleichung

Der quantenchemischen Berechnung von Eigenschaften eines Moleküls im potentialfreien Raum liegt die Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}^\circ \Psi^\circ = E^\circ \Psi^\circ \quad (\text{IV.1})$$

mit der Wellenfunktion Ψ° , dem Energieeigenwert E° und dem Hamilton-Operator \mathcal{H}° , der sich aus den Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen bzw. Kerne und den verschiedenen Anteilen der potentiellen Energie nach

$$\mathcal{H}^\circ = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_n + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{en} + \mathcal{V}_{nn} \quad (\text{IV.2})$$

zusammensetzt, zugrunde. Die Definitionen der in Gleichung (IV.2) vorkommenden Operatoren sind in den Gleichungen (I.6) - (I.10) angegeben.

Davon ausgehend wird für die quantenchemische Beschreibung eines Moleküls unter Einfluss eines beliebigen äußeren Feldes der Hamilton-Operator \mathcal{H}° um einen Operator \mathcal{V}_{ext} , der das äußere Feld beschreibt, erweitert:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^\circ + \mathcal{V}_{ext} \quad (\text{IV.3})$$

Damit ergibt sich für die Schrödinger-Gleichung:

$$\mathcal{H} \Psi = (\mathcal{H}^\circ + \mathcal{V}_{ext}) \Psi = E \Psi \quad (\text{IV.4})$$

Liegt im speziellen Fall das Molekül in gelöster Form vor, so ist durch den Operator \mathcal{V}_{ext} der Einfluss des Lösungsmittels auf das Solute gegeben. Theoretisch müssten bei der Formulierung dieses Operators sämtliche Arten der intermolekularen Wechselwirkung berücksichtigt werden. Da dies in der Praxis nur eingeschränkt möglich ist, werden in der Regel nur elektrostatische Einflüsse berücksichtigt und weitere Wechselwirkungstypen wie Induktions- und Dispersionskräfte vernachlässigt.

In Analogie zur quantenmechanischen Beschreibung eines Moleküls im potentialfreien Feld nach Kapitel I können die Roothaan-Hall-Gleichungen nach Kapitel I.1.3 erweitert werden. Eine Modifikation ergibt sich dabei nur bei der Formulierung des Einelektronenoperators $h(i)$, der im potentialfreien Raum durch

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \quad (\text{IV.5})$$

gegeben ist. Liegt ein äußerer Feld \mathcal{V}_{ext} vor, so ist dieser um diesen Term zu erweitern:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \mathcal{V}_{ext} \quad (\text{IV.6})$$

Da der Einelektronenoperator Bestandteil des zentralen Fock-Operators ist, wird letztlich dieser modifiziert. Im Rahmen der *RISM-SCF*-Theorie [68, 139, 124] ergeben sich damit die Diagonalelemente der Fock-Matrix in der folgenden Weise:

$$F_{ss} = F_{ss}^{\circ} - \sum_u \delta(s \in u) f_s b_u V_{ext, u} \quad (\text{IV.7})$$

Darin ist F_{ss}° ein Diagonalelement der Gasphasen-Fock-Matrix, F_{ss} ist ein Diagonalelement der um den Solvens-Einfluss modifizierten Fock-Matrix. $V_{ext, u}$ ist das elektrostatische Potential des Solvens am Ort eines Solute-Sites u . Durch f_s ist die Besetzung des entsprechenden Orbitals ϕ_s , durch b_u das entsprechende Ladungselement des Sites u gegeben. Für die Nichtdiagonalelemente der Fock-Matrix gilt:

$$F_{st} = F_{st}^{\circ} \quad (\text{IV.8})$$

IV.1.3 Berechnung des Solvens-Potentials

Im Rahmen der SSOZ-Integralgleichungstheorie wird das elektrostatische Potential des Lösungsmittel an den Solute-Sites nach der Formel

$$V_{ext, u} = 4\pi \rho_v \sum_{v=1}^{Kv} q_v \int r_{uv} g_{uv}(r_{uv}) dr_{uv} \quad (\text{IV.9})$$

berechnet. ρ_v ist darin die Dichte des reinen Lösungsmittels, q_v sind die Partialladungen der Lösungsmittelsites.

IV.1.4 Partialladungen und Lennard-Jones-Parameter

Untersuchungen haben gezeigt, dass bei konstanten LJ-Parametern die Exzessgrößen, die mit der SSOZ-Gleichung berechnet werden sehr stark von den Site-Ladungen abhängig sind. Dieser Sachverhalt wird in Graphik IV.2 dargestellt. Dazu wurden für den LJ-Parametersatz τ_2^{oLB} bei einer Temperatur $T = 298.15$ K und der Teilchenzahldichte $\rho = 0.03418087034$ Teilchen Å^{-3} die Partialladungen der Wasser-Sites im Bereich von 0.3 bis 0.5 für q_H / e_0 variiert und die thermodynamischen Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} berechnet.

Aus dieser Abbildung geht klar hervor, dass bei konstanten LJ-Parametern die berechneten Exzessenergien sehr stark von der Partialladung abhängen. So bedingt beispielsweise eine Erhöhung der Partialladung am Wasserstoff-Site um das 1.5 - fache eine Erniedrigung der inneren Exzessenergie um den Faktor 3.5. Ähnliches gilt für die Exzessenergie nach Helmholtz und das chemische Exzesspotential.

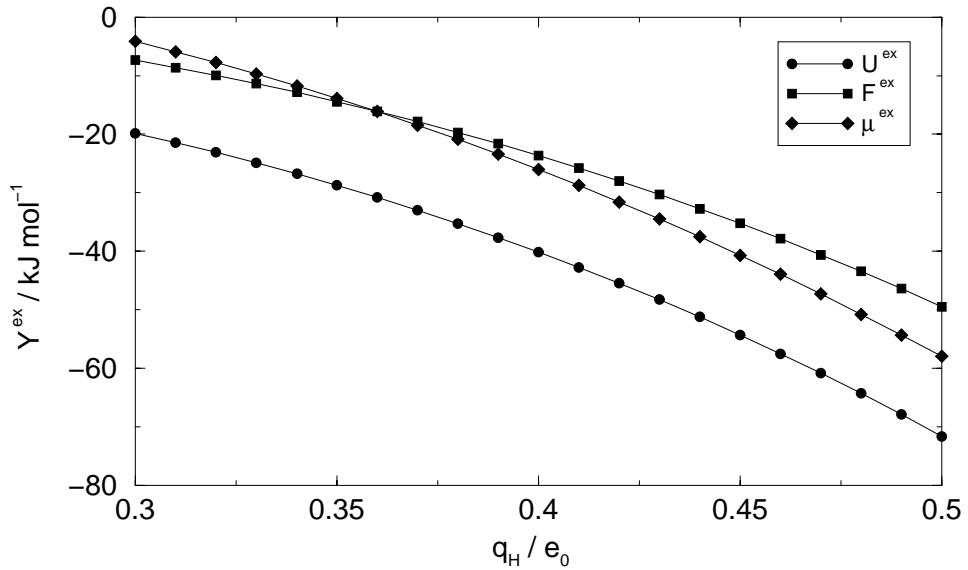


Abbildung IV.2: Ladungsabhängigkeit der Exzessenergien bei konstanten LJ-Parametern

Es stehen verschiedene Verfahren zur Berechnung von Partialladungen, wie beispielsweise *AIM* [3], *Mulliken* [137, 58], *ESP* [15], *CM1* [134] und *density* [137] zur Verfügung. Da aber je nach Kombination eines dieser Verfahren mit quantenchemischen Rechenverfahren und Basissätzen sehr unterschiedliche Partialladungen (siehe Anhang D) berechnet werden, ist eine Anpassung der LJ-Parameter an die jeweilige Rechenmethode unbedingt notwendig.

Weiterhin ist eine Änderung der Partialladungsverteilung des Solutes während des *RISM-SCF*-Zyklus zu erwarten, was bei konstanten LJ-Parametern wiederum eine stark ladungsabhängige Veränderung der Exzessgrößen bedingen würde.

Zur Lösung dieser Problematiken werden im Rahmen dieser Arbeit die Lennard-Jones-Parameter als Funktion der Partialladung gefittet, so dass für jede Partialladungsverteilung durch die Verwendung der zugehörigen LJ-Parameter die Exzessgrößen mit nur sehr geringer Abweichung vom Experiment berechnet werden können. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist darin zu sehen, dass dieser Fit unabhängig von der Rechenmethode und der gerade aktuellen Partialladung des *RISM-SCF*-Zyklus universell angewendet werden kann.

IV.1.5 Berechnung thermodynamischer Größen

Der Vorgang einer Solvatation einer Komponente u im Lösungsmittel v und die dazu gehörenden Gleichungen der phänomenologischen Thermodynamik wurden bereits in Kapitel III.1.3.2 definiert, so dass nur auf die Gleichungen (III.49) bis (III.53) verwiesen sei.

Bezug nehmend auf die Definitionsgleichung der molaren Solvationsenergie nach Gibbs

$$\Delta G_u^{sol,\diamond} (p, T) = \mu_u^{sol,\diamond} (p, T) - \mu_u^{id} (p^{id}, T) \quad (\text{IV.10})$$

und die Grundlagen der Statistischen Mechanik eines idealen Gases nach Kapitel II kann das chemische Potential μ_u^{id} eines idealen Gases in der folgenden Weise definiert werden:

$$\mu_u^{id} (p^{id}, T) = E_{SCF}^{id} + \mu_u^{trans,id} (p^{id}, T) + \mu_u^{rot,id} (p^{id}, T) + \mu_u^{vib,id} (p^{id}, T) \quad (\text{IV.11})$$

In Gleichung (IV.11) ist E_{SCF}^{id} die Summe aus elektronischer und Kern-Kern-Abstoßungsenergie, berechnet durch Lösung der Schrödinger-Gleichung für das isolierte Molekül. Durch $\mu_u^{trans, id}$, $\mu_u^{rot, id}$ und $\mu_u^{vib, id}$ sind die Translations-, Rotations- und Vibrationsanteile des chemischen Potentials des Moleküls in der idealen Gasphase gegeben.

Eine zu (IV.11) analoge Gleichung für die kondensierte Phase ist mit

$$\mu_u^{sol, \diamond} (p, T) = E_{SCF}^{sol} + \mu_u^{trans, rot, vib sol} + \mu_u^{ex} \quad (\text{IV.12})$$

gegeben. Darin ist E_{SCF}^{sol} die Summe aus elektronischer Energie und Kern-Kern-Abstoßungsenergie des Solutes unter Einfluss des Lösungsmittels. Durch μ_u^{ex} wird der Anteil des chemischen Potentials beschrieben, welcher durch intermolekularer Wechselwirkung des Solutes u mit dem Lösungsmittel entsteht. Der Ausdruck $\mu_u^{trans, rot, vib sol}$ gibt den Anteil des chemischen Potentials an, der aus der Bewegung des Kerngerüsts unter Solvens-Einfluss resultiert. Unter Verwendung von

$$\Delta E_{SCF} = E_{SCF}^{sol} - E_{SCF}^{id} \quad (\text{IV.13})$$

und

$$\Delta \mu_u^{trans, rot, vib} = \mu_u^{trans, rot, vib sol} - \mu_u^{trans, id} - \mu_u^{rot, id} - \mu_u^{vib, id} \quad (\text{IV.14})$$

ergibt sich für die molare Solvatationsenergie nach Gibbs der Ausdruck

$$\Delta G_u^{sol, \diamond} = \Delta E_{SCF} + \Delta \mu_u^{trans, rot, vib} + \mu_u^{ex} \quad (\text{IV.15})$$

Im Fall des idealen Gases kann die Trennung der Kernbewegung in Translation, Rotation und Vibration in sehr guter Näherung durchgeführt werden, nicht mehr aber bei Vorliegen eines äußeren Feldes, wie es in der kondensierten Phase der Fall ist. Da aber die Kern-Schrödinger-Gleichung ohne Entkopplung der Kernbewegungen nur noch unter sehr großem Aufwand numerisch gelöst werden kann, wird oftmals auch in der kondensierten Phase eine Entkopplung der Kernbewegungen analog zur idealen Gasphase eingeführt, so dass gilt:

$$\mu_u^{trans, rot, vib sol} \approx \mu_u^{trans, sol} + \mu_u^{rot, sol} + \mu_u^{vib, sol} \quad (\text{IV.16})$$

Zur Berechnung von $\mu_u^{trans, sol}$ und $\mu_u^{rot, sol}$ wurden verschiedene Näherungsansätze entwickelt, in den meisten Fällen jedoch werden diese Anteile vollständig vernachlässigt und nur der Vibrationsanteil unter Solvens-Einfluss berücksichtigt.

Auf dieser Basis wurde auch die molare Solvationenergie von Ishida nach [68] definiert:

$$\Delta G_u^{sol, \diamond} = \Delta E_{SCF} + \Delta \mu_u^{vib} + \mu_u^{ex} \quad (\text{IV.17})$$

Darin bedeuten

$$\Delta E_{SCF} = E_{SCF}^{sol} - E_{SCF}^{id} \quad (\text{IV.18})$$

und

$$\Delta \mu_u^{vib} = \mu_u^{vib, sol} - \mu_u^{vib, id} \quad (\text{IV.19})$$

Durch Differentiation von $\Delta G_u^{sol, \diamond}$ (Gleichung (IV.17)) nach T bei konstantem Druck kann die partielle molare Solvationsentropie $\Delta S_u^{sol, \diamond}$ der gelösten Komponente u berechnet werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass nicht nur die Terme $\Delta \mu_u^{vib}$ und μ_u^{ex} temperaturabhängig sind,

sondern auch der Term ΔE_{SCF} . Diese Eigenschaft resultiert aus der Einführung des temperaturabhängigen Potentials aus der SSOZ-Integralgleichung in die Schrödinger-Gleichung. Damit ergibt sich für die partielle molare Solvatationsentropie $\Delta S_u^{sol,\diamond}$ folgender Ausdruck:

$$\Delta S_u^{sol,\diamond} = - \left(\frac{\partial \Delta E_{SCF} (T, p)}{\partial T} \right)_p + \Delta S_u^{vib} + S^{ex} \quad (\text{IV.20})$$

In obiger Ableitung wurde die SCF-Energie definitionsgemäß nach [68] dem chemischen Potential zugeschlagen.

In dazu analoger Weise kann die SCF-Energie auch der Helmholtz-Energie zugeordnet werden, so dass gilt:

$$\Delta F_u^{sol,\diamond} = F_u^{sol,\diamond} - F_u^{id} \quad (\text{IV.21})$$

mit

$$F_u^{id} = E_{SCF}^{id} + F_u^{trans,id} + F_u^{rot,id} + F_u^{vib,id} \quad (\text{IV.22})$$

und

$$F_u^{sol,\diamond} = E_{SCF}^{sol} + F_u^{trans,rot,vib sol} + F_u^{ex} \quad (\text{IV.23})$$

Eine Kombination der Gleichungen (IV.22) und (IV.23) mit Gleichung (IV.21) und die Einführung von

$$\Delta E_{SCF} = E_{SCF}^{sol} - E_{SCF}^{id} \quad (\text{IV.24})$$

und

$$\Delta F_u^{trans,rot,vib} = F_u^{trans,rot,vib sol} - F_u^{trans,id} - F_u^{rot,id} - F_u^{vib,id} \quad (\text{IV.25})$$

führt zu der Beziehung

$$\Delta F_u^{sol,\diamond} = \Delta E_{SCF} + \Delta F_u^{trans,rot,vib} + F_u^{ex} \quad (\text{IV.26})$$

Daraus kann über den allgemeingültigen Zusammenhang

$$F(V, T) = \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right)_T V + \sum_i \mu_i n_i \quad (\text{IV.27})$$

die zugehörige molare Solvatationsenergie nach Gibbs berechnet werden:

$$\Delta G_u^{sol,\diamond} = \Delta E_{SCF} - v \left(\frac{\partial \Delta E_{SCF} (T, v)}{\partial v} \right)_T + \Delta \mu_u^{trans,rot,vib} + \mu_u^{ex} \quad (\text{IV.28})$$

Wie ein Vergleich mit Gleichung (IV.15) zeigt, unterscheiden sich die auf den verschiedenen Definitionen beruhenden Ausdrücke für die Solvatationsenergie nach Gibbs durch den Term

$$- v \left(\frac{\partial \Delta E_{SCF} (T, v)}{\partial v} \right)_T \quad (\text{IV.29})$$

voneinander. In Analogie hierzu erhält man auch für die Solvatationsentropie einen Differenzterm, beruhend auf der Temperaturabhängigkeit der SCF-Energie der gelösten Komponente E_{SCF}^{sol} . Durch Differentiation der Helmholtzenergie nach T bei konstantem V kann die Entropie berechnet werden:

$$S = - \frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \Big|_V \quad (\text{IV.30})$$

Unter Kombination der Gleichungen (IV.26) und (IV.30) ergibt sich für die Solvatationsentropie:

$$\Delta S_u^{sol, \diamond} = - \left(\frac{\partial E_{SCF}(T, v)}{\partial T} \right)_v + \Delta S_u^{trans, rot, vib} + S_u^{ex} \quad (\text{IV.31})$$

Berechnet man hingegen die Solvatationsentropie $\Delta S_u^{sol, \diamond}$ aus der eingangs definierten Gleichung (IV.15), durch Differentiation von $\Delta G_u^{sol, \diamond}$ nach T bei konstantem p, so erhält man

$$\Delta S_u^{sol, \diamond} = - \left(\frac{\partial E_{SCF}(T, p)}{\partial T} \right)_p + \Delta S_u^{trans, rot, vib} + S_u^{ex} \quad (\text{IV.32})$$

Beide Gleichungen für die Solvatationsentropie unterscheiden sich nun durch die Terme

$$\left(\frac{\partial E_{SCF}(T, v)}{\partial T} \right)_v \quad (\text{IV.33})$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial E_{SCF}(T, p)}{\partial T} \right)_p \quad (\text{IV.34})$$

Analoge Resultate werden erhalten, wenn ΔE_{SCF} der Inneren Energie zugeschlagen wird.

Aufgrund oben dargestellter Problematiken, die zum einen auf der nicht möglichen eindeutigen Zuordnung der SCF-Energie zu einer thermodynamischen Funktion, zum anderen auf der Behandlung der Kernbewegungen in kondensierter Phase beruhen, werden im Rahmen dieser Arbeit sämtliche Effekte, die durch die kondensierte Phase hervorgerufen werden, den Exzessgrößen der SSOZ-Integralgleichungstheorie zugeordnet. Die Exzessgrößen umfassen somit nicht nur die Wechselwirkungen der gelösten Komponente mit dem Lösungsmittel, sondern auch Einflüsse des Solvens auf die elektronische Energie und die Energie der Kernbewegungen des Solutes. Daher wird im Folgenden das Thermodynamische Konzept, welches in Kapitel III.1.3.2 dargelegt wurde, zugrundegelegt.

IV.2 Programmtechnische Realisierung

IV.2.1 Wahl des quantenchemischen Programmpaketes

Für die Integration des SSOZ-Formalismus in ein quantenchemisches Programmpaket standen *Gaussian 98* und *MOPAC 93* zur Auswahl. Das Paket *Gaussian 98* bietet neben den *semiempirischen* Rechenverfahren zusätzlich noch eine große Auswahl an *ab-initio* Verfahren und Basissätzen an. Daraus resultiert allerdings der Nachteil eines sehr umfangreichen und komplexen Quellcodes.

Um einen Eindruck über die Größe von *Gaussian* 98 zu bekommen, sei auf den 716459 Zeilen umfassenden Quellcode hingewiesen. Demgegenüber werden in *MOPAC* 93 nur *semiempirische* Rechenverfahren zur Verfügung gestellt. Das zieht natürlich den Vorteil mit sich, dass der Quellcode von *MOPAC* 93 mit 47899 Zeilen wesentlich kürzer und übersichtlicher ist. Dies ist von wesentlichem Vorteil, da es für die Kopplung des SSOZ-Formalismus mit der Quantenmechanik notwendig ist, einerseits den quantenmechanischen Quelltext vollständig zu durchdringen, zu modifizieren und andererseits um eigene Module zu erweitern. Da in dieser Dissertation nicht nur die programmtechnische Kopplung des SSOZ-Formalismus mit der Quantenmechanik implementiert werden soll, sondern sich auch eine Phase zur Entwicklung von Potentialparametern, mit denen thermodynamische Eigenschaften ausgewählter Systeme gut vorausberechnet werden können, anschließt, wurde wegen des übersichtlicheren Quellcodes das Programm Paket *MOPAC* 93 verwendet. Da die Potentialparameter, die in die SSOZ einfließen, durch Anpassung an experimentelle Größen gewonnen werden, stellt auch der SSOZ-Formalismus ein *semiempirisches* Verfahren dar, so dass auch hier durch die ausschließliche Verwendung von *semiempirischen* quantenchemischen Verfahren die Konsistenz gewahrt bleibt.

IV.2.2 Programmstrukturierung zur Kopplung des SSOZ-Formalismus mit der Quantenmechanik

Die Integration eines SSOZ-Moduls in ein Programm Paket zur quantenmechanischen Berechnung von Moleküleigenschaften ist unabhängig vom Softwareprodukt. Eine vereinfachte schematische Darstellung der wesentlichen Charakteristika, die bei der Eingliederung in den quantenchemischen Zyklus zu beachten sind, ist in Abbildung IV.3 gegeben. Vor Beginn des eigentlichen *RISM-SCF*-Zyklus müssen als Startwert die Geometrie und die Partialladungen des Solutes berechnet werden. Die Geometrie fließt unmittelbar als intramolekulare Strukturmatrix in die SSOZ-Gleichung ein. Die Partialladungen werden zum einen direkt in der SSOZ-Gleichung verwendet, zum anderen werden aus ihnen über vor Beginn des eigentlichen *RISM-SCF*-Zyklus erstellte Fitgleichungen, die die Abhängigkeit der LJ-Parameter von den Partialladungen angeben, die LJ-Parameter berechnet, die dann seinerseits in der SSOZ verwendet werden. Anschließend wird die SSOZ-Gleichung numerisch gelöst. Die dadurch erhaltenen Paarverteilungsfunktionen werden benutzt, das elektrostatische Potential, welches das Solvens auf das Solute ausübt, zu berechnen. Damit ist der SSOZ-Formalismus an dieser Stelle beendet und die erste Schnittstelle zur Quantenmechanik ist erreicht. Anschließend wird die Fock-Matrix um das elektrostatische Potential des Solvens erweitert und der SCF-Zyklus gelöst. Durch Berechnung der ersten Ableitungen der SCF-Energie nach den Kernkoordinaten des Solutes muss überprüft werden, ob ein Stationaritätspunkt vorliegt. Wenn kein Stationaritätspunkt erreicht ist, muss eine neue Geometrie des Solutes berechnet werden, die erneut in den SSOZ-Formalismus neben einer neuen Partialladungsverteilung, resultierend aus einer neuen Dichtematrix eingeht. Über die neuen Partialladungen wird ein neuer Satz von LJ-Parametern berechnet, der seinerseits wieder in den SSOZ-Formalismus einfließt. Der eben beschriebene Zyklus wird solange durchgeführt, bis ein Stationaritätspunkt erreicht ist.

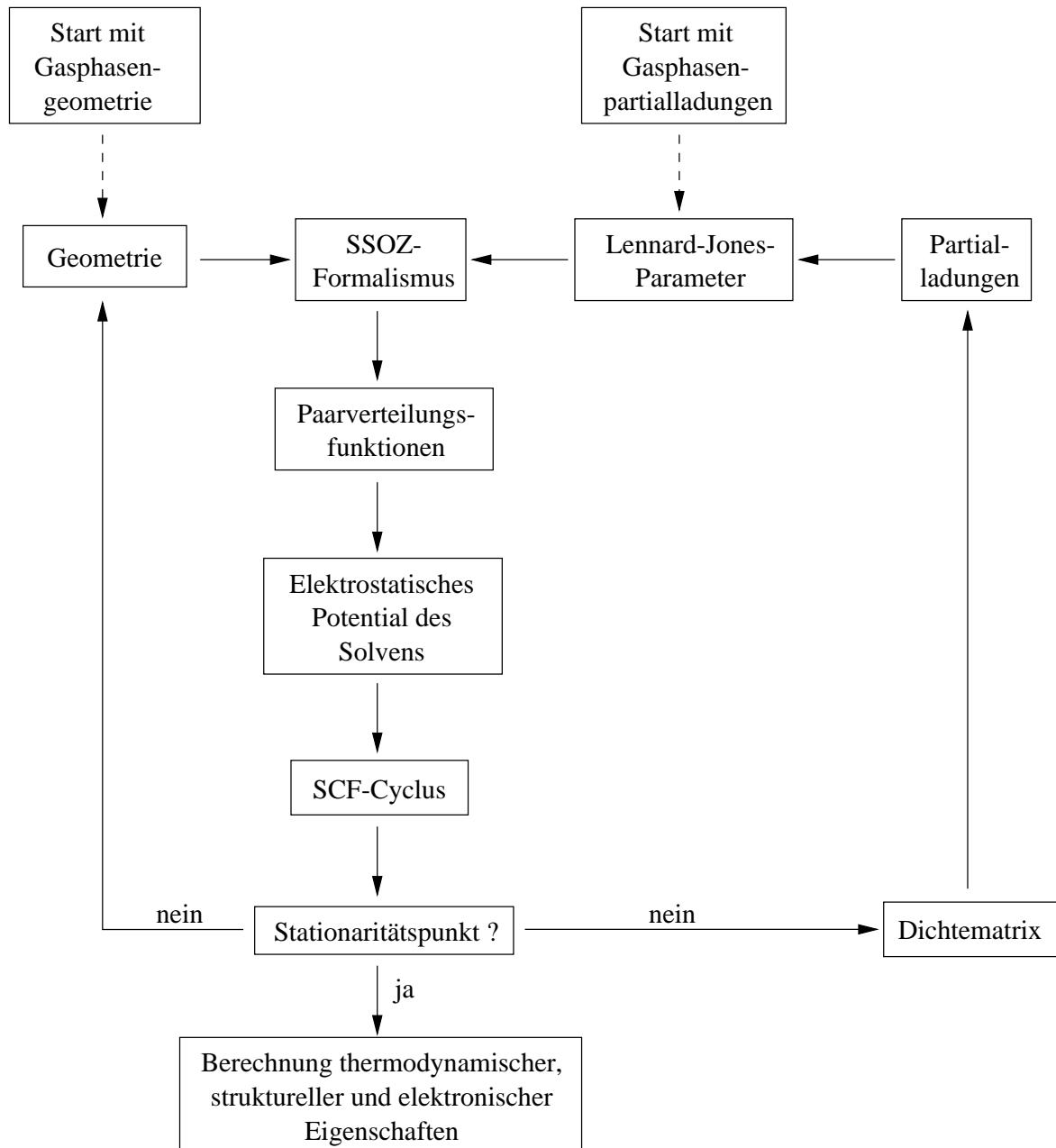


Abbildung IV.3: Vereinfachte schematische Darstellung zur Kopplung des SSOZ-Formalismus mit der Schrödinger-Gleichung

IV.2.3 Integration des SSOZ-Formalismus in das Programmpaket *MOPAC* 93

Die einzelnen Routinen, die den *MOPAC* 93-Quellcode bilden, können in vier Hauptgruppen eingeteilt werden, wie in Abbildung IV.4 zu sehen ist.

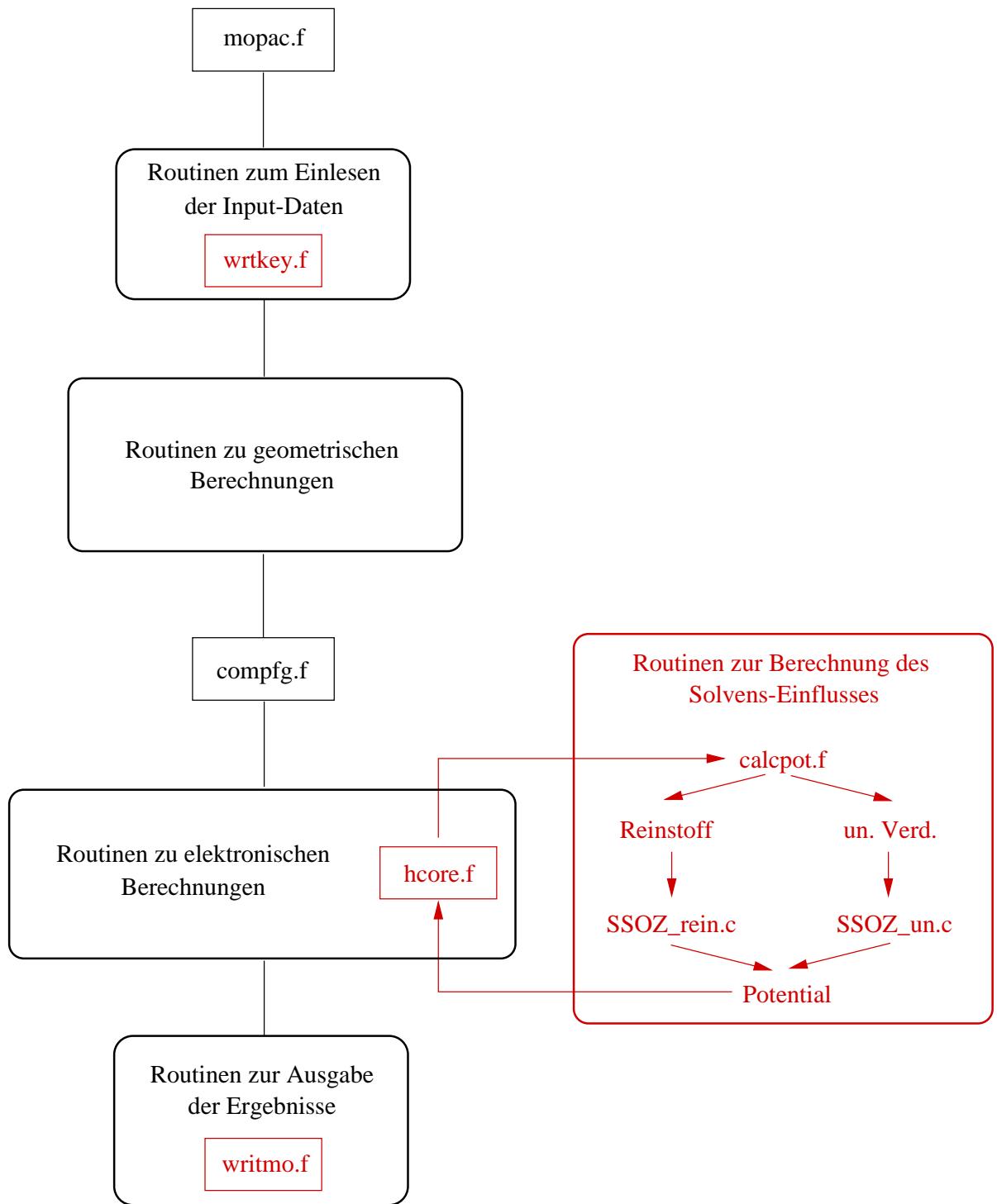


Abbildung IV.4: Schematischer Kurzüberblick zum Aufbau des Programmpaketes *MOPAC 93* und zu seiner Erweiterung durch die SSOZ-Integralgleichung

Ausgangspunkt bildet die Routine *mopac.f*, die beim Start von *MOPAC 93* aufgerufen wird und den Ablauf der *MOPAC 93*-Rechnung zentral organisiert. Zwei Hauptgruppen sind für das Einlesen der Input-Daten bzw. für die Ausgabe der Rechenergebnisse zuständig. Eine weitere Gruppe

wird von Routinen gebildet, die für geometrische Berechnungen, wozu auch die Geometrieeoptimierungen gehören, zuständig sind. Eine letzte Gruppe setzt sich aus Routinen zusammen, die elektronische Berechnungen durchführen. Die beiden zuletzt genannten Gruppen werden an einer einzigen Schnittstelle durch die Routine *compfg.f* miteinander verknüpft.

Für die Erweiterung des *MOPAC 93*-Quellcodes um ein Modul zur Berechnung von Eigenschaften kondensierter Phasen mit dem SSOZ-Formalismus musste an einigen Stellen der Quellcode modifiziert, bzw. erweitert werden.

Um bereits in der Input-Datei festlegen zu können, ob die *MOPAC 93*-Rechnung die Eigenschaften eines Moleküls in der idealen Gasphase, in reiner kondensierter Phase oder in unendlicher Verdünnung berechnen soll, wurden die Schlüsselwörter *SSOZ_rein* und *SSOZ_un* in der Routine *wrtkey.f* zusätzlich eingeführt. Das Schlüsselwort *SSOZ_rein* steht dabei für die reine kondensierte Phase, wohingegen das Schlüsselwort *SSOZ_un* für die unendliche Verdünnung steht. Letzteres bezieht sich dabei nur auf das Lösungsmittel Wasser, so dass an dieser Stelle keine Unterscheidung zwischen verschiedenen Lösungsmitteln getroffen werden muss.

Eine wesentliche Modifikation bzw. Erweiterung des *MOPAC 93*-Quellcodes findet über die Routine *hcore.f* statt. Diese berechnet unter anderem die Elemente der zu modifizierenden Ein-Elektronenmatrix. Ist eines der Schlüsselwörter *SSOZ_rein* oder *SSOZ_un* gegeben, so wird die neu hinzugefügte Routine *calcpot.f* aufgerufen. Diese ruft die entsprechenden *MOPAC 93*-Routinen zur Berechnung der Partialladungsverteilung im Molekül auf, startet die SSOZ-Rechnung über die neu hinzugefügten Codes *SSOZ_rein.c* bzw. *SSOZ_un.c* und über gibt die Partialladungsverteilung mit der gerade aktuellen Molekülgeometrie dem jeweiligen SSOZ-Code. Nach Beendigung der SSOZ-Rechnung wird das Potential, welches das Lösungsmittel auf die Solute-Atome ausübt, der Routine *hcore.f* übergeben, die ihrerseits die Ein-Elektronenmatrix modifiziert.

Eine weitere Modifikation fand in der Routine *writmo.f*, die für die Ausgabe der Rechenergebnisse zuständig ist, statt.

IV.2.4 Konvergenzbeschleunigung durch Verwendung einer Startnäherung

Da im Zuge der Geometrieeoptimierung der gelösten Komponente unter Solvens-Einfluss mit *MOPAC 93* der SSOZ-Algorithmus im Schnitt etwa 20 bis 50 mal durchlaufen werden muss, bedingt dies im Vergleich zur Gasphasen-Optimierung mit *MOPAC 93* eine enorme Erhöhung der Rechenzeit. Beispielsweise beträgt die Gasphasenoptimierung von Wasser etwa 2 Sekunden, wohingegen die Optimierung eines Wassermoleküls in Wasser etwa 20 Minuten Rechenzeit auf Rechner Nr. 3 nach Anhang F in Anspruch nimmt.

Zur Reduzierung der Rechenzeit wurde im Zusammenhang der Kopplung der SSOZ-Gleichung mit *MOPAC 93* ein weiteres konvergenzbeschleunigendes Verfahren eingeführt: Darin wird nur beim ersten Aufruf des SSOZ-Algorithmus die Startnäherung $\Gamma_{ij}^{n=0}(r) = 0$ nach Kapitel III.2.2.1 verwendet. In allen folgenden SSOZ-Aufrufen wird, wie in Abbildung IV.5 dargestellt, dasjenige $\Gamma_{ij}^{n=0}(r)$ verwendet, welches aus der unmittelbar vorhergehenden SSOZ-Rechnung ermittelt wurde. Dadurch kann die Zahl der Iterationszyklen zur Lösung der SSOZ-Gleichung um den Faktor zwei bis drei reduziert werden.

Diese starke Senkung der Zahl der Iterationszyklen basiert darauf, dass sich die Input-Größen der SSOZ-Gleichung, wie die Solute-Geometrie, Solute-Ladungsverteilung und LJ-Parameter kontinuierlich, aber geringfügig im Lauf der *MOPAC 93/SSOZ*-Iteration ändern. Dadurch ist durch das $\Gamma_{ij}^{n=0}(r)$ aus einem vorangehenden SSOZ-Zyklus bereits eine sehr gute Startnäherung für den nächsten SSOZ-Zyklus gegeben.

Durch Implementation dieses konvergenzbeschleunigenden Verfahrens konnte die Rechenzeit zur

Optimierung eines Wassermoleküls in Wasser von 20 Minuten auf etwa 8 Minuten reduziert werden.

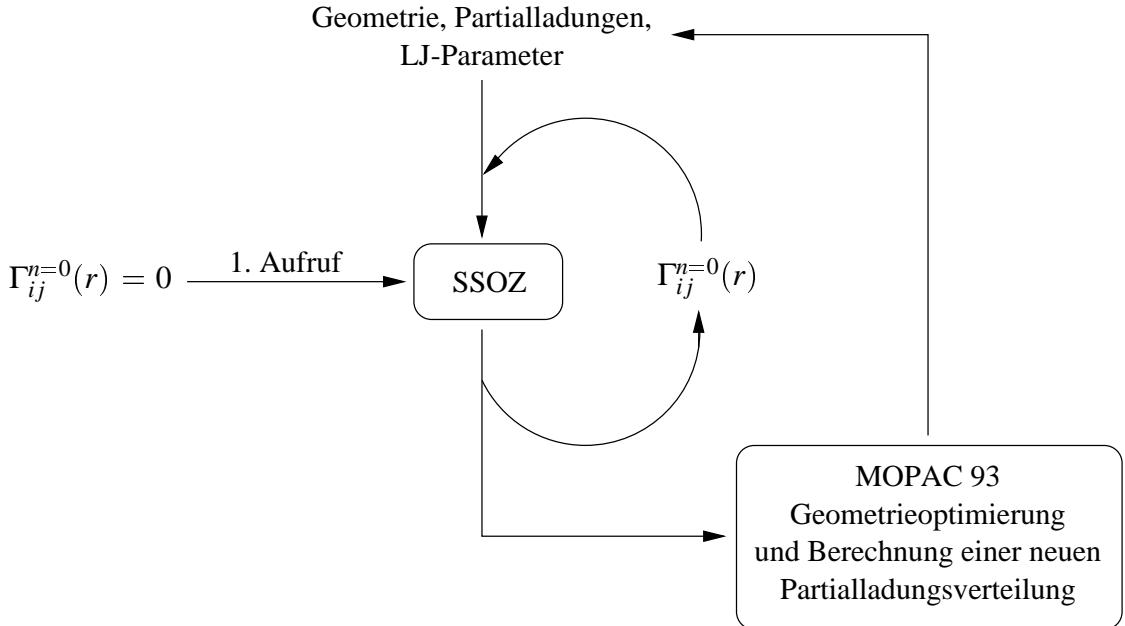


Abbildung IV.5: Konvergenzbeschleunigung des *MOPAC 93/SSOZ*-Algorithmus durch Verwendung einer Startnäherung

IV.3 Entwicklung eines Parametersatzes für reines Wasser

IV.3.1 Spezifikation des Potentialmodells

Das intermolekulare Wechselwirkungspotential wurde nach Kapitel III.1.2 durch Superponierung eines Coulomb-Anteils mit einem Lennard-Jones-Anteil für $K = 3$ Sites definiert:

$$U \left((r_{ij})_{i,j=1..3} \right) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(u_{ij}^C(r_{ij}) + u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \right) \quad (\text{IV.35})$$

mit dem Coulomb-Anteil

$$u_{ij}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{IV.36})$$

und dem LJ-Anteil

$$u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (\text{IV.37})$$

Wie bereits die Ergebnisse zur Potentialparameteranpassung für reines Wasser gezeigt haben, können bessere Resultate bei Nichtanwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot erzielt werden. Deshalb wurde für die Kopplung der SSOZ-Gleichung mit der Quantenmechanik zur Beschreibung reinen flüssigen Wassers auf die Mischungsregeln verzichtet, so dass die 6 Parameter

$$\tau_1 \in \{\sigma_{HH}, \sigma_{HO}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{HO}, \varepsilon_{OO}\} \quad (\text{IV.38})$$

als Funktion der Ladung anzupassen sind.

IV.3.2 Anpassung der Potentialparameter an ausgewählte thermodynamische Größen

Für die Anpassung der Potentialparameter an ausgewählte experimentelle Größen gelten dieselben Grundüberlegungen, wie sie bereits in Kapitel III.5.3.1 dargelegt worden sind. Die Parametersuche wurde ausschließlich nach dem *Gitterscan-Verfahren* durchgeführt, dessen Grundlagen in Kapitel III.5.3.2 dargestellt sind.

Aus Rechenzeitgründen wurden der Anpassung nicht alle acht in Kapitel III.5.3.3 angegebenen experimentellen Temperaturstützpunkte zugrundegelegt, sondern nur drei, was bei der Verwendung der thermodynamischen Größen F^{ex} , U^{ex} und μ^{ex} neun experimentellen Stützpunkten entspricht. Die experimentellen Daten beziehen sich auf Angaben nach [95].

Tabelle IV.1: Experimentell nach [95] bestimmte Exzessgrößen und Teilchenzahldichten für reines Wasser als Funktion der Temperatur bei einem Druck von $p = 101325$ Pa

Nr.	T / K	$U^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	$F^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\mu^{ex} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\rho / \text{Teilchen \AA}^{-3}$
1	288.15	-42.040	-24.599	-26.993	0.03339460997
2	298.15	-41.537	-23.998	-26.475	0.03332613265
3	343.15	-39.289	-21.457	-24.308	0.03268428748

IV.3.3 Ergebnis der Parameteranpassung

Für die Anpassung der Potentialparameter wurde ausgehend von der Wasserstruktur der idealen Gasphase (Kapitel III.5.1, Tabelle III.17) und unter Verwendung einer Schätzung für das intermolekulare Wechselwirkungspotential die Wasserstruktur in der kondensierten Phase mit dem *RISM/SCF*-Verfahren näherungsweise berechnet (Tabelle IV.2).

Tabelle IV.2: Näherungsweise berechnete interatomare Site-Site Abstände / Å in kondensiertem Wasser nach dem *RISM/SCF*-Verfahren mit *MOPAC 93/MNDO*

	H	O	H
H	0.00000	0.94264	1.53810
O	0.94264	0.00000	0.94264
H	1.53810	0.94264	0.00000

In den folgenden Abbildungen IV.6 und IV.7 sind zum einen die Suchbereiche für die einzelnen Potentialparameter σ_{ij} bzw. ε_{ij} ladungsabhängig dargestellt. Zum anderen sind diejenigen Akzeptanzbereiche der Potentialparameter, d. h. die Bereiche, für die die Fehlergrenze von 3 % in den Führungsgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} über den untersuchten Temperaturbereich unterschritten wird, angegeben.

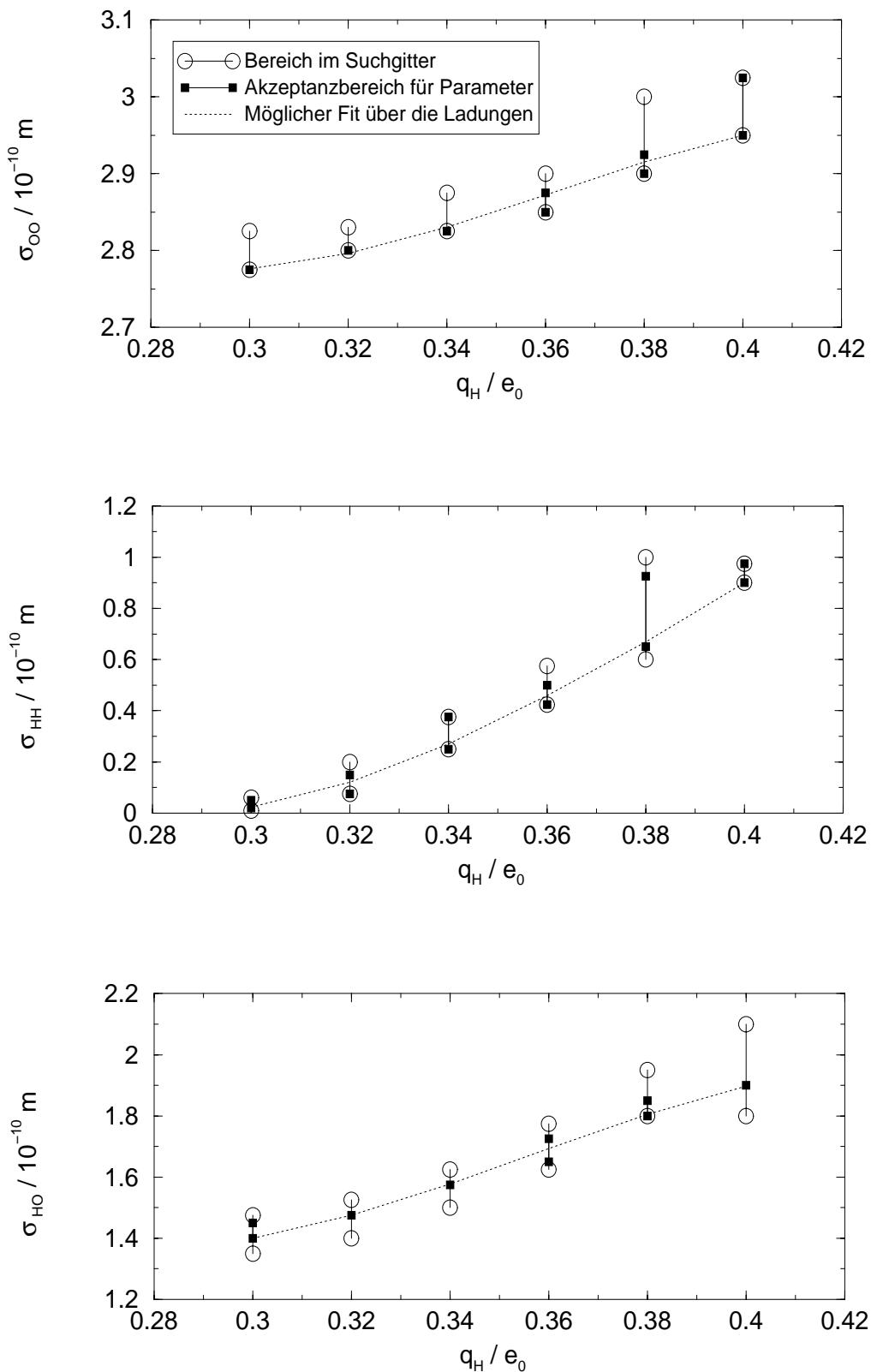


Abbildung IV.6: Ergebnisse des *Gitterscans* zur ladungsabhängigen Bestimmung der LJ-Parameter σ_{ij} für Wasser

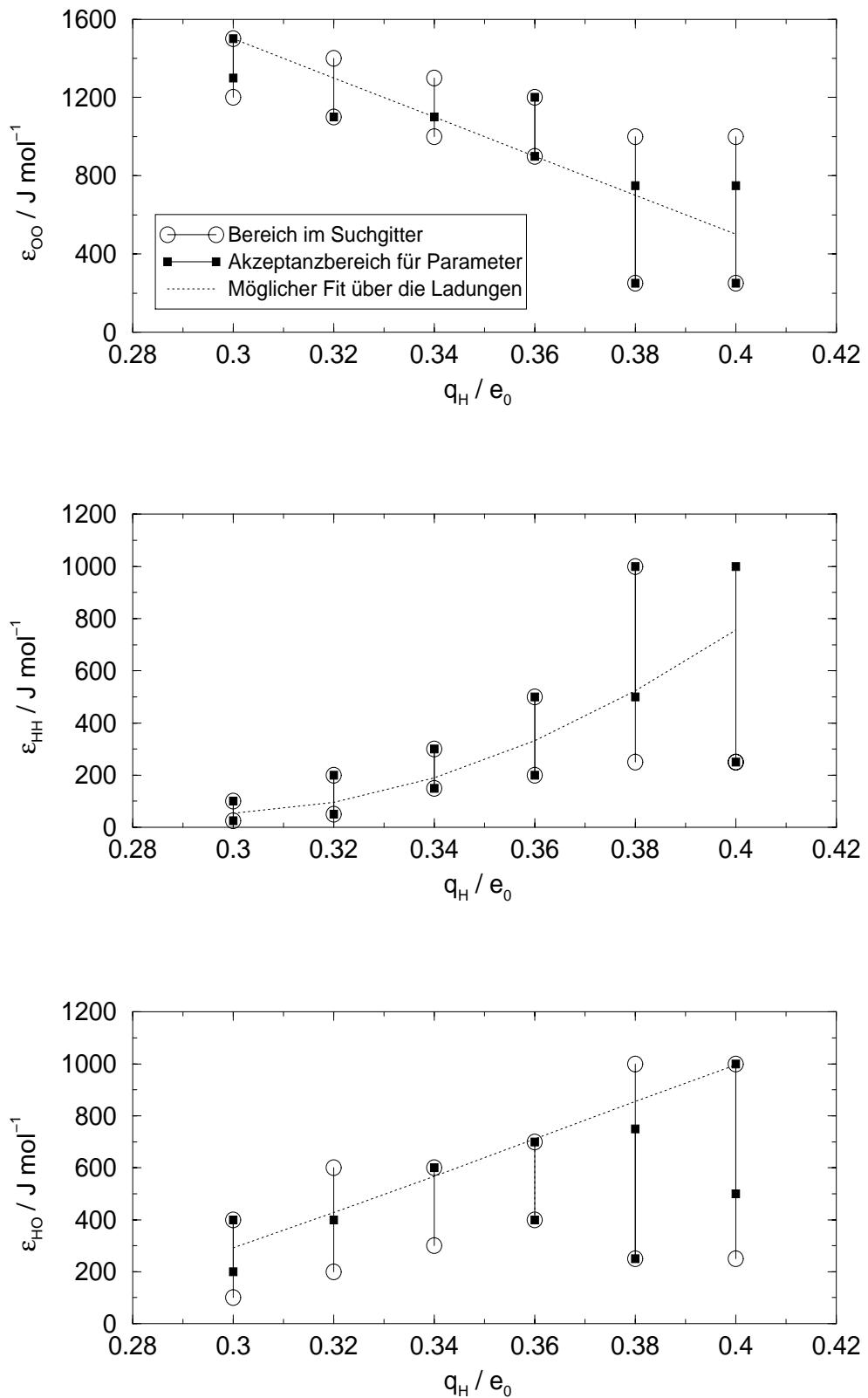


Abbildung IV.7: Ergebnisse des *Gitterscans* zur ladungsabhängigen Bestimmung der LJ-Parameter ε_{ij} für Wasser

Es ist hierbei allerdings zu beachten, dass die Potentialparameter σ_{ij} und ε_{ij} aus den Akzeptanzbereichen nicht beliebig miteinander kombinierbar sind, sondern nur bestimmte Kombinationen zum Unterschreiten der oben genannten Fehlergrenzen führen.

Weiterhin sind in den Graphiken Vorschläge für die funktionalen Zusammenhänge $\sigma_{ij}(q_H)$ bzw. $\varepsilon_{ij}(q_H)$, die zu einem Unterschreiten oben bezeichneter Fehlergrenzen führen, angeben. Auf deren Grundlage wurden für die Ladungspunkte $q_H / e_0 = 0.30 + 0.02 i$, $i = 0 \dots 5$ die Wertetupel $\{\sigma_{HH}, \sigma_{HO}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{HO}, \varepsilon_{OO}\}$ und die zugehörigen Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} berechnet.

Die an diesen Stützpunkten berechneten Exzessgrößen zeigen in U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} an den drei Temperaturstützpunkten im Ladungsbereich $q_H / e_0 \in [0.30, 0.38]$ eine Abweichung von $< 3\%$, für Ladungen $q_H / e_0 \in [0.38, 0.40]$ eine Abweichung $< 5\%$ bezogen auf die experimentellen Daten. Da sich diese Abweichungen in einem zufriedenstellenden Rahmen befinden, wurden die zugrundeliegenden Potentialparameter zur Erstellung eines ladungsabhängigen Fits der Potenti alparameter verwendet. Die resultierenden Fit-Gleichungen sind in (IV.39-a) bis (IV.39-f) gegeben:

$$\sigma_{HH} = -420.088847 q_H^3 + 483.769017 q_H^2 - 174.321208 q_H + 20.1546956 \quad (\text{IV.39-a})$$

$$\sigma_{HO} = -318.287037 q_H^3 + 339.781746 q_H^2 - 115.090939 q_H + 13.9402778 \quad (\text{IV.39-b})$$

$$\sigma_{OO} = -150.462963 q_H^3 + 162.896825 q_H^2 - 56.6144180 q_H + 9.16222222 \quad (\text{IV.39-c})$$

$$\varepsilon_{HH} = -57870.3704 q_H^3 + 121031.746 q_H^2 - 56266.5344 q_H + 7602.77778 \quad (\text{IV.39-d})$$

$$\varepsilon_{HO} = -57870.3707 q_H^3 + 62996.0318 q_H^2 - 15641.5344 q_H + 877.777778 \quad (\text{IV.39-e})$$

$$\varepsilon_{OO} = -10000.0 q_H + 4500.0 \quad (\text{IV.39-f})$$

Die obigen Zusammenhänge (IV.39-a) bis (IV.39-f) wurden zusätzlich noch für den Ladungsbereich $q_H / e_0 \in [0.28, 0.30]$ getestet, wobei sich zeigte, dass auch hier die Abweichung von U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hinweg, zu experimentellen Daten unter 5 % liegt. Somit sind die Gleichungen (IV.39-a) bis (IV.39-f) im Ladungsbereich $q_H / e_0 \in [0.28, 0.40]$ gültig.

In den Abbildungen IV.8 und IV.9 sind die gefitteten LJ-Parameter als Funktion der Partialladung q_H dargestellt. Dabei ist zu betonen, dass die darin angegebenen funktionalen Zusammenhänge nur eine von mehreren Möglichkeiten, die Lennard-Jones-Parameter als Funktion der Partialladung zu fitten, darstellen. Daher ist es auch nicht möglich, die Kurvenverläufe mit einer physikalisch-chemischen Bedeutung zu belegen.

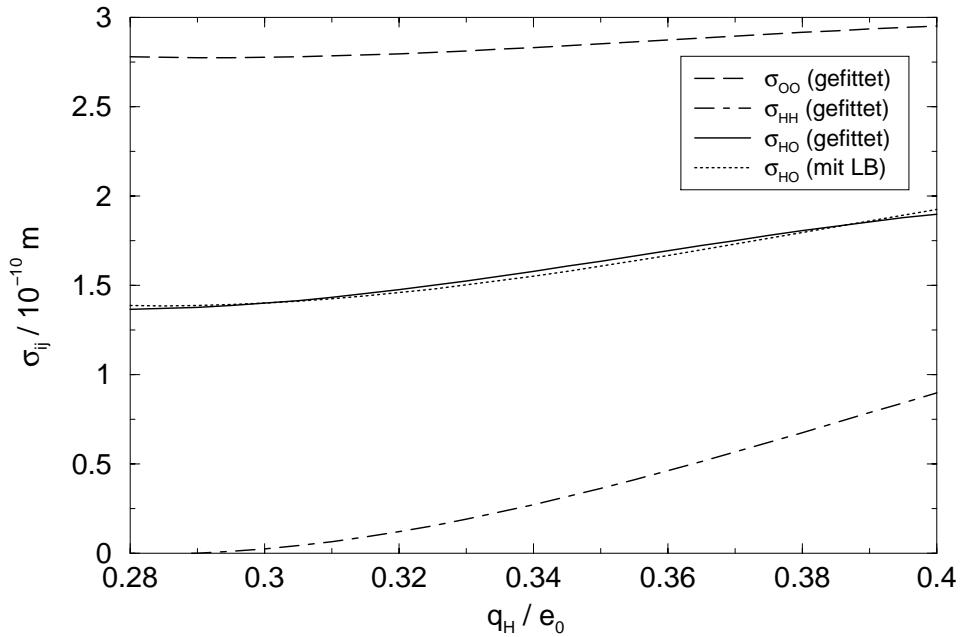


Abbildung IV.8: Ladungsabhängigkeit der angepassten Lennard-Jones-Parameter σ_{ij} für reines Wasser

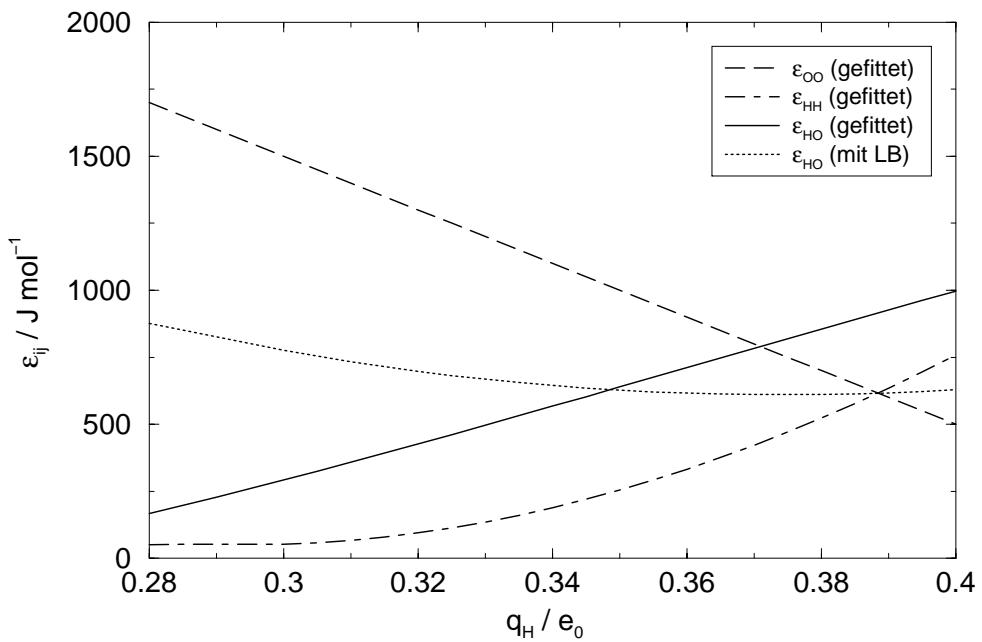


Abbildung IV.9: Ladungsabhängigkeit der angepassten Lennard-Jones-Parameter ϵ_{ij} für reines Wasser

Neben den gefitteten Kurvenverläufen ist zusätzlich noch der Verlauf $\sigma_{HO}(q_H)$ und $\epsilon_{HO}(q_H)$ dargestellt, wie er durch Anwendung der LB-Mischungsregeln aus $\sigma_{HH}(q_H)$ und $\sigma_{OO}(q_H)$ bzw. $\epsilon_{HH}(q_H)$ und $\epsilon_{OO}(q_H)$ resultieren müsste. Wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, sind die

Mischungsregeln in sehr guter Näherung für σ_{HO} nicht aber für ε_{HO} erfüllt. Gerade für ε_{HO} (q_H) unterscheiden sich der gefittete und der nach den Mischungsregeln berechnete Kurvenverlauf signifikant voneinander.

Insgesamt wurden für die Berechnungen etwa 50 Tage auf Rechner Nr. 3 nach Anhang F aufgewendet.

IV.3.4 Berechnung thermodynamischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften

IV.3.4.1 Wahl des Rechenverfahrens und Ladungsmodelle

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programm Paket *MOPAC 93* unter Verwendung des semiempirischen Verfahrens *MNDO* und des Ladungsmodells *esp/unscaled* durchgeführt. Prinzipiell könnte jedes andere Rechenverfahren bzw. Ladungsmodell verwendet werden. Jedoch ist *MNDO/ESP/unscaled* die einzige Kombination an Rechenverfahren und Ladungsmodell, die zu Ladungen führen, für die die Lennard-Jones-Parameter gefittet werden konnten.

IV.3.4.2 Theoretische Grundlagen zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften

Der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften reiner Komponenten über die Kopplung des SSOZ-Formalismus mit der Quantenmechanik liegen dieselben theoretischen Grundlagen und mathematischen Auswerteverfahren zugrunde, wie sie bereits in Kapitel III.5.5.1 dargestellt wurden.

IV.3.4.3 Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Wasser

Das $T - \rho$ - Gitter zur Berechnung der thermodynamischen Exzessgrößen U^{ex} , F^{ex} und μ^{ex} von Wasser ist durch den Temperaturbereich

$$T / \text{K} \in [273.15, 543.15] \text{ mit } \Delta T = 10 \text{ K}$$

und den Dichtebereich

$$\rho / \text{Teilchen } \text{\AA}^{-3} \in [0.023, 0.040] \text{ mit } \Delta \rho = 0.0005 \text{ Teilchen } \text{\AA}^{-3}$$

gegeben. Auf Basis dieser Stützpunkte werden neben der Dampfdruckkurve ausgewählte thermodynamische Größen in ihrer Temperaturabhängigkeit bei einem Druck von $p = 101325 \text{ Pa}$ berechnet und mit experimentellen Daten verglichen.

Berechnung der Dampfdruckkurve Die berechnete Dampfdruckkurve stimmt mit der experimentell bestimmten gut überein, wie aus Abbildung IV.10 zu entnehmen ist. In Tabelle IV.3 werden für einige Temperaturen die berechneten und experimentell bestimmten Dampfdrücke miteinander verglichen. Daraus geht hervor, dass für Temperaturen von 273.15 K bis zu etwa 400 K die berechneten Dampfdrücke über den experimentell bestimmten liegen. Für Temperaturen über 400 K kehrt sich dieses Verhalten um. Am besten wird der Dampfdruck zwischen 370 K und 400 K berechnet. Hier liegt die prozentuale Abweichung von experimentellen Daten unter 4 %.

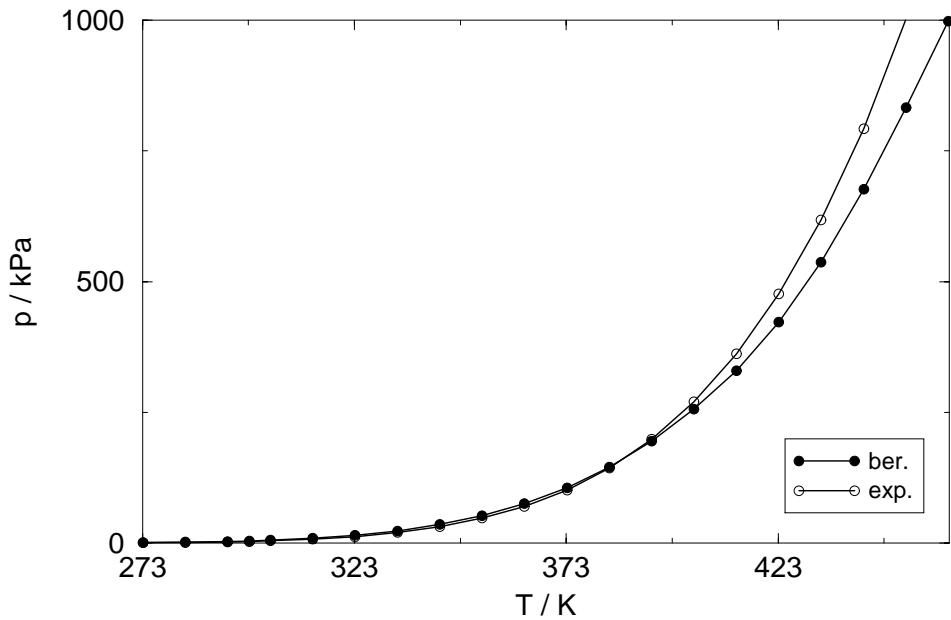


Abbildung IV.10: Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckkurven als Funktion der Temperatur von 273.15 K - 463.15 K

Tabelle IV.3: Vergleich des berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckes von Wasser für ausgewählte Temperaturen

T / K	273.15	298.15	323.15	373.15	423.15	453.15
p (ber.) / kPa	0.8720	4.1620	14.9931	105.3944	422.0917	833.2561
p (exp.) / kPa	0.6116	3.1705	12.3519	101.4138	476.1623	1002.7705
Δ / %	42.6	31.3	21.4	3.9	-11.4	-16.9

Berechnung der Dichte von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve In Tabelle IV.4 werden für ausgewählte Temperaturen die berechneten und experimentell bestimmten Dichten an der Dampfdruckkurve verglichen. Wie daraus zu entnehmen ist, liegt die prozentuale Abweichung zwischen Rechnung und Experiment bis zu 400 K unter 10 %. Die geringsten Abweichungen werden für Temperaturen um 300 K erzielt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Abweichung der Rechnung vom Experiment zu, wobei die berechnete Dichte dann stets unter der experimentell bestimmten liegt. Eine graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten bzw. experimentell bestimmten Dichte ist in Abbildung IV.11 gegeben. Die Ursache für die teilweise doch recht große Abweichung der berechneten und experimentellen Dichte ist in etwas anderem Zusammenhang bereits in Kapitel III.5.5.2 dargelegt worden: Um die Dichte in ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit gut berechnen zu können, müssten die Größen F^{ex} und μ^{ex} sowohl als Funktion der Temperatur als auch als Funktion des Druckes mit sehr geringer Abweichung zum Experiment berechnet werden, was aufgrund numerischer Gegebenheiten nicht möglich ist.

Tabelle IV.4: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen an der Dampfdruckkurve

T / K	273.15	298.15	323.15	373.15	423.15	453.15
$d \text{ (ber.)} / \text{kg m}^{-3}$	1052.45	1007.90	963.85	876.17	787.19	732.28
$d \text{ (exp.)} / \text{kg m}^{-3}$	999.79	997.00	987.99	958.35	917.01	887.00
$\Delta / \%$	5.3	1.1	-2.4	-8.6	-14.2	-17.4

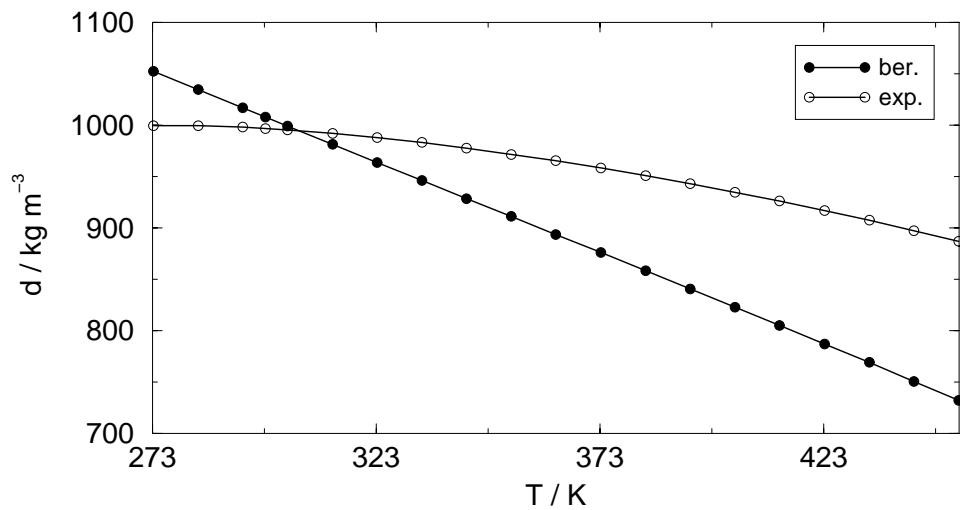


Abbildung IV.11: Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dichten von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve als Funktion der Temperatur

Berechnung der Verdampfungsentropie Sehr gute Ergebnisse liefert die Berechnung der Verdampfungsentropie ΔS_{vap} . Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich liegen die berechneten Verdampfungsentropien unter den experimentell bestimmten Werten. Die Abweichung zwischen Rechnung und Experiment liegt für $T = 273.16 \text{ K}$ bei nur -3.2 % am niedrigsten und für $T = 453.15 \text{ K}$ bei -5.5 %. Die Abweichung zwischen Rechnung und Experiment nimmt also mit steigender leicht Temperatur zu.

Tabelle IV.5: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verdampfungsentropie von Wasser für ausgewählte Temperaturen an der Dampfdruckkurve

T / K	273.15	298.15	323.15	373.15	423.15	453.15
$\Delta S_{vap} \text{ (ber.)} / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	159.71	142.33	122.60	104.77	87.18	77.91
$\Delta S_{vap} \text{ (exp.)} / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	164.91	147.42	127.62	109.42	91.42	82.46
$\Delta / \%$	-3.2	-3.5	-3.9	-4.2	-4.6	-5.5

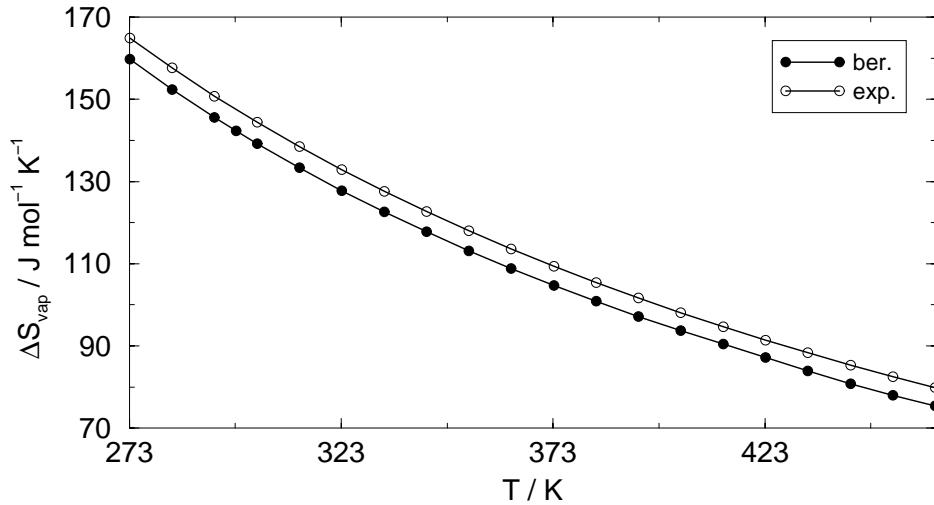


Abbildung IV.12: Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsentropie von Wasser als Funktion der Temperatur

Berechnung der Verdampfungsenthalpie Da sich die Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} unmittelbar aus dem Produkt $T \Delta S_{vap}$ berechnet, entsprechen die prozentualen Abweichung der berechneten Werte vom Experiment genau denen der Verdampfungsentropie.

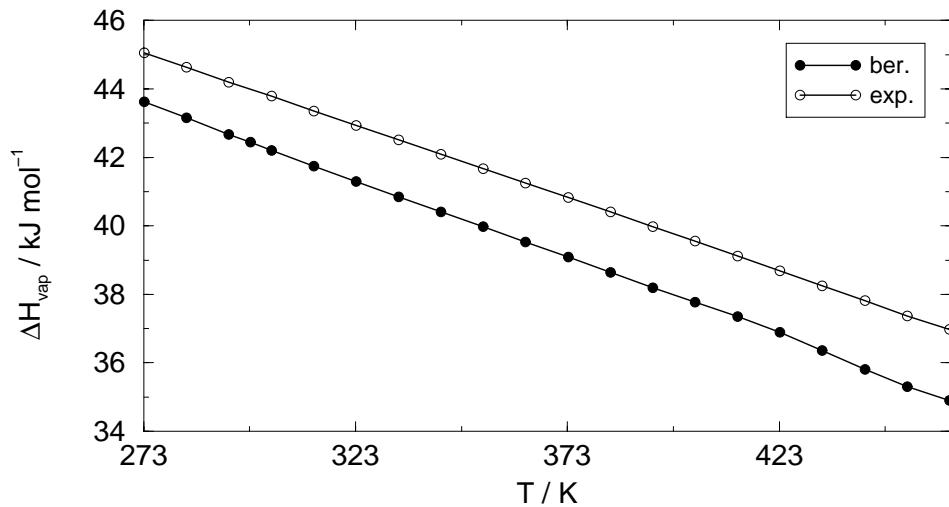


Abbildung IV.13: Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von Wasser als Funktion der Temperatur

Berechnung des chemischen Potentials Das bei einem Druck von $p = 101325$ Pa in seiner Temperaturabhängigkeit berechnete chemische Potential μ^l von flüssigem Wasser zeigt, wie Abbildung IV.14 und Tabelle IV.6 zu entnehmen ist nur geringfügige Abweichung von dem experimentell bestimmten Kurvenverlauf. Bei einer Temperatur von 273.16 K beträgt der Fehler etwa 0.3 %, bei einer Temperatur von 373.15 K hingegen nur etwa 0.07 %. Somit nimmt mit zunehmender Temperatur der Fehler des berechneten μ^l in geringfügiger Weise ab. Die im Vergleich zu den

experimentellen Daten leicht abweichende Temperaturabhängigkeit wird bei der Berechnung der Entropie ihre Auswirkung zeigen.

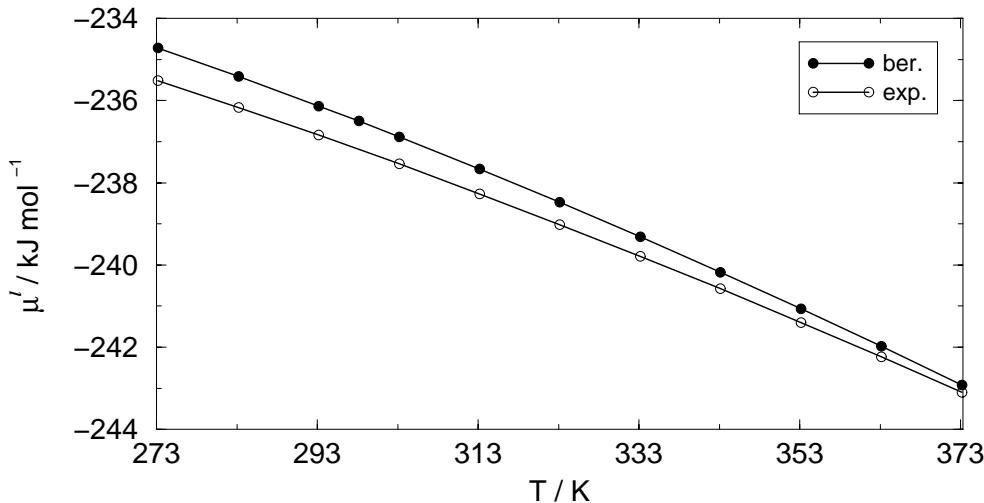


Abbildung IV.14: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten chemischen Potentials von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Tabelle IV.6: Vergleich des berechneten und experimentell bestimmten chemischen Potentials von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

T / K	273.15	298.15	313.15	333.15	353.15	373.15
$\mu^l \text{ (ber.)} / \text{kJ mol}^{-1}$	-234.72	-236.50	-237.66	-239.31	-241.06	242.92
$\mu^l \text{ (exp.)} / \text{J mol}^{-1}$	-235.52	-237.22	-238.27	-239.79	-241.40	-243.10
$\Delta / \%$	0.34	0.30	0.25	0.20	0.14	0.07

Die Berechnung der Entropie Auch die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Entropie des flüssigen Wassers bei $p = 101325 \text{ Pa}$ liefert sehr gute Resultate (Abbildung IV.15, Tabelle IV.7). Die Abweichung vom experimentellen Wert beträgt bei 273.16 K etwa 3.5 %, bei 373.15 K etwa 5.0 %. Mit zunehmender Temperatur steigt also der Fehler leicht an. Diese Abweichung der Entropie zwischen Rechnung und Experiment wird durch die nicht korrekte Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials bei Standarddruck hervorgerufen.

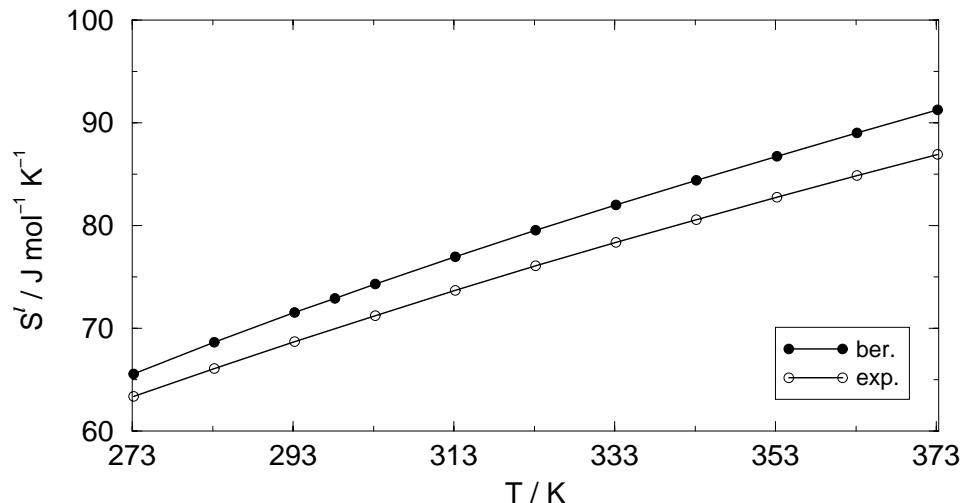


Abbildung IV.15: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Entropie von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

Tabelle IV.7: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Entropie von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325$ Pa

T / K	273.15	298.15	313.15	333.15	353.15	373.15
S (ber.) / J mol ⁻¹ K ⁻¹	65.59	72.91	76.96	82.04	86.73	91.26
S (exp.) / J mol ⁻¹ K ⁻¹	63.37	69.95	74.68	78.36	82.76	86.91
Δ / %	3.5	4.2	3.0	4.7	4.8	5.0

Berechnung der Enthalpie Sehr gute Ergebnisse werden auch für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der molaren Enthalpie H^l flüssigen Wassers erhalten. Abbildung IV.16 zeigt, dass die berechnete und experimentelle Kurve nahezu parallel zueinander verlaufen und nur bzgl. der Ordinate um etwa 1.5 kJ mol⁻¹ gegeneinander verschoben sind. Dieser Sachverhalt beruht auf dem allgemeingültigen Zusammenhang:

$$H = T S + \mu \quad (\text{IV.40})$$

Die molare Enthalpie berechnet sich damit additiv aus dem Produkt $T S^l$ und μ^l . Da nun der Fehler der berechneten Entropie S^l mit der Temperatur zunimmt, im Gegensatz dazu der Fehler des berechneten chemischen Potentials μ^l mit der Temperatur abnimmt, kommt es bei der Berechnung der Enthalpie zu einer Fehlerkompensation in der Temperaturabhängigkeit, was letztendlich zu der Parallelverschiebung führt. Der Fehler der berechneten Enthalpie beträgt bei einer Temperatur von 273.16 K etwa 0.7 %, bei 373.15 K etwa 0.86 %.

Tabelle IV.8: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Enthalpie von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

T / K	273.15	298.15	313.15	333.15	353.15	373.15
$H \text{ (ber.)} / \text{kJ mol}^{-1}$	-216.80	-214.76	-213.56	-211.98	-210.43	-208.86
$H \text{ (exp.)} / \text{kJ mol}^{-1}$	-218.21	-216.36	-215.20	-213.68	-212.17	-210.67
$\Delta / \%$	0.64	0.74	0.76	0.79	0.82	0.86

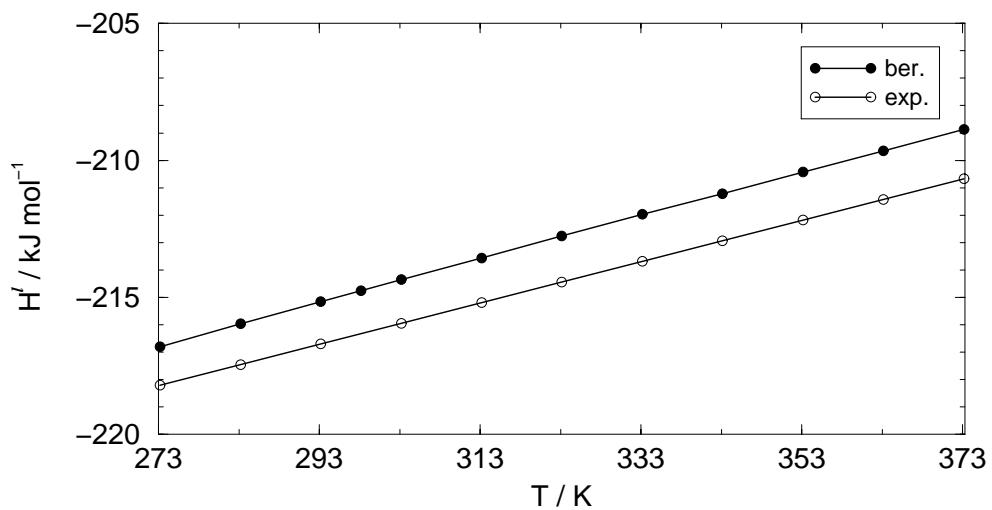


Abbildung IV.16: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Enthalpie von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Berechnung der Dichte In ihrer Temperaturabhängigkeit wird die Dichte von flüssigem Wasser nicht in befriedigender Weise vorausberechnet, wie aus Abbildung IV.17 bzw. Tabelle IV.9 zu entnehmen ist. Für niedrige Temperaturen weist die berechnete Dichte einen größeren Wert auf, als die experimentelle. So beträgt bei 273.15 K der Fehler 5.3 %. Bei etwa 305 K stimmt die berechnete Dichte mit dem experimentellen Wert von 994.13 kg m^{-3} überein. Für Temperaturen über 305 K nimmt die Abweichung der berechneten Kurve von der experimentellen Kurve immer weiter zu. Bei 373.15 K beträgt die Abweichung vom Experiment -8.5 %.

Tabelle IV.9: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

T / K	273.15	298.15	313.15	333.15	353.15	373.15
$d \text{ (ber.)} / \text{kg m}^{-3}$	1052.53	1007.66	981.37	946.56	911.67	876.43
$d \text{ (exp.)} / \text{kg m}^{-3}$	999.84	996.71	992.21	983.19	971.78	958.37
$\Delta / \%$	5.3	1.1	-1.1	-3.7	-6.2	-8.5

Die Fehler in der berechneten Dichte liegen somit über den gesamten Temperaturbereich hinweg unter absolutgenommen 9 %. Das bedeutet, dass zwar die Temperaturabhängigkeit der Dichte schlecht wiedergegeben wird, aber die Dichte mit weniger als 9 % Fehler doch zufriedenstellend berechnet werden kann. Auch kann aus dem bereits in Kapitel III.5.5.2 bezeichneten Grund das experimentell feststellbare Dichtemaximum von Wasser bei etwa 277 K nicht berechnet werden.

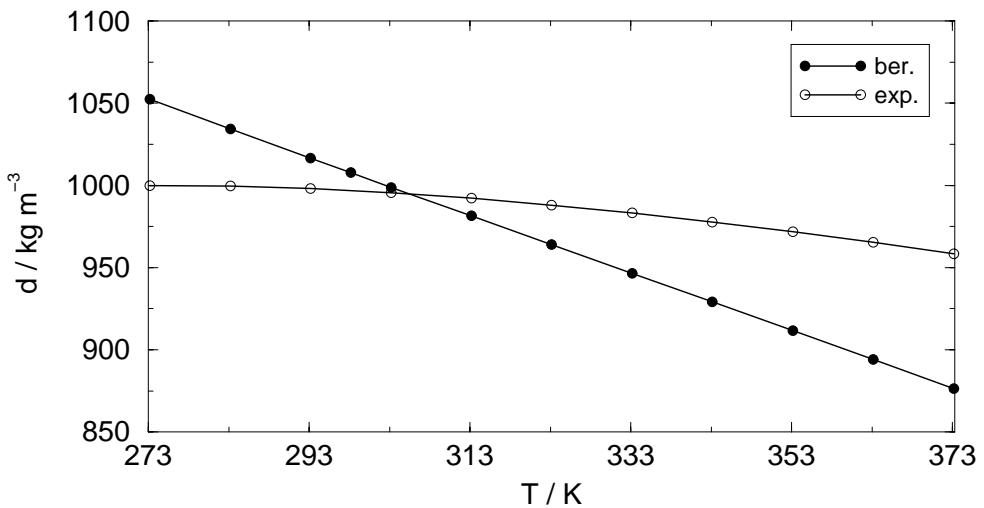


Abbildung IV.17: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Berechnung des isobaren Ausdehnungskoeffizienten Aufgrund der schlecht vorausberechneten Temperaturabhängigkeit der Dichte flüssigen Wassers bei $p = 101325 \text{ Pa}$ zeigt der isobare Ausdehnungskoeffizient α' erwartungsgemäß eine hohe Abweichung von den experimentell bestimmten Werten. So wird der isobare Ausdehnungskoeffizient über den gesamten Temperaturbereich um nahezu den Faktor drei überschätzt.

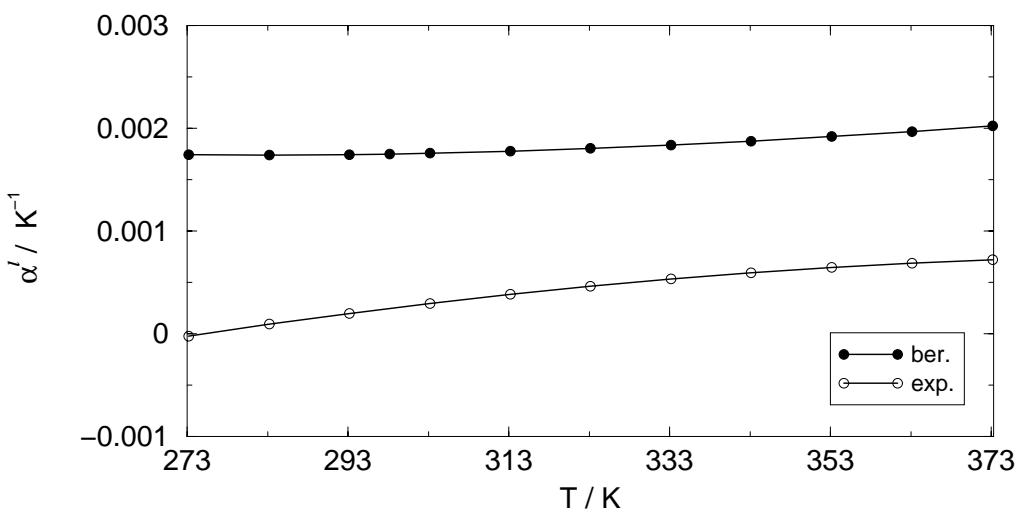


Abbildung IV.18: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten isobaren Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Berechnung der isothermen Kompressibilität Ein graphischer Vergleich der Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität von kondensiertem Wasser β^l bei einem Druck von $p = 101325$ Pa ist in Abbildung IV.19 dargestellt. Daraus ist sofort ersichtlich, dass β^l nur für niedrige Temperaturen mit einigermaßen kleinem Fehler berechnet werden kann. So beträgt bei 273.16 K die Abweichung der Rechnung vom Experiment 35 %. Bei 373.15 K hingegen unterscheiden sich Rechnung und Experiment um etwa den Faktor 2.7.

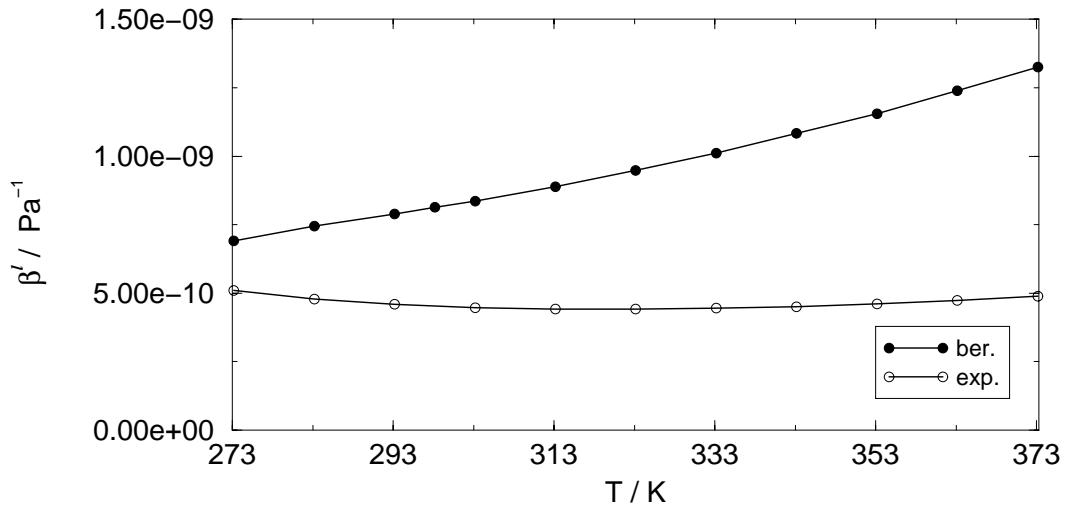


Abbildung IV.19: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten isothermen Kompressibilität von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

Berechnung der Wärmekapazität bei konstantem Druck Wesentlich besser als α^l und β^l wird die Wärmekapazität c_p^l von flüssigem Wasser bei konstantem Druck vorherberechnet.

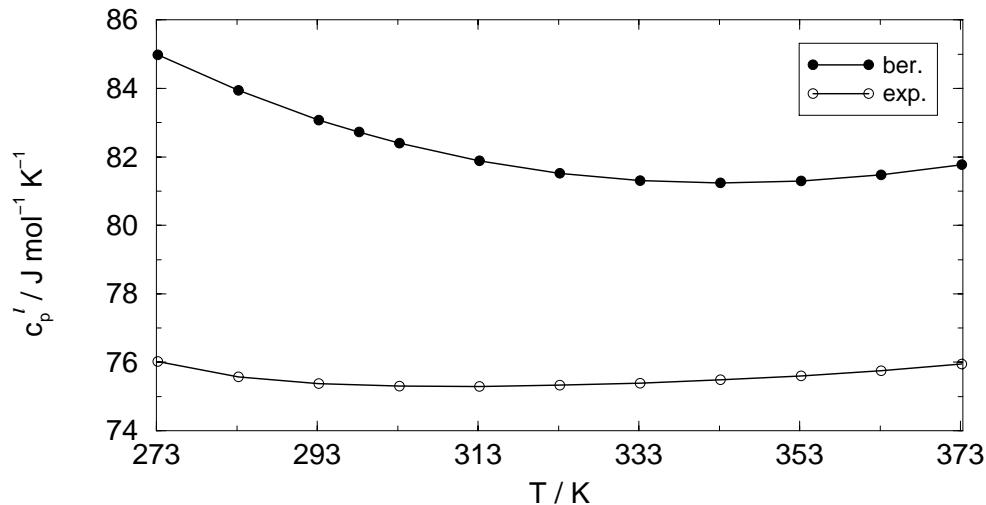


Abbildung IV.20: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Wärmekapazität bei konstantem Druck von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa

Bei einer Temperatur von 273.16 K ist die größte Abweichung vom Experiment mit 11.8 % zu finden, die dann mit zunehmender Temperatur auf etwa 7.7 % bei 373.15 K abfällt. Da während des Anpassungsprozesses der LJ-Parameter an experimentelle thermodynamische Größen die Wärmekapazität c_p^l nicht berücksichtigt wurde, liefert ihre Vorausberechnung doch gute Ergebnisse.

Berechnung der Wärmekapazität bei konstantem Volumen Etwas schlechtere Ergebnisse werden für die Berechnung der Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v^l erzielt. Hierfür beträgt die Abweichung vom Experiment über den gesamten Temperaturbereich etwa 18 %.

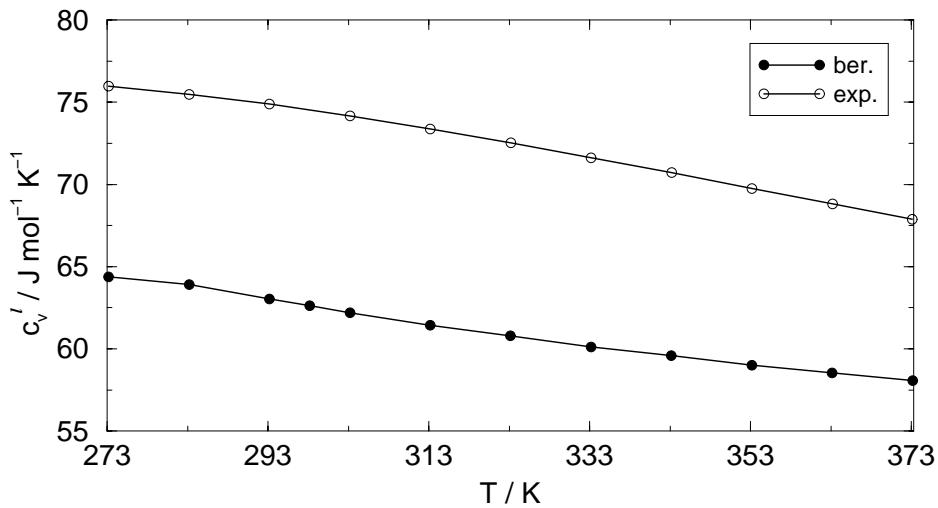


Abbildung IV.21: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Wärmekapazität bei konstantem Volumen von flüssigem Wasser bei $p = 101325 \text{ Pa}$

Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse Mit dem in Kapitel IV.3.3 an einige experimentell gegebene thermodynamische Stützpunkte angepassten ladungsabhängigen LJ-Parametersatz zur Beschreibung der Eigenschaften reinen kondensierten Wassers wurden zunächst wesentliche thermodynamische Größen in einem Temperaturbereich von 273.15 K bis 453.15 K und einem Druckbereich von etwa 0.87 kPa bis etwa 833 kPa berechnet.

Die berechnete Dampfdruckkurve stimmt zufriedenstellend mit der experimentell bestimmten überein. Die Dichte von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve wird gerade in ihrer Temperaturabhängigkeit nicht gut wiedergegeben. Hingegen liefern die Berechnungen der Verdampfungs-entropie und der Verdampfungsenthalpie auch über einen großen Temperaturbereich hinweg sehr gute Resultate.

Auch die temperaturabhängige Berechnung thermodynamischer Eigenschaften bei Standarddruck führt zu guten Resultaten. So werden insbesondere das chemische Potential und die Enthalpie mit Fehlern unter 1 % berechnet. Die Entropie zeigt mit Fehlern unter 5 % eine etwas größere Abweichung von experimentellen Daten. Da die Dichte in ihrer Temperaturabhängigkeit nur mit Abweichungen unter 8.5 % vom Experiment berechnet werden kann, zeigen auch die berechneten Ausdehnungskoeffizienten starke Abweichungen zu experimentellen Messdaten. Auch die isotherme Kompressibilität wird nur unbefriedigend berechnet. Die Wärmekapazität bei konstantem Druck wird mit Fehlern von etwa 10 %, die Wärmekapazität bei konstantem Volumen mit Fehlern von etwa 18 % berechnet.

Zusammenfassend betrachtet, werden die primären thermodynamischen Größen wie das chemische Potential, die Enthalpie und die Entropie sehr gut berechnet. Daraus durch Differentiation nach der Temperatur oder dem Druck gebildete Größen zeigen wesentlich größere Abweichungen zu experimentell gewonnenen Messdaten.

IV.3.4.4 Berechnung der intramolekularen Wasserstruktur und der Paarverteilungsfunktionen

Beim Übergang von Wasser aus der idealen Gasphase in die kondensierte Phase ergibt sich nach den quantenmechanischen bzw. den *RISM-SCF*-Rechnungen eine Änderungen der intramolekularen Wasserstruktur. So nimmt der H-O-Bindungsabstand nur unwesentlich von 0.9432 Å auf 0.94126 Å ab. Wesentlich stärker hingegen ist die Aufweitung des H-O-H-Bindungswinkels α von 106.8° in der Gasphase hin zu 109.3° in der kondensierten Phase. In Abbildung IV.22 ist die berechnete Temperaturabhängigkeit des Bindungswinkels α bei einem Standarddruck $p = 101325$ Pa dargestellt. Daraus ist eine Abnahme des Bindungswinkels von $\alpha = 109.35$ ° bei $T = 273.15$ K auf $\alpha = 109.06$ ° bei $T = 373.15$ K zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur bildet sich also der bei 273.15 K nahezu erreichte Tetraederwinkel stetig zurück in Richtung des Gasphasenwertes. Ausgeprägter ist dieses Verhalten bzgl. des Bindungswinkels entlang der Dampfdruckkurve zu beobachten. Auch hier sinkt α mit zunehmender Temperatur stetig ab. So beträgt bei 543.15 K und zugehörigem berechnetem Dampfdruck der Bindungswinkel nur noch etwa 108.8°. Würde man die Berechnungen bis hin zum kritischen Punkt fortsetzen, so ist anzunehmen, dass sich der Bindungswinkel immer weiter in Richtung des Gasphasenwinkels verkleinern wird.

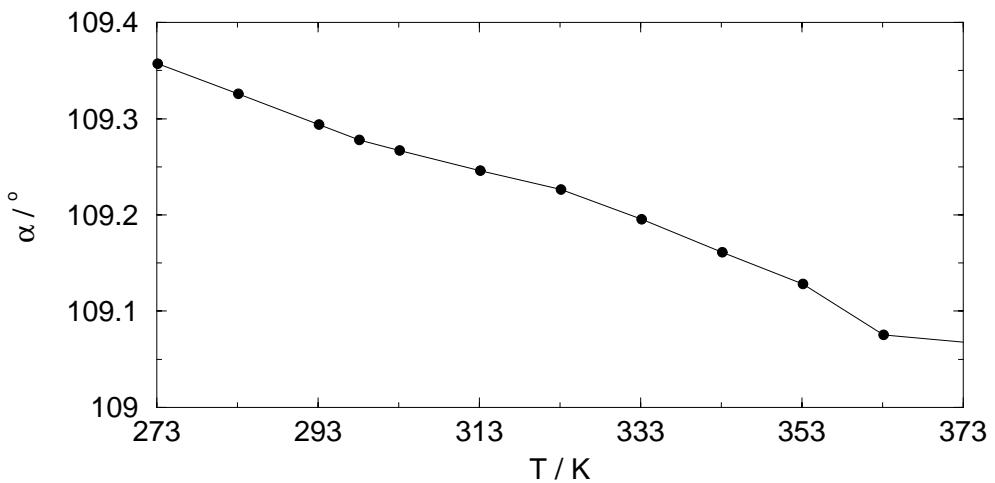


Abbildung IV.22: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Bindungswinkels H-O-H eines Wasser-Moleküls der kondensierten Phase bei Standarddruck $p = 101325$ Pa

In den Abbildungen IV.23, IV.24 und IV.25 werden die durch die Kopplung *SSOZ/MOPAC* berechneten Paarverteilungsfunktionen mit aus Neutronenstreuexperimenten bestimmten Paarverteilungsfunktionen [127] bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa verglichen. Die darin auftretenden Abweichungen zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktionen sind teilweise signifikant. So zeigt das Maximum der berechneten O-H-Paarverteilungsfunktion mit etwa 1.5 Å einen starken Links-Shift von 0.4 Å gegenüber der experimentellen Kurve. Aus der Berechnung resultieren daher mit 1.5 Å zu kurze Wasserstoffbrückenbindungen.

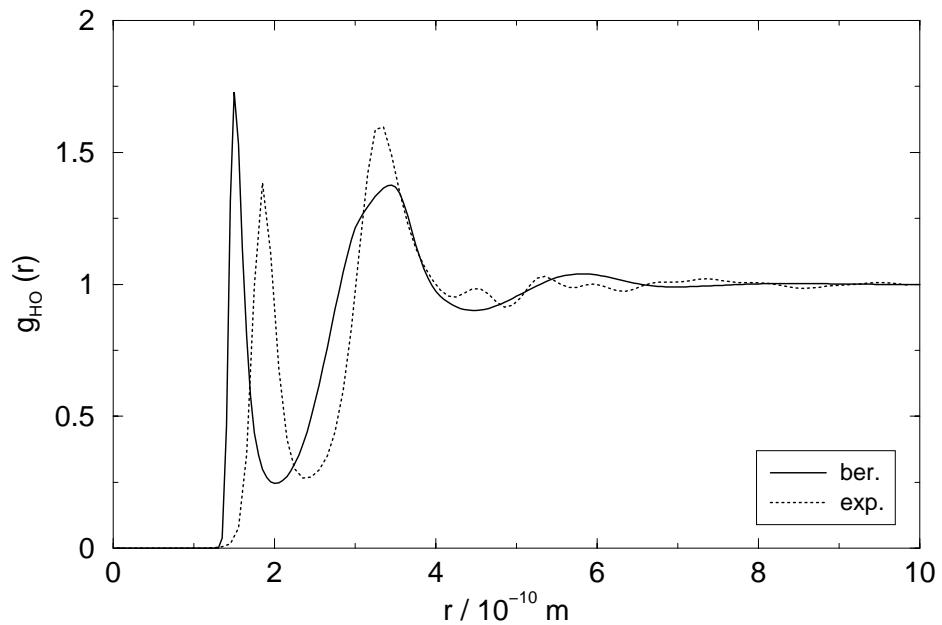


Abbildung IV.23: Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten H-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa

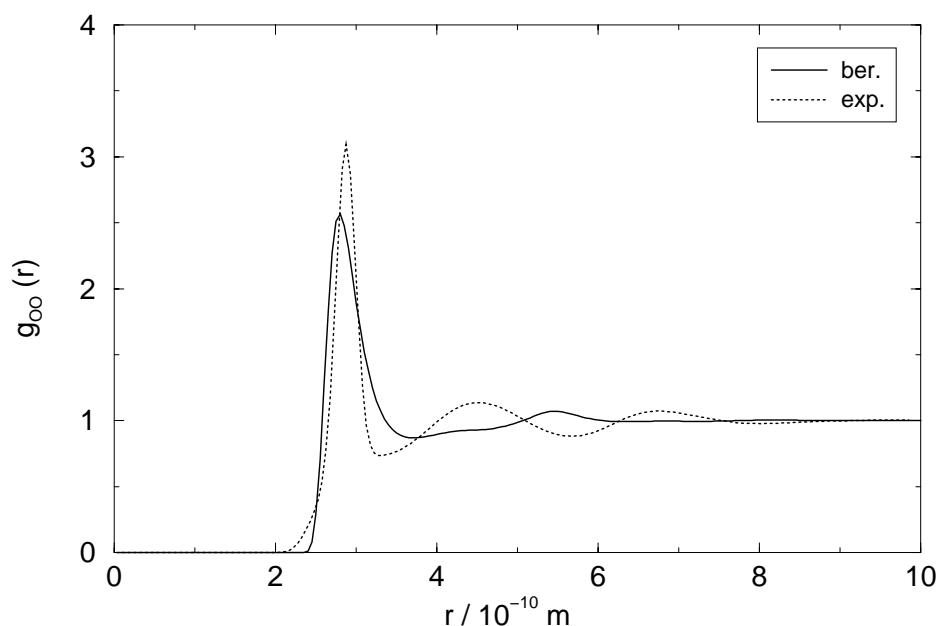


Abbildung IV.24: Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten O-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa

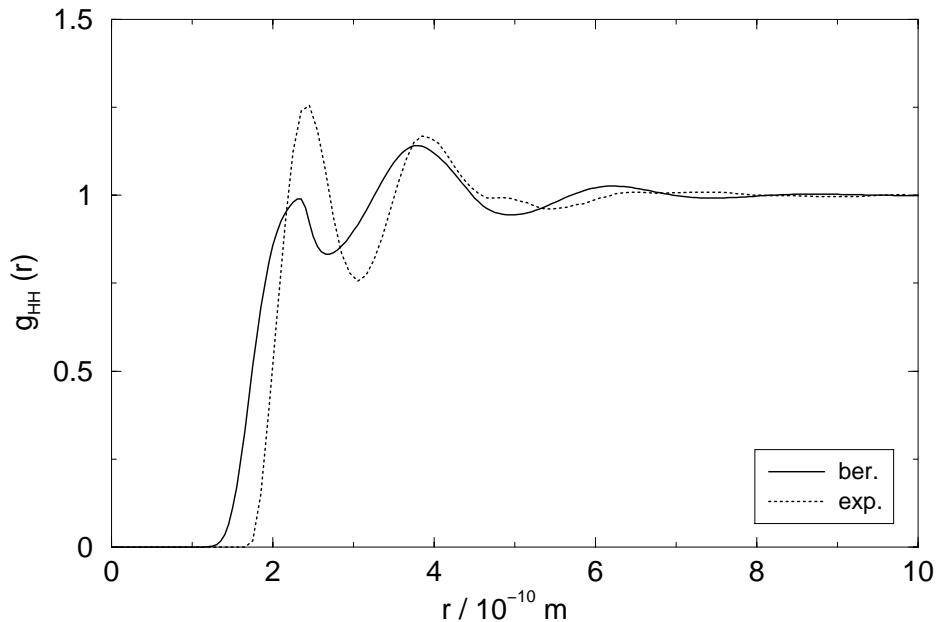


Abbildung IV.25: Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten H-H-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15\text{ K}$ und $p = 101325\text{ Pa}$

Hingegen ist eine gute Übereinstimmung für die berechnete und gemessene O-O-Paarverteilungsfunktion zu finden. Das berechnete erste Maximum liegt bei etwa 2.8 \AA und zeigt somit gegenüber der experimentellen Kurve mit dem ersten Maximum bei 2.88 \AA nur einen schwachen Links-Shift. Der erste Peak der berechneten H-H-Paarverteilungsfunktion liegt bei 2.3 \AA , der entsprechende experimentelle Peak ist bei 2.4 \AA zu finden. Allerdings ist ein starker Unterschied zwischen den Peakhöhen zu beobachten.

IV.3.4.5 Berechnung elektronischer Eigenschaften

Beim Übergang von der idealen Gasphase zur kondensierten Phase ändern sich die elektronischen Eigenschaften eines Wassermoleküls in signifikanter Weise, wie ein Vergleich der Partialladungen in Tabelle IV.10 zeigt. Zusätzlich zu der hier in der Arbeit berechneten Partialladungsverteilung sind noch die Partialladungen in Wasser nach weiteren Rechenmethoden, Basisätzen und weiteren Partialladungsmodellen berechnet und in die Tabelle mitaufgenommen worden. Aus dieser Übersicht wird die Bandbreite der berechneten Partialladungsverteilung sowohl in idealer Gasphase, als auch in kondensierter Phase deutlich. Hier zeigen sich doch signifikante Unterschiede je nach zugrundeliegender Rechenmethode, Basissatz und Partialladungsmodell. Alle Berechnungen hingegen zeigen vom Übergang eines Wassermoleküls aus der idealen Gasphase in die kondensierte Phase eine Zunahme in der Aufteilung der Partialladungen auf die einzelnen Atome. Deutliche Unterschiede ergeben sich aber wiederum in der Größe der Zunahme. Eine Zunahme von nur 0.033 e_0 wurde mit *Gaussian 98* unter Verwendung der Rechenmethode/Basisatz-Kombination *RHF/3-21G* in Kombination mit dem *PCM*-Modell erhalten. Wesentlich stärker ist die Zunahme nach der *MOPAC 93*-Rechnung mit dem semiempirischen Verfahren *MNDO* und dem *ESP/scaled-Ladungsmodell*. Sie beträgt hier 0.086 e_0 . Dadurch sind zum einen natürlich wesentliche Differenzen in den Gasphasendipolmomenten bzw. in den Dipolmomenten der kondensierten Phase bedingt. Zum anderen ergeben sich ungleich starke Zunahmen der Dipolmente der kondensierten

Phase im Vergleich zur Gasphase. In [53] werden berechnete und aus Röntgenstreudaten gewon-
nene Dipolmomente flüssigen Wassers zwischen 2.1 D und 2.95 D angegeben.

Tabelle IV.10: Vergleich der berechneten Partialladungen eines Wasserstoffatoms in einem Was-
sermolekül in idealer Gasphase und kondensierter Phase

QM-Methode	Ladungsmodell	(g)	(l)
MNDO (<i>MOPAC 93, RISM/SCF, diese Arbeit</i>)	<i>ESP/unscaled</i>	0.283	0.356
AM1 (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>density</i>	0.191	0.258
AM1 (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>Mulliken</i>	0.223	0.297
AM1 (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>ESP</i>	0.227	0.307
PM3 (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>density</i>	0.179	0.246
PM3 (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>Mulliken</i>	0.187	0.262
PM3 (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>ESP</i>	0.189	0.268
MNDO (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>density</i>	0.163	0.215
MNDO (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>Mulliken</i>	0.205	0.263
MNDO (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>ESP/unscaled</i>	0.283	0.343
MNDO (<i>MOPAC 93, COSMO</i>)	<i>ESP/scaled</i>	0.402	0.488
RHF/3-21G (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>Mulliken</i>	0.366	0.399
RHF/3-21G (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>AIM</i>	0.462	0.497
RB3LYP/3-21G (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>Mulliken</i>	0.319	0.353
RB3LYP/3-21G (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>AIM</i>	0.416	0.453
RHF/6-31G (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>Mulliken</i>	0.406	0.444
RB3LYP/6-31G (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>Mulliken</i>	0.359	0.399
RB3LYP/6-31G (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>AIM</i>	0.480	0.519
RHF/6-31G(d,p) (<i>Gaussian 98, PCM</i>)	<i>Mulliken</i>	0.335	0.369

Basierend auf dem Punktladungsmodell ergeben sich nach den Berechnungen in dieser Arbeit für die ideale Gasphase ein Dipolmoment von 1.53 D und für die kondensierte Phase bei Standardbedingungen ein Dipolmoment von etwa 1.86 D. Das entspricht einer Zunahme des Dipolmomentes um etwa 0.33 D.

In der nachfolgenden Abbildung ist die berechnete Partialladung am Wasserstoffatom in einem Wassermolekül und das Dipolmoment von flüssigem Wasser temperaturabhängig bei einem Standarddruck von $p = 101325$ Pa graphisch dargestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass mit steigender Temperatur die Partialladung q_H und das Dipolmoment des flüssigen Wassers in Richtung der entsprechenden Gasphasenwerte leicht abnehmen. Der polarisierende Einfluss der Umgebung auf ein Wassermolekül nimmt offensichtlich ab. Physikalisch-chemisch kann dieser Gang in der folgenden Weise interpretiert werden: Mit steigender Temperatur sinkt die Dichte, der Abstand eines Wassermoleküls zu seinen nächsten Nachbarn nimmt somit zu und der Einfluss der nächsten Nachbarn auf dieses Molekül sinkt, was unmittelbar die Abnahme des Dipolmomentes zur Folge hat.

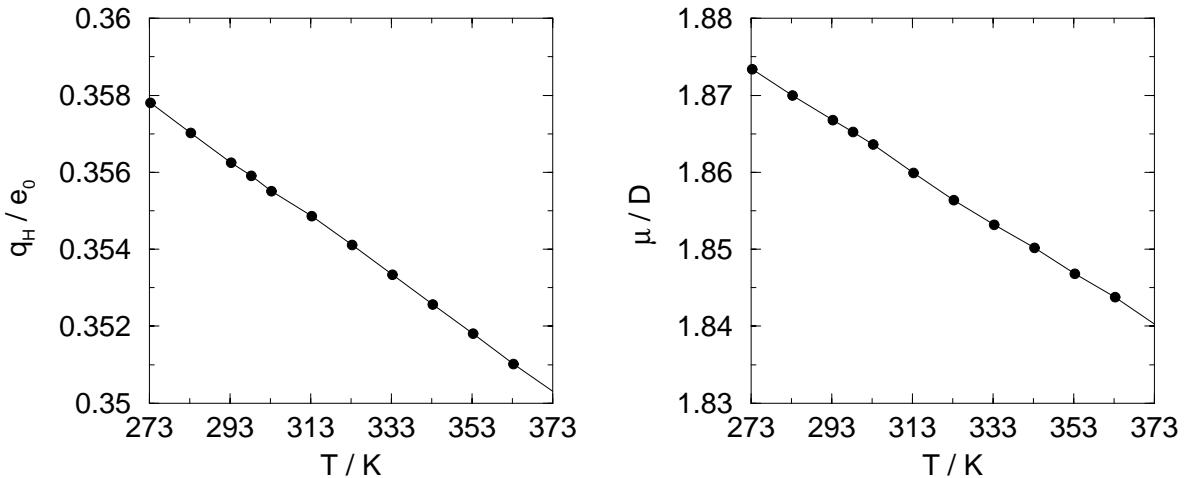


Abbildung IV.26: Berechnete Temperaturabhängigkeit der Partialladung am Wasserstoffatom und des Dipolmomentes eines Wasser-Moleküls der kondensierten Phase bei Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

IV.4 Entwicklung von Potentialparametersätzen zur Berechnung von Eigenschaften von Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung

IV.4.1 Spezifikation des Wassermodells

Den weiteren Berechnungen wird das in Kapitel IV.3 entwickelte Wassermodell zugrunde gelegt. Dabei werden auch bei temperaturabhängigen Berechnungen folgende, von der Temperatur abhängige Größen des reinen Wassers berücksichtigt: ρ , Bindungsabstand r_{HO} , Bindungswinkel α_{HOH} , q_i , σ_{ij} und ε_{ij} .

IV.4.2 Spezifikation des Potentialmodells

In Analogie zu den bereits in dieser Arbeit verwendeten Potentialmodellen zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung wird wiederum das Coulombpotential mit dem Lennard-Jones-Potential entsprechend Kapitel III.1.2 überlagert.

$$U \left((r_{ij})_{i,j=1 \dots 3} \right) = \sum_{i=1}^{N_u} \sum_{j=1}^3 \left(u_{ij}^C(r_{ij}) + u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \right) \quad (\text{IV.41})$$

worin durch

$$u_{ij}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{IV.42})$$

der Coulombanteil und durch

$$u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (\text{IV.43})$$

der Lennard-Jones-Anteil gegeben ist. Der Index i bezieht sich auf ein Site der gelösten Komponente u mit N_u Sites, der Index j auf ein Site des Solvens, hier Wasser mit 3 Sites.

Sowohl Methan als auch Ethan sind ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut. Daher sind bei Nichtanwendung der LB-Mischungsregeln zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Methan bzw. Ethan und Wasser die folgenden acht Potentialparameter anzupassen:

$$\tau_j \in \{\sigma_{CH}, \sigma_{CO}, \sigma_{HH}, \sigma_{HO}, \varepsilon_{CH}, \varepsilon_{CO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{HO}\} \quad (\text{IV.44})$$

IV.4.3 Anpassung von Potentialparametern zur Berechnung der Eigenschaften von Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung

IV.4.3.1 Wahl der Verfahren zur Parameterbestimmung

In Kapitel III.5.3.2 wurden drei Verfahren zur Bestimmung von Potentialparametern vorgestellt, so das *Monte-Carlo-Verfahren*, die *Methode des steilsten Abstiegs* und das *Gitterscan-Verfahren*. Zur Bestimmung der Potentialparameter reinen flüssigen Wassers erwies sich die *Methode des steilsten Abstiegs* als ungeeignet. Zu sehr guten Resultaten hingegen führte die Anwendung des *Gitterscan-Verfahrens*. Zur Potentialparameterbestimmung von Methan bzw. Ethan in Wasser ist das *Gitterscan-Verfahren* aus Rechenzeitgründen völlig ungeeignet, wie folgende Abschätzung zeigen soll: Bei einer Wahl von N_k Gitterstützpunkten pro anzupassendem Potentialparameter ergeben sich insgesamt N_G Gitterstützpunkte, an denen die SSOZ-Gleichung zu lösen ist. Nimmt man weiterhin zur Lösung der SSOZ-Gleichung für Methan bzw. Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung eine Rechenzeit von etwa 1 min bzw. 2 min an, so ergeben sich bei für jeden Parameter gleicher Gitterstützpunktzahl die in Tabelle IV.11 angegebenen Rechenzeiten.

Tabelle IV.11: Abschätzung der Rechenzeit zur Parameterbestimmung für Methan bzw. Ethan in Wasser bei Anwendung des *Gitterscan-Verfahrens*

N_k	N_G	t für Methan	t für Ethan
2	256	4.2 h	8.4 h
3	6561	4.5 d	9 d
4	65536	45 d	90 d
5	390625	271 d	1.5 a
6	1679616	3.2 a	6.4 a

Aus dieser Abschätzung wird ersichtlich, dass bei Wahl einer vernünftigen Zahl von Gitterpunkten mit $N_k > 6$ die Rechenzeit indiskutabel hoch wird. Die Zahl der Gitterstützpunkte muss aus folgenden Gründen so hoch gewählt werden: Zum einen ist nicht bekannt, in welchem Bereich die Potentialparameter, die zu den experimentellen thermodynamischen Daten führen, liegen, so dass ein großer Parameterbereich abgescannt werden muss. Zum anderen darf die Gitterschrittweite nicht zu groß gewählt werden, um die gesuchten Potentialparameter erfassen zu können. Aus diesen Gründen ist das *Gitterscan-Verfahren* in dieser Form nicht mehr einsetzbar.

Deshalb wird in dieser Arbeit ausschließlich das *Monte-Carlo-Verfahren* zur Bestimmung der Potentialparameter für Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung verwendet. Dazu werden per Zufallszahlengenerator τ_j Sätze an Potentialparametern erstellt, für diese die SSOZ-Gleichung gelöst und die Solvatationsgrößen $\Delta\mu^{sol}$, ΔS^{sol} und V^{sol} berechnet. Die so berechneten Solvatationsgrößen werden mit experimentellen Daten verglichen und diejenigen Parametersätze, deren zugehörigen Solvatationsgrößen zu den geringsten Abweichungen von experimentellen Daten führen, bilden Grundlage für weitere Untersuchungen.

IV.4.3.2 Experimentell gegebene Stützpunkte

Für unendlich verdünnte wässrige Lösungen von Methan bzw. Ethan sind in der Literatur experimentell bestimmte molare Solvatationsenergien nach Gibbs und Solvatationsentropien temperaturabhängig bei einem Standarddruck von $p = 101325$ Pa angegeben.

Tabelle IV.12: Experimentell bestimmte thermodynamische Größen von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Standarddruck $p = 101325$ Pa

T / K	$\Delta\mu^{sol} / J \text{ mol}^{-1}$ [145]	$\Delta S^{sol} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [145]	$V^{sol} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [22]
283.15	7306.44	-76.70	-
298.15	8383.68	-66.85	37.3
313.15	9310.29	-56.68	-
328.15	10082.40	-46.18	-

* Als Bezugszustand dienen das ideale Gas mit der Konzentration 1 mol dm^{-3} bzw. in der kondensierten Phase die unendliche Verdünnung im Konzentrationsmaß mol dm^{-3}

Tabelle IV.13: Experimentell bestimmte thermodynamische Größen von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Standarddruck $p = 101325$ Pa

T / K	$\Delta\mu^{sol} / J \text{ mol}^{-1}$ [145]	$\Delta S^{sol} / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [145]	$V^{sol} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [22]
283.15	6289.73	-100.29	-
298.15	7672.40	-84.32	51.2
313.15	8824.95	-69.40	-
328.15	9760.24	-55.55	-

* Als Bezugszustand dienen das ideale Gas mit der Konzentration 1 mol dm^{-3} bzw. in der kondensierten Phase die unendliche Verdünnung im Konzentrationsmaß mol dm^{-3}

IV.4.3.3 Iterationsalgorithmus und Iterationsparameter

Die Berechnungen wurden mit dem in Kapitel III.3.5 entwickelten β -*Extrapolationsverfahren* in Kombination mit dem Programm paket *MOPAC 93* nach dem in Kapitel IV.2 vorgestellten Algorithmus durchgeführt. Die Iterationsparameter zur Lösung der SSOZ-Gleichung wurden wie folgt gewählt:

$$\alpha = 1.08, \beta_0 = 0.5, c_{max} = 3, s_{extra} = 3, \varepsilon_{excess} = 5 \cdot 10^{-5}, N = 512, \Delta r = 0.05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

IV.4.4 Ergebnis der Parameteranpassung

Den Berechnungen wurde dabei die *MOPAC 93/MNDO* optimierte Gasphasenmolekülstruktur mit den zugehörigen *ESP/unscaled-Partialladungen* (Tabellen IV.14 und IV.15) zugrundegelegt. Da sich beim Übergang von der idealen Gasphase in die unendlich verdünnte wässrige Lösung die Partialladungsverteilung in Methan bzw. Ethan nur unwesentlich änderte, war eine ladungsabhängige Anpassung der LJ-Parameter nicht notwendig. Zur Bestimmung der Potentialparameter für Methan bzw. Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung wurde der in Tabelle IV.16 angegebene Gitterbereich unter Verwendung des *Monte-Carlo-Verfahrens* untersucht.

Tabelle IV.14: Interatomare Site-Site Abstände / Å in Methan nach Berechnungen mit *MOPAC 93/MNDO* und die zugehörigen *ESP/unscaled-Partialladungen* für die ideale Gasphase

	C	H	H	H	H
C	0.00000	1.10425	1.10425	1.10425	1.10425
H	1.10425	0.00000	1.80323	1.80324	1.80322
H	1.10425	1.80323	0.00000	1.80324	1.80323
H	1.10425	1.80324	1.80324	0.00000	1.80324
H	1.10425	1.80322	1.80323	1.80324	0.00000
q / e_0	-0.1562	0.0389	0.0389	0.0392	0.0392

Tabelle IV.15: Interatomare Site-Site Abstände / Å in Ethan nach Berechnungen mit *MOPAC 93/MNDO* und die zugehörigen *ESP/unscaled-Partialladungen* für die ideale Gasphase

	C	H	H	H	C	H	H	H
C	0.00000	1.10920	1.10919	1.10919	1.52092	2.18246	2.18245	2.18246
H	1.10920	0.00000	1.79126	1.79128	2.18246	2.54257	3.11024	2.54271
H	1.10919	1.79126	0.00000	1.79128	2.18246	2.54270	2.54257	3.11025
H	1.10919	1.79128	1.79128	0.00000	2.18246	3.11026	2.54270	2.54257
C	1.52092	2.18246	2.18246	2.18246	0.00000	1.10919	1.10920	1.10919
H	2.18246	2.54257	2.54270	3.11026	1.10919	0.00000	1.79127	1.79127
H	2.18245	3.11024	2.54257	2.54270	1.10920	1.79127	0.00000	1.79127
H	2.18246	2.54271	3.11025	2.54257	1.10919	1.79127	1.79127	0.00000
q / e_0	0.0100	-0.0034	-0.0025	-0.0012	-0.0053	0.0018	-0.0001	0.0007

Tabelle IV.16: Suchbereich für das *Monte-Carlo-Verfahren* zur Bestimmung von Potentialparametern von Methan bzw. Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung

Site-Site	$\sigma_{ij} / \text{Å}$	$\varepsilon_{ij} / \text{J mol}^{-1}$
CH	2.5 - 3.5	100 - 2000
CO	2.5 - 3.5	100 - 2000
HH	2.0 - 2.5	10 - 1000
HO	2.0 - 3.0	10 - 1000

Die so ermittelten Potentialparameter sind in Tabelle IV.17 angegeben:

Tabelle IV.17: Mit Hilfe des *Monte-Carlo-Verfahrens* bestimmte Potentialparameter für Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung

Site-Site	Methan		Ethan	
	σ_{ij} / Å	ε_{ij} / J mol ⁻¹	σ_{ij} / Å	ε_{ij} / J mol ⁻¹
CH	2.85	104.1	2.43	849.3
CO	3.23	1101.6	3.26	1246.4
HH	2.19	581.9	1.92	186.5
HO	2.15	569.1	1.92	175.9

IV.4.5 Untersuchung der angepassten Parametersätze bezüglich thermodynamischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften

IV.4.5.1 Methan

Thermodynamische Eigenschaften In den Graphiken IV.27 und IV.28 sind jeweils die berechnete und die experimentelle molare Solvatationsenergie nach Gibbs bzw. die Solvatationsentropie temperaturabhängig von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei einem Standarddruck $p = 101325$ Pa dargestellt. Ein direkter Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Werten ist in Tabelle IV.18 gegeben. Wie daraus ersichtlich ist, wird $\Delta\mu^{sol}$ bei 328.15 K mit nur -0.5 %-iger Abweichung zum experimentellen Wert berechnet. Mit fallender Temperatur nimmt jedoch die Abweichung stetig zu. So beträgt sie bei $T = 283.15$ K etwa -5.6 %. Wesentlich stärkere Abweichungen von experimentellen Daten hingegen sind bei der Solvatationsentropie zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Solvatationsentropie durch die negative Temperaturableitung der molaren Solvatationsenergie nach Gibbs gebildet wird. Dadurch zeigen geringe Abweichungen der berechneten molaren Solvatationsenergie nach Gibbs von experimentellen Daten einen wesentlich stärkeren Einfluss. Weiterhin wurde das partielle molare Volumen des Methans in unendlich verdünnter wässriger Lösung zu $37.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnet. Die Abweichung zum experimentellen Wert von $37.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegt hiermit nur bei etwa -0.6 %.

Für die Berechnungen mit Methan konnte für die Temperaturen 323.15 K, 363.15 K und 373.15 K keine Konvergenz in der SSOZ-Rechnung erzielt werden. Dafür konnte keine speziell in Betracht kommende Ursache eruiert werden.

Für Standardbedingungen wurden von Lue *et. al* ebenfalls thermodynamische Daten von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung berechnet [98]. Seine SSOZ/HNC-Rechnungen beziehen sich jedoch auf ein 1-Site-Methan in modifiziertem SPC-Wasser. Sein Wert für die molare Solvatationsenergie nach Gibbs wird mit 36.5 kJ mol^{-1} im Vergleich zum experimentellen Wert von 8.4 kJ mol^{-1} viel zu hoch berechnet. Die Abweichung ist größer als 100 %. Auch die berechnete Solvatationsentropie weicht mit $-92.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ * um etwa -38 % vom experimentellen Wert ($-66.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ab. Durch den hier in der Arbeit entwickelten Parametersatz konnte so eine erhebliche Verbesserung bei der Berechnung thermodynamischer Daten erzielt werden.

*Der Wert der Solvatationsentropie ΔS^{sol} ist davon abhängig, ob er nach 1. $\Delta S^{sol} = - \left(\frac{\partial \Delta\mu^{sol}}{\partial T} \right)_p$ oder 2. $\Delta S^{sol} = S^{sol}(p, T) - S^g(p, T)$ berechnet wird. Die Werte hier in der Arbeit beziehen sich auf 1, die Angaben nach [98] wurden darauf zurückgerechnet

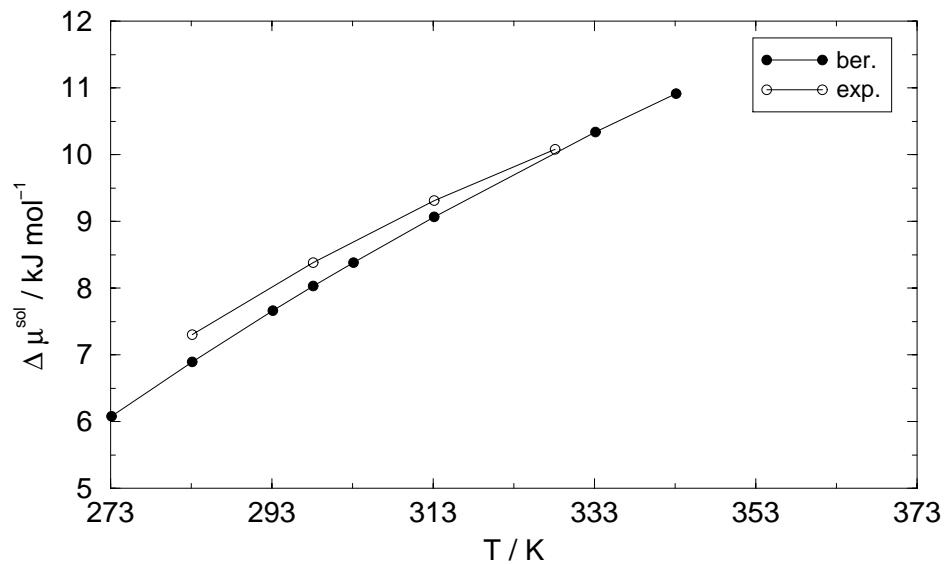


Abbildung IV.27: Temperaturabhängigkeit der molaren Solvationsenergie nach Gibbs von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

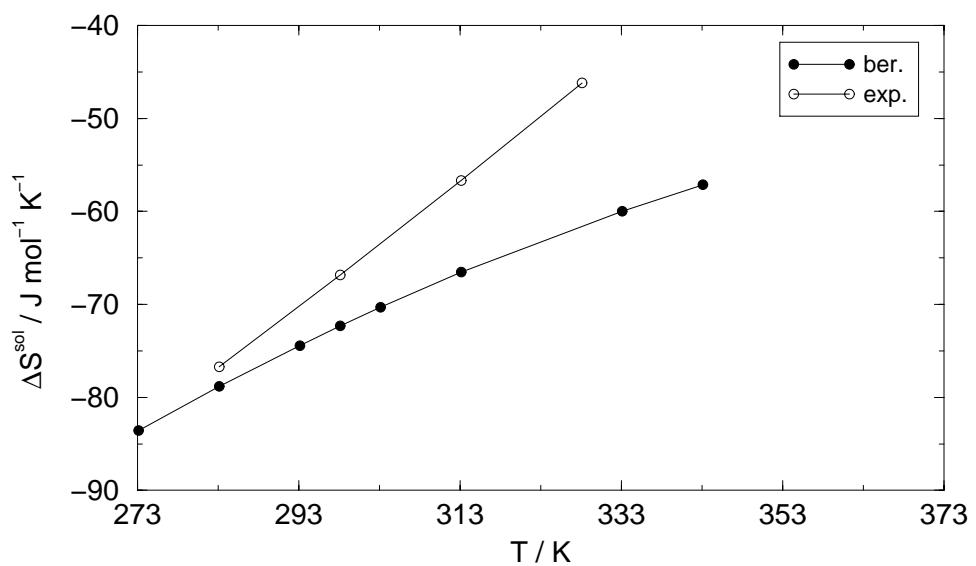


Abbildung IV.28: Temperaturabhängigkeit der molaren Solvationsentropie von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

Tabelle IV.18: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Solvatationsgrößen von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und einem Standarddruck $p = 101325$ Pa

	$\Delta\mu^{sol}$ / kJ mol^{-1}				ΔS^{sol} / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$			
	283.15	298.15	313.15	328.15	283.15	298.15	313.15	328.15
ber.	6.90	8.03	9.07	10.03	-78.83	-72.33	-66.55	-61.49
exp.	7.31	8.38	9.31	10.08	-76.70	-66.85	-56.68	-46.18
Δ / %	-5.6	-4.2	-2.6	-0.5	2.8	8.2	17.4	33.2

Strukturelle Eigenschaften Ein Vergleich der für die ideale Gasphase und unendlich verdünnte wässrige Lösung berechneten intramolekularen Strukturen zeigt keinerlei Veränderung. Die C-H-Bindungslänge beträgt 1.104 Å, der H-C-H-Bindungswinkel beträgt 109.5°.

Die für die unendliche Verdünnung berechneten Methan-Wasser-Site-Site-Paarverteilungsfunktionen sind in Abbildung IV.29 dargestellt. Es gibt keinerlei Neutronen- bzw. Röntgenstreumessungen bzgl. Methan in Wasser, so dass kein unmittelbarer Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist. Lue *et al.* [98] haben allerdings ebenfalls SSOZ/HNC-Rechnungen für Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung durchgeführt. Ihre Berechnungen beziehen sich jedoch nur auf ein Methan bestehend aus einem Site, so dass nur ein bedingter Vergleich der Paarverteilungsfunktionen möglich ist. Ein Vergleich der hier berechneten C-H- bzw. C-O-Paarverteilungsfunktion mit den CH_4 -H- bzw. CH_4 -O-Paarverteilungsfunktionen nach [98] zeigt, dass die jeweils ersten Peaks in ihren wesentlichen Charakteristika gut übereinstimmen.

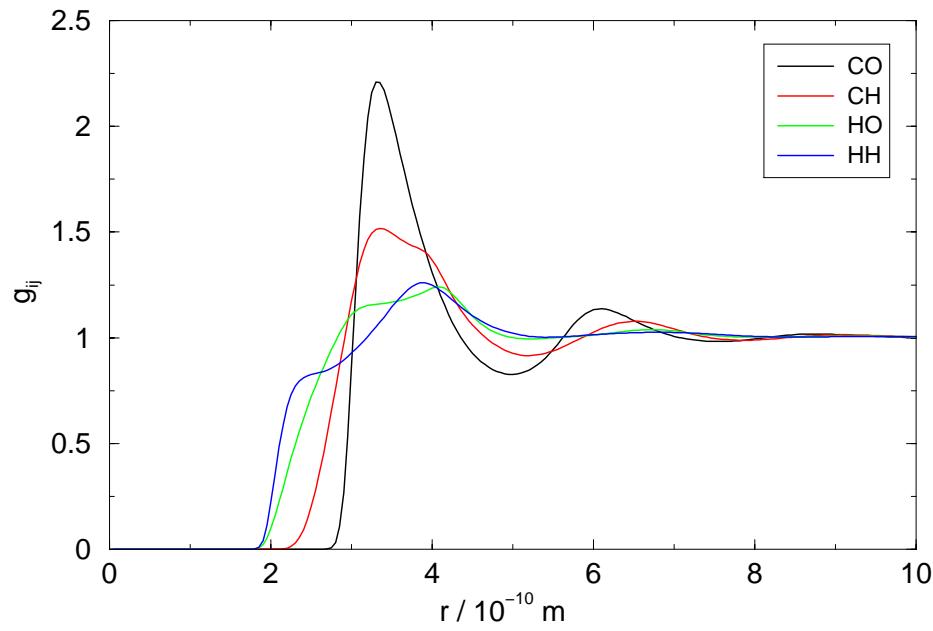


Abbildung IV.29: Berechnete Methan-Wasser-Site-Site-Paarverteilungsfunktionen

Elektronische Eigenschaften In Tabelle IV.19 ist die Partialladungsverteilung im Methan für die ideale Gasphase und für die unendlich verdünnte wässrige Lösung angegeben. Die Werte

beziehen sich dabei auf *MOPAC 93/MNDO*-Rechnungen. Die Partialladungen wurden nach dem *ESP/unscaled*-Ladungsmodell berechnet.

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass beim Übergang des Methans von der Gasphase in die Lösung eine geringe Zunahme der Partialladung am Kohlenstoffatom zu beobachten ist. Jedoch ist zu diesem Zeitpunkt keine gesicherte physikalisch-chemische Interpretation dieser Beobachtung möglich.

Tabelle IV.19: Mit *MOPAC 93/MNDO* berechnete Partialladungsverteilung von Methan für die ideale Gasphase und die unendlich verdünnte wässrige Lösung

	C	H	H	H	H
q (gas) / e_0	-0.1562	0.0389	0.0389	0.0392	0.0392
q (solv) / e_0	-0.1722	0.0430	0.0429	0.04030	0.0433

Die auf Basis des Punktladungsmodells (Gleichung (IV.1), Anhang D) berechneten Dipolmomente von Methan in der Gasphase bzw. in unendlich verdünnter Lösung betragen in beiden Fällen im Rahmen der numerischen Rechengenauigkeit 0.0 D.

IV.4.5.2 Ethan

Thermodynamische Eigenschaften Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten molaren Solvatationsenergie nach Gibbs bzw. Solvatationsentropie bei einem Standarddruck von $p = 101325$ Pa ist in Abbildung IV.30 bzw. IV.31 dargestellt. In Tabelle IV.20 ist ein unmittelbarer Vergleich der entsprechenden Daten gegeben. Wie daraus ersichtlich ist, wird die molare Solvatationsenergie nach Gibbs bei $T = 283.15$ K mit nur etwa 1.4 % Abweichung berechnet. Mit zunehmender Temperatur nimmt gleichzeitig auch die Differenz zwischen der thermodynamischen Größe aus Rechnung und Experiment zu. Ein ähnliches Bild zeigt der Vergleich der berechneten mit der experimentell bestimmten Solvatationsentropie. Auch hier ist für $T = 283.15$ K mit 2.2 % die niedrigste Abweichung vom Experiment gegeben, die auch mit zunehmender Temperatur auf bis zu etwa 43 % bei $T = 328.15$ K ansteigt. Für das partielle molare Volumen des Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung wurde ein Wert von $V^{sol} = 52.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnet.

Auch für die Berechnungen mit Ethan konnte für die Temperaturen 323.15 K, 363.15 K und 373.15 K keine Konvergenz in der SSOZ-Rechnung erzielt werden, wobei auch hierfür keine spezielle Ursache ermittelt werden konnte.

Lue *et al.* gibt im Rahmen der SSOZ/HNC-Theorie unter Verwendung eines 2-Site-Modells für Ethan berechnete Solvatationsgrößen in unendlich verdünnter wässriger Lösung an. Ebenso wie bei Methan weichen seine berechneten Werte stark von den experimentellen Daten ab. So betragen die berechnete molare Solvatationsenergie nach Gibbs $51.46 \text{ kJ mol}^{-1}$ (exp. 7.8 kJ mol^{-1}) und die Solvatationsentropie $-145.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ * (exp. $-84.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

*Der Wert der Solvatationsentropie ΔS^{sol} ist davon abhängig, ob er nach 1. $\Delta S^{sol} = - \left(\frac{\partial \Delta \mu^{sol}}{\partial T} \right)_p$ oder 2.

$\Delta S^{sol} = S^{sol}(p, T) - S^g(p, T)$ berechnet wird. Die Werte hier in der Arbeit beziehen sich auf 1, die Angaben nach [98] wurden darauf zurückgerechnet

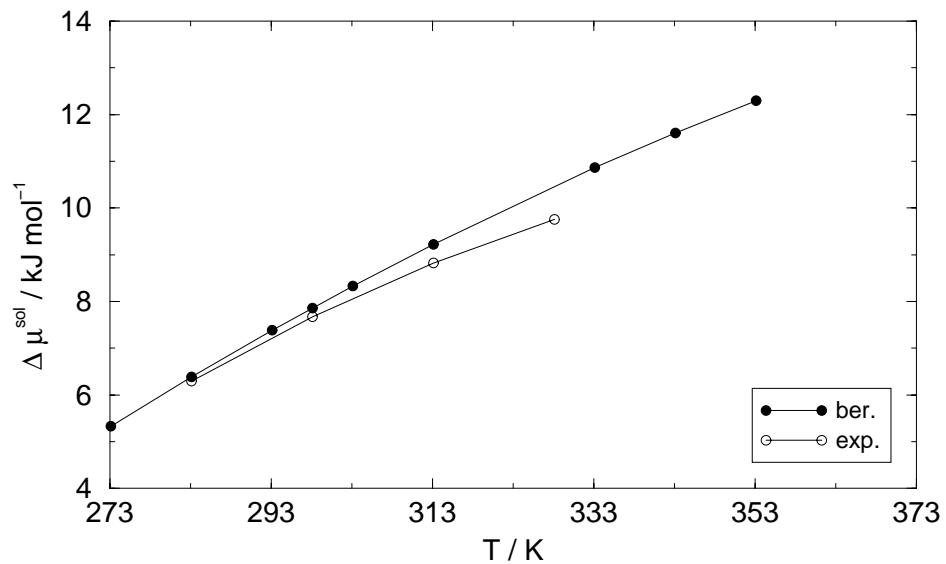


Abbildung IV.30: Temperaturabhängigkeit der molaren Solvationsenergie nach Gibbs von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

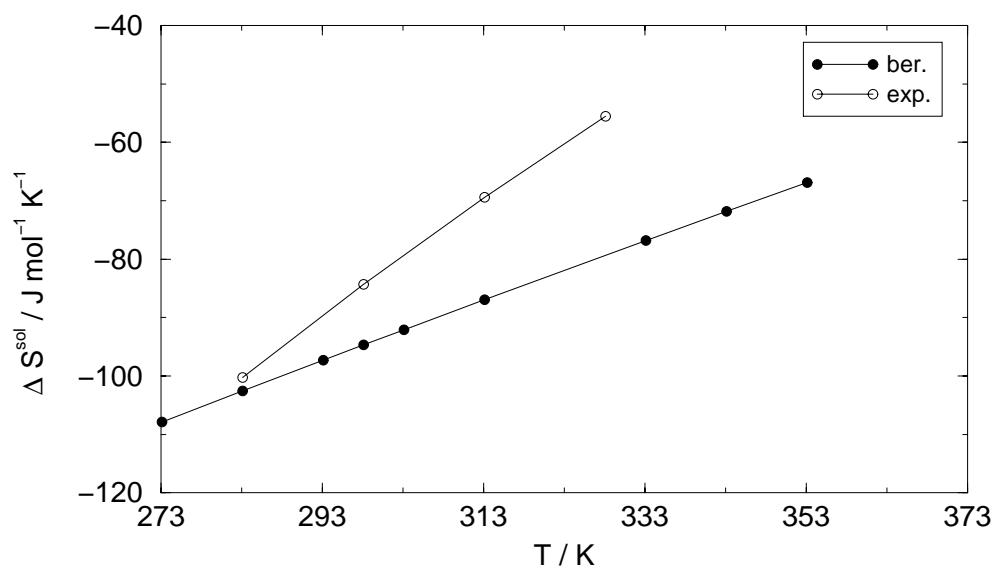


Abbildung IV.31: Temperaturabhängigkeit der molaren Solvationsentropie von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

Tabelle IV.20: Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Solvationsgrößen von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$

	$\Delta\mu^{sol} / \text{kJ mol}^{-1}$				$\Delta S^{sol} / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$			
	283.15	298.15	313.15	328.15	283.15	298.15	313.15	328.15
ber.	6.38	7.86	9.22	10.47	-102.54	-94.67	-86.93	-79.32
exp.	6.29	7.67	8.82	9.76	-100.29	-84.32	-69.40	-55.55
$\Delta / \%$	1.4	2.5	4.5	7.3	2.2	12.3	25.3	42.8

Ethan ist in der Lage, durch Rotation um die C-C-Einfachbindung (Abbildung IV.32) Konformationsisomere bzw. in diesem speziellen Fall Rotationsisomere auszubilden. Wie semiempirische oder ab-initio-Rechnungen für die Gasphase zeigen, ist das gestaffelte Isomer (Abbildung IV.33), bei dem die Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen um 60° gegeneinander verschoben sind, im Vergleich zum verdeckten Isomer (Abbildung IV.33) energetisch begünstigt.

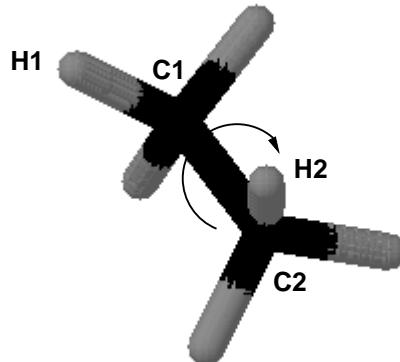


Abbildung IV.32: Rotationsmöglichkeit des Ethans um die C-C-Einfachbindung

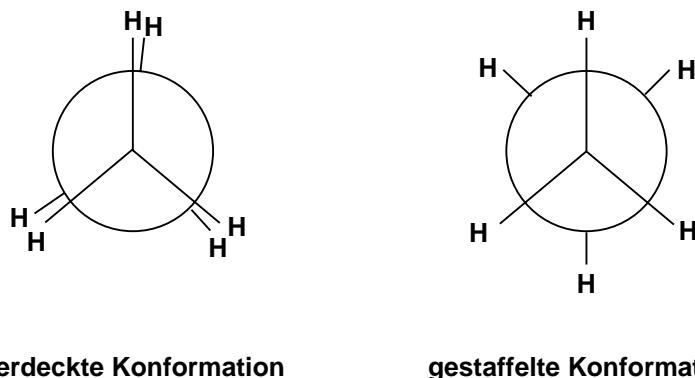


Abbildung IV.33: Newman-Projektionen des verdeckten und gestaffelten Konformationsisomers des Ethans

Die Konformationsisomere lassen sich einfach durch die Angabe des Diederwinkels δ zwischen den Atomen (H1-C1-C2-H2) beschreiben. So gilt für die verdeckte Konformation $\delta = 0^\circ$, wohingegen für die gestaffelte Konformation $\delta = 60^\circ$ gültig ist.

Unter Variation des Diederwinkels δ wurden die molaren Solvationsenergien nach Gibbs für die verschiedenen möglichen Konformationen des Ethans berechnet. Das Resultat ist in Abbildung IV.34 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass für den Übergang aus der Gasphase in die unendliche Verdünnung das gestaffelte Konformer in $\Delta\mu^{sol}$ um etwa 5 J mol^{-1} energetisch begünstigt ist. Daraus ist unmittelbar zu folgern, dass auch in unendlich verdünnter wässriger Lösung, ebenso wie in der Gasphase Ethan als gestaffeltes Rotationsisomer bevorzugt vorliegt.

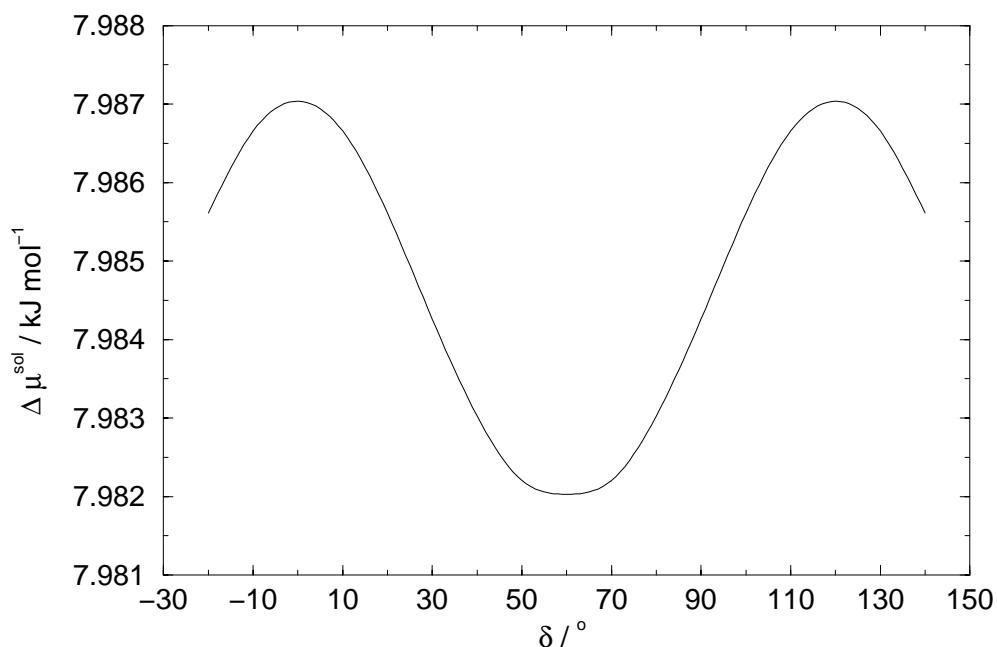


Abbildung IV.34: Molare Solvationsenergie nach Gibbs von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung als Funktion des Diederwinkels

Strukturelle Eigenschaften In der intramolekularen Struktur zeigt Ethan beim Übergang von der idealen Gasphase in die unendlich verdünnte wässrige Lösung ebenso wie Methan keinerlei Strukturänderung. Der C-C-Abstand liegt bei 1.521 \AA , der C-H-Abstand bei 1.109 \AA . Die H-C-H-Bindungswinkel bewegen sich gleichermaßen in einem Bereich von 107.7° bis 111.2° .

Ebenso wie für Methan sind auch für Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung Ethan-Wasser-Paarverteilungsfunktionen nicht experimentell bestimmt worden. Lue *et al.* [98] haben Ethan-Wasser-Paarverteilungsfunktionen im Rahmen der SSOZ/HNC-Theorie für die unendliche Verdünnung berechnet, allerdings auf Basis eines 2-Site-Ethan-Modells, so dass ein Vergleich der Paarverteilungsfunktionen nur in eingeschränktem Maße möglich ist. Ein Vergleich der $\text{CH}_3\text{-H}$ - bzw. $\text{CH}_3\text{-O}$ -Paarverteilungsfunktionen nach [98] mit den in dieser Arbeit berechneten C-H- bzw. C-O-Paarverteilungsfunktionen (Abbildung IV.35) ergibt, dass die Lagen der jeweils ersten Peaks gut übereinstimmen.

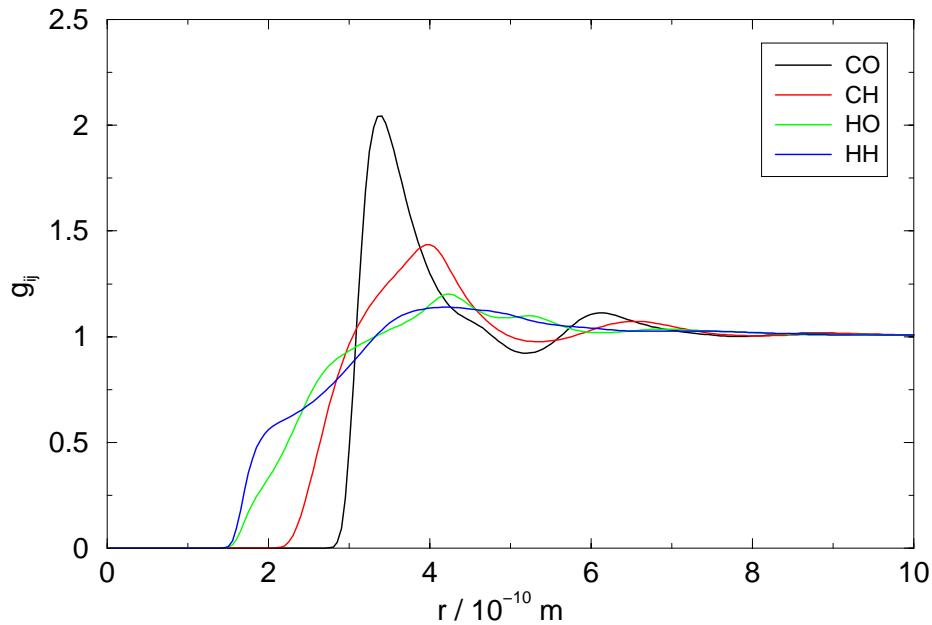


Abbildung IV.35: Berechnete Ethan-Wasser-Site-Site-Paarverteilungsfunktionen

Elektronische Eigenschaften In Tabelle IV.21 ist die Partialladungsverteilung im Ethan für die ideale Gasphase und für die unendlich verdünnte wässrige Lösung angegeben. Die Werte beziehen sich dabei auf *MOPAC 93/MNDO*-Rechnungen. Die Partialladungen wurden nach dem *ESP/unscaled*-Ladungsmodell berechnet.

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass beim Übergang des gasförmigen Ethans in die unendliche Verdünnung eine geringe Zunahme der Partialladung am Kohlenstoffatom zu beobachten ist. Ein ähnlicher Effekt wurde für die Berechnungen mit Methan beobachtet. An dieser Stelle ist es aber noch nicht möglich, zu entscheiden, ob in diesem Zusammenhang ein rechentechnisches Artefakt vorliegt, oder ob der Beobachtung ein physikalisch-chemischer Hintergrund zuzuordnen ist.

Tabelle IV.21: Mit *MOPAC 93/MNDO* berechnete Partialladungsverteilung von Ethan für die ideale Gasphase und die unendlich verdünnte wässrige Lösung

	C	H	H	H	C	H	H	H
q (gas) / e_0	0.0100	-0.0034	-0.0025	-0.0012	-0.0053	0.0018	-0.0001	0.0007
q (solv) / e_0	-0.0051	0.0013	0.0025	0.0040	-0.0184	0.0065	0.0041	0.0051

IV.4.5.3 Test auf Vorhersagemöglichkeit thermodynamischer, struktureller und elektronischer Eigenschaften unbekannter Substanzen

Am Beispiel der Verbindungen Methan und Ethan wurde in diesem Zusammenhang die Übertragbarkeit der Potentialparameter untersucht. Dabei zeigt sich, dass bei einer wechselseitigen Übertragung der LJ-Parameter die thermodynamischen Eigenschaften nur schlecht berechnet wer-

den können, wohingegen bezogen auf strukturelle und elektronische Eigenschaften nur geringer Einfluss zu beobachten ist. Aus diesen Ergebnissen kann unmittelbar gefolgert werden, dass die Potentialparameter nicht nur von Art und Ladung des Atoms, sondern auch von dessen unmittelbarer intramolekularer Umgebung abhängig sind. In der gleichen Weise schlug eine Übertragung der Methan- bzw. Ethan-Potentialparameter auf Propan und Butan bezogen auf die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften fehl.

IV.5 Versuch der Entwicklung von Potentialparametern zur Berechnung von Eigenschaften von Ethen und Benzol in unendlich verdünnter wässriger Lösung

Weiterhin wurde versucht, Potentialparameter für Ethen und Benzol zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften in unendlich verdünnter wässriger Lösung zu bestimmen.

Da sowohl für Ethen, als auch Benzol wiederum acht Potentialparameter anzupassen sind, wurde neben dem *Monte-Carlo-Verfahren* das *Gitterscan-Verfahren* nur ergänzend angewendet. Für beide Substanzen wurde folgender Parameterbereich untersucht:

Tabelle IV.22: Suchbereich für das *Monte-Carlo-Verfahren* zur Bestimmung von Potentialparametern von Ethen bzw. Benzol in unendlich verdünnter wässriger Lösung

Site-Site	σ_{ij} / Å	ε_{ij} / J mol ⁻¹
CH	2.0 - 5.0	100 - 1500
CO	2.0 - 5.0	100 - 1500
HH	1.0 - 4.0	100 - 1500
HO	1.0 - 4.0	100 - 1500

Es wurde für beide Moleküle die mit *MOPAC 93/MNDO*-optimierte Gasphasengeometrie und die *ESP/unscaled-Partialladungsverteilung* verwendet.

Sowohl für Ethen, als auch Benzol wurden jeweils 20000 per *Monte-Carlo-Verfahren* generierte Parametersätze untersucht. Bei einer Rechenzeit von etwa 1 min für Ethen bzw. 3 min für Benzol wurde auf Rechner Nr. 3 nach Anhang F eine Gesamtrechenzeit von etwa 14 Tagen für Ethen, bzw. 42 Tagen für Benzol aufgewendet. Im Rahmen der getesteten Parametersätze konnten keinerlei Potentialparameter gefunden werden, die ΔG^{sol} , ΔS^{sol} und V^{sol} gleichermaßen gut zu berechnen gestatten. Es wurden Parametersätze lokalisiert, die zwar zu geringen Abweichungen vom Experiment in ΔG^{sol} und V^{sol} führten, jedoch konnten in diesen Fällen die Solvatationsentropien nie zufriedenstellend, d. h. mit Abweichungen < 20 % von experimentellen Daten berechnet werden. Sowohl für Ethen als auch für Benzol lag die berechnete Solvatationsentropie in allen Fällen mehr als 50 % unter den experimentell gegebenen Daten.

Da im Vergleich zu Ethen und Benzol die Parametersuche für Methan und Ethan auch mit dem *Monte-Carlo-Verfahren* zu guten Resultaten führte, müssen mögliche Ursachen diskutiert werden:

1. Im untersuchten Parameterbereich gibt es Parameter, die die thermodynamischen Eigenschaften von Ethen bzw. Benzol in unendlich verdünnter wässriger Lösung gut beschreiben,

aber aufgrund der stichprobenartigen Untersuchung dieses Parameterraums wurden diese Sätze nicht erfasst. Um dieses zu verifizieren, ist aber ein genaues Abscannen des Parameterraums notwendig, was natürlich einen sehr großen Rechenzeitaufwand nach sich zieht. Das zeigt zum anderen aber auch, wie notwendig die Entwicklung von Verfahren zum schnellen und sicheren Auffinden von Potentialparametern auch in einem großen Parameterraum ist.

2. Weitherhin ist natürlich in Betracht zu ziehen, dass der untersuchte Parameterraum ungünstig gewählt wurde und in anderen Bereichen durchaus Potentialparameter zu finden wären, die die genannten Systeme in ihren thermodynamischen Eigenschaften gut beschreiben. Diese Vermutung scheint allerdings, gerade in Bezug auf Größe und Lage des untersuchten Parameterraums, unwahrscheinlich zu sein.
3. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Methan bzw. Ethan einerseits und Ethen bzw. Benzol andererseits liegt darin, dass erstere Moleküle im Gegensatz zu letzteren abgesättigt sind, d. h. keine Doppelbindungen aufweisen. Dieser Sachverhalt legt die Vermutung nahe, dass der verwendete Potentialansatz zur Beschreibung von Doppelbindungen nicht ausreichend ist. Um dies widerlegen bzw. bestätigen zu können, muss zunächst der vorliegende Potentialansatz modifiziert und dann erneut getestet werden.

Kapitel V

Diskussion und Ausblick

In der Literatur [97] werden viele Potentialmodelle im Rahmen der SSOZ/HNC-Integralgleichungstheorie zur Berechnung struktureller und thermodynamischer Eigenschaften von Wasser angegeben. In der Regel werden durch diese die Site-Site-Paarverteilungsfunktionen in guter Übereinstimmung mit experimentell aus Neutronen- und Röntgenbeugung bestimmten Paarverteilungsfunktionen berechnet. Hingegen zeigen die mit diesen Modellen berechneten thermodynamischen Funktionen in den meisten Fällen doch erhebliche Abweichungen zu experimentellen Messdaten. Mit dem in dieser Arbeit im Rahmen der reinen SSOZ/HNC-Integralgleichungstheorie entwickelten WassermodeLL konnte eine wesentliche Verbesserung bei der Berechnung thermodynamischer Daten erzielt werden. Auch stimmen die hiermit berechneten Paarverteilungsfunktionen in ihren Charakteristika gut mit experimentellen Befunden überein.

Da im SSOZ-Formalismus die Struktur und Partialladungsverteilung des Moleküls fest vorgegeben werden muss, können für den Übergang von der idealen Gasphase in die kondensierte Phase wieder Änderungen in der Struktur noch in der Partialladungsverteilung berücksichtigt werden. Von Hirata *et al.* [68, 119, 120, 139] wurde das *RISM-SCF*-Verfahren, welches die Quantenmechanik mit der SSOZ-Integralgleichungstheorie koppelt, entwickelt. Der enorme Vorteil dieser Methode besteht darin, dass ein Solute unter Solvens-Einfluss quantenchemisch berechnet werden kann. Es kann also sowohl eine optimierte Geometrie wie auch die Partialladungsverteilung des Solutes unter Solvens-Einfluss berechnet werden. Diese Methode wurde auch von Shao *et al.* [124] und Sato *et al.* [120] angewendet, um die Eigenschaften eines im Solvens *Wasser* gelösten Wasser-Moleküls zu berechnen. Shao benutzt zur Beschreibung des Solvens ein modifiziertes TIP3P-Modell und für das Solute eigens gefittete Potentialparameter und die sich quantenchemisch aus dem CM1-Modell ergebenden Partialladungen. Weiterhin wird für das Solute die optimierte Gasphasenstruktur, die während des *RISM-SCF*-Zyklus konstant gehalten wird, benutzt. Die gasphasenoptimierte Struktur ist in der Regel mit der im TIP3P-Modell spezifizierten Wasserstruktur nicht identisch, so dass sich das Solute *Wasser* und das Solvens *Wasser* nicht nur in ihren Potentialparametern und in ihrer Partialladungsverteilung, sondern auch in ihrer Struktur unterscheiden. Das Solute ist daher mit dem Solvens nicht identisch. Demgegenüber wurde in dieser Arbeit im Rahmen der *RISM-SCF*-Theorie ein in sich selbstkonsistentes WassermodeLL entwickelt, bei dem das Solute dieselben Eigenschaften (Struktur, Partialladungsverteilung, Potentialparameter) aufweist, wie das Solvens. Dazu wurden die in einem quantenmechanischen Zyklus neu berechnete Solute-Wasserstruktur und Solute-Partialladungsverteilung unmittelbar in den darauffolgenden SSOZ-Zyklus zur Berechnung des Solvens-Einflusses auf das Solute miteinbezogen. Diese Aufeinanderfolge der Zyklen wird so lange wiederholt, bis Solute und Solvens sich in ihren Eigenschaften nicht mehr verändern, also Selbstkonsistenz zeigen. Weiterhin können die in dieser Arbeit ladungsabhängig an thermodyna-

mische Größen angepassten LJ-Parameter im Gegensatz zu herkömmlichen Potentialmodellen mit fest vorgegebenen Ladungen und LJ-Parametern ohne Verlust an Genauigkeit bei der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften universell mit vielen quantenmechanischen Rechenmethoden, Basisätzen und Ladungsmodellen kombiniert werden, solange sich die berechneten Ladungen im gefitteten Ladungsbereich befinden.

Die mit dem im Rahmen des reinen SSOZ-Formalismus entwickelten Parametersatzes τ_2^{oLB} erhaltenen thermodynamischen Größen unterscheiden sich nur unwesentlich von den mit dem auf Basis des *RISM-SCF*-Verfahrens bestimmten. Signifikante Unterschiede treten nur bei den berechneten Dampfdruckkurven auf. So liefert Parametersatz τ_2^{oLB} bei niedrigeren Temperaturen die besseren Ergebnisse, bei Temperaturen ab etwa 350 K hingegen schlechtere Resultate.

Insgesamt zeigen die mit den in der *RISM-SCF*-Theorie entwickelten Potentialparametern berechneten Paarverteilungsfunktionen keine so gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven, wie sie mit Satz τ_2^{oLB} erzielt werden kann. Daraus kann aber nicht die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Kopplung von *SSOZ/MOPAC 93* zu schlechteren Paarverteilungsfunktionen führt als die alleinige Verwendung des SSOZ-Formalismus. Vielmehr sind die Diskrepanzen in den nach beiden Methoden berechneten Paarverteilungsfunktionen in den unterschiedlichen Potentialparametern zu suchen. Weiterhin sind für die Abweichung der Paarverteilungsfunktionen zwischen Rechnung und Experiment dieselben Ursachen in Betracht zu ziehen, wie sie bereits in III.5.5.3 aufgeführt wurden.

Zur Berechnung sowohl thermodynamischer als auch struktureller Eigenschaften in unendlich verdünnter wässriger Lösung gibt Shao *et al.* [124] auf Basis der *RISM-SCF*-Theorie einen LJ-Parametersatz pro Atom zur Beschreibung des Solutes in Abhängigkeit von dem zugrundeliegenden semiempirischen Verfahren an. Unter Verwendung experimenteller molarer Gibbs'scher Solvatationsenergien ausgewählter Substanzen bei Standardbedingungen wurden die LJ-Parameter angepasst. Je nach Rechenverfahren werden die entsprechenden Solvatationsenergien für einige Substanzen wie beispielsweise Methylamin oder Ethanol gut vorherberechnet. Bei anderen Komponenten hingegen, wie beispielsweise Ethan oder auch Dimethylether beträgt die Abweichung zum Experiment mehr als 50 %. Da in [124] weder das partielle molare Volumen der gelösten Komponente noch die Solvatationsentropie berechnet wird, ist eine Beurteilung der dort angegebenen Parametersätze bzgl. der Berechnung von Druck- und Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Größen nicht möglich.

Zur Entwicklung von Potentialparametern der intermolekularen Wechselwirkung wird ein Stufenmodell (Abbildung V.1), welches die verschiedenen Möglichkeiten der Anpassung der Potentialparameter beschreibt, vorgeschlagen. Auf **Stufe 1** wird jedes Atom in Analogie zu den semiempirischen Verfahren durch einen einzigen festen Satz an Potentialparametern beschrieben. Dieser Ansatz konnte in dieser Arbeit aber nur bei der Anpassung von Potentialparametern zur Beschreibung von Ionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung umgesetzt werden. In **Stufe 2** wird der LJ-Parametersatz eines jeden Atoms in Abhängigkeit von der jeweiligen Partialladung beschrieben. Dieses Konzept wurde bei der Entwicklung eines ladungsabhängigen Potentialparametersatzes zur Beschreibung von Wasser im Rahmen der *RISM-SCF*-Theorie umgesetzt. In der folgenden **Stufe 3** werden die Potentialparameter eines Atoms zwar unabhängig von der Partialladung aber in Abhängigkeit von seiner nächsten intramolekularen Umgebung bestimmt. Ein Beispiel hierfür ist durch die in dieser Arbeit bestimmten Potentialparameter von Methan bzw. Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung gegeben. Weiterhin basieren auch die *OPLS*-Parameter (Anhang B.2, B.3) auf **Stufe 3**. Da keine der Stufen 1 bis 3 auf alle der hier in der Arbeit behandelten Anpassungen in ausreichender Weise angewendet werden kann, ist es notwendig, eine weitere Ebene in

das Stufenmodell einzubeziehen, auf der ein Potentialparametersatz eines Atoms nicht nur durch dessen Partialladung, sondern auch durch seine unmittelbare Nachbarschaft bestimmt wird.

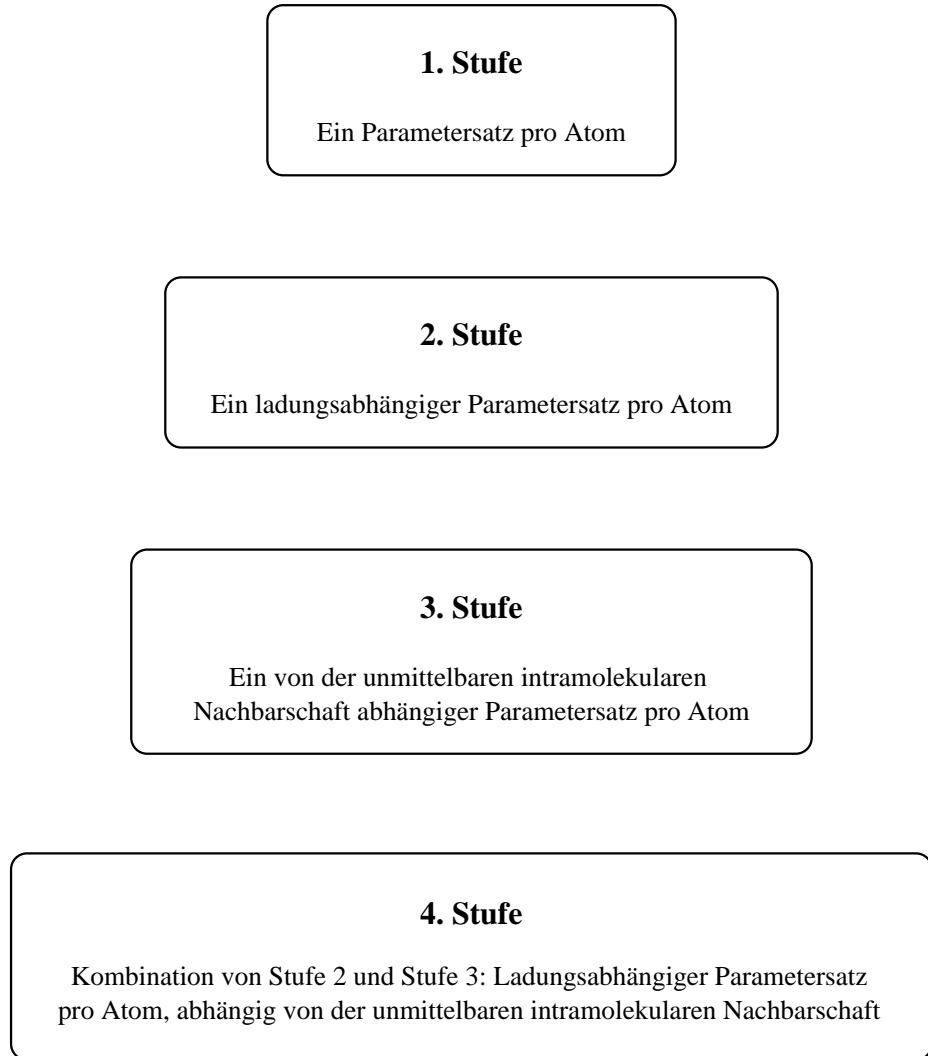


Abbildung V.1: Stufenmodell zur Anpassung von Potentialparametern

Im Hinblick auf die Resultate in dieser Arbeit scheint **Stufe 4** die einzige gangbare Methode der Potentialparameteranpassung, die zu guten Vorausberechnungen thermodynamischer Größen führt, zu sein. Sie erfordert allerdings im Vergleich zu den Stufen 1 bis 3 die Entwicklung effizienter Algorithmen zur Parameteranpassung und weiterhin sehr viel Rechenkapazitäten.

Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Arbeit bestand in der Vorausberechnung thermodynamischer und struktureller Eigenschaften reiner kondensierter Phasen und unendlich verdünnter Lösungen. Theoretische Basis bildeten dabei zum einen der SSOZ-Integralgleichungsformalismus und zum anderen seine Kopplung mit quantenchemischen Verfahren.

In der Literatur werden in Kombination mit dem SSOZ-Formalismus keine Potentialparameter der intermolekularen Wechselwirkung zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Reinstoffen bzw. unendlich verdünnter Lösungen angegeben, die in thermodynamischen Größen zu geringen Abweichungen von experimentellen Daten führen. Da insbesondere Wasser ein wichtiges Lösungsmittel in der Chemie darstellt, bzw. auch bei biologischen und biochemischen Vorgängen von zentraler Bedeutung ist, wurde in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die Bestimmung von Potentialparametern zur Berechnung von Eigenschaften reinen kondensierten Wassers, bzw. unendlich verdünnter wässriger Lösungen gelegt.

Um die Parameteranpassung in einem angemessenen Zeitraum durchführen zu können, wurde der bisherige Algorithmus zur Lösung der SSOZ-Gleichung und der HNC-Abschlussrelation auf Basis der direkten Iteration bzgl. seiner Konvergenzeigenschaften verbessert. Wesentliche Erfolge wurden dabei sowohl bei der Konvergenzbeschleunigung, als auch bei der Konvergenzstabilisierung erzielt.

Unter Verwendung einiger weniger experimenteller Führungsgrößen wurden zunächst Potentialparameter entwickelt, die es gestatten, gerade thermodynamische Größen reinen kondensierten Wassers in einem sehr großen Druck- (100 Pa bis 1000 kPa) und Temperaturbereich (273.15 K bis 453 K) mit nur geringen Abweichungen von experimentellen Daten zu berechnen. Aufgrund nicht erreichbarer Anpassungsgenauigkeit an experimentelle Daten treten allerdings bei der Berechnung der Dichte und der daraus abgeleiteten Größen, wie die isotherme Kompressibilität oder die isobare Ausdehnung noch größere Abweichungen zum Experiment auf.

Auf Basis dieses Potentialmodells wurden weiterhin Potentialparameter zur Berechnung thermodynamischer und struktureller Eigenschaften von Alkalihalogeniden in unendlicher Verdünnung entwickelt. Da experimentelle Daten nur für Standardbedingungen vorliegen, konnte eine Überprüfung der Güte der angepassten Potentialparameter nicht für weitere Drücke bzw. Temperaturen durchgeführt werden.

Bei Verwendung der reinen SSOZ-Theorie sind sowohl die Partialladungsverteilung als auch die Struktur der zu berechnenden Komponente fest vorzugeben, wozu meist Berechnungen aus der idealen Gasphase zugrundegelegt werden. Da allerdings beim Übergang einer Komponente in die kondensierte Phase sowohl eine Änderung der Partialladungsverteilung als auch der Struktur in den meisten Fällen zu erwarten ist, erweist sich dieser Umstand als nachteilig. Daher wurde mit dem Ziel, energetische, strukturelle und elektronische Eigenschaften eines Solutes unter Lösungsmitt-

teleinfluss quantenmechanisch zu berechnen, der SSOZ-Formalismus mit der Quantenmechanik gekoppelt.

Bei der Behandlung von Reinstoffen ist das Solute-Molekül mit den Solvensmolekülen identisch. Das ist insofern von Vorteil, als die auf quantenchemischer Basis berechnete Änderung von Struktur und Partialladungsverteilung des Solutes in den folgenden SSOZ-Zyklus miteinbezogen werden können. Wird der Zyklus "Lösung der SSOZ-Gleichung - Lösung der Schrödinger-Gleichung" solange wiederholt, bis das Solute mit dem Solvens in seinen Eigenschaften identisch ist, so erhält man ein in sich selbstkonsistentes Modell der untersuchten Flüssigkeit. Diese Methode wurde zur Berechnung von thermodynamischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften reinen kondensierten Wassers angewendet. Da die thermodynamischen Exzessgrößen bei konstanten Lennard-Jones-Parametern stark ladungsabhängig sind, wurden zunächst die LJ-Parameter unter Verwendung ausgewählter experimenteller Stützpunkte so als Funktion der Ladung angepasst, dass die thermodynamischen Größen mit nur geringer Abweichung von den verwendeten Führungsgrößen berechnet werden konnten. Mit diesen Parametern wurden thermodynamische Eigenschaften reinen kondensierten Wassers in einem sehr großen Temperatur- (273.15 K bis 453.15 K) und Druckbereich (0.87 kPa bis 833 kPa) berechnet. Gute Resultate konnten dabei bei der Berechnung der Dampfdruckkurve und thermodynamischer Größen wie das chemische Potential, der Enthalpie und der Entropie erzielt werden. Ebenso wie bei der Anwendung des reinen SSOZ-Formalismus konnten aus oben genannten Gründen die Dichte und daraus abgeleitete Größen nur mit größeren Abweichungen zu experimentellen Daten berechnet werden.

Neben Reinstoffen können durch Kopplung der Quantenmechanik mit dem SSOZ-Formalismus auch Eigenschaften von Komponenten in unendlicher Verdünnung berechnet werden. Hierbei ändern sich aber nur die Eigenschaften des Solutes, das Solvens wird dem reinen Lösungsmittel gleichgesetzt. Auf Basis des oben genannte Wasser-Modells konnten erfolgreich Potentialparameter zur Beschreibung von Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung angepasst werden. Hingegen konnten sowohl für Ethen als auch Benzol in unendlich verdünnter wässriger Lösung keine Potentialparameter, die die experimentell zugänglichen thermodynamischen Eigenschaften hinreichend genau beschreiben, ermittelt werden.

In dieser Arbeit konnten für ausgewählte Substanzen Potentialparameter der intermolekularen Wechselwirkung im Rahmen des SSOZ/HNC-Integralgleichungsformalismus so angepasst werden, dass thermodynamische Eigenschaften gut berechnet werden können. Prinzipiell ergibt sich für die Kopplung der Quantenmechanik mit dem SSOZ-Formalismus ein breites Anwendungsbereich in nahezu allen Gebieten der Chemie und auch der Pharmazie bzw. Biologie. So würde beispielsweise die Vorherberechnung von Gleichgewichtskonstanten oder auch von Aktivitätskoeffizienten von Substanzen in mehrkomponentigen Mischungen den enormen messtechnischen Aufwand reduzieren, der zur Bestimmung dieser Größen notwendig ist. Dazu müssen aber zum einen noch effizientere und stabilere Algorithmen zur Lösung der SSOZ-Gleichung entwickelt werden, gerade im Hinblick auf die Berechnung von Molekülen bestehend aus mehr als 20 Atomen. Zum anderen müssen auf Grundlage weniger ausgewählter Messdaten Potentialparameter so gefittet werden, dass die thermodynamischen Größen über einen großen Temperatur- und auch Druckbereich bis auf wenige Prozent genau berechnet werden können. Dazu wird allerdings ein hoher Rechenaufwand notwendig sein: Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, sind die Lennard-Jones-Parameter in den meisten Fällen, so beispielsweise Wasser, als Funktion der Partialladungsverteilung im Molekül anzupassen. Weiterhin scheint, wie am Beispiel Methan/Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung zu sehen, eine Übertragung von LJ-Parametern gleicher Atome auf eine andere intramolekulare konstitutionelle Moleküllumgebung nicht möglich zu sein, so dass die

Potentialparameter zusätzlich auch noch in Abhängigkeit von der intramolekularen Umgebung angepasst werden müssen. Um diese Problemstellung in einem angemessenen Zeitraum lösen zu können, bedarf es zunächst der Entwicklung sehr effizienter Algorithmen zur Anpassung von Potentialparametern der intramolekularen Wechselwirkung.

Anhang A

Mathematische Formeln

Die wichtigsten in der Arbeit verwendeten mathematischen Formeln und Zusammenhänge werden hier zusammengefasst.

A.1 Die Fourier-Transformationen

Bei den Definitionen für die Fourier-Transformationen stellt r die Variable im Ortsraum und k die Variable im Fourier-Raum dar. Die zu transformierende Funktion ist durch $f(r)$ gegeben.

A.1.1 Die Fourier-Bessel-Transformation

$$\hat{f}(k) = 4\pi \frac{1}{k} \int_0^\infty f(r) r \sin(kr) dr \quad (\text{I.1})$$

A.1.2 Die Fourier-Sinus-Transformation

$$\tilde{f}(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty f(r) \sin(kr) dr \quad (\text{I.2})$$

A.1.3 Zusammenhang zwischen der Fourier-Bessel- und der Fourier-Sinus-Transformation

Eine Funktion $F(r)$ sei gegeben durch

$$F(r) = r f(r) \quad (\text{I.3})$$

Die Fourier-Sinus-Transformation (I.2) darauf angewendet ergibt folgenden Ausdruck:

$$\tilde{F}(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty F(r) \sin(kr) dr \quad (\text{I.4})$$

Verknüpft man (I.4) mit (I.3) und (I.2), so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$\tilde{F}(k) 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2}} = \hat{f}(k) k \quad (\text{I.5})$$

A.2 Die Bessel-Funktion

Die Sphärische Besselfunktion 0-ter-Ordnung ist definiert als:

$$j_0 = \begin{cases} \frac{\sin x}{x} & : x > 0 \\ 1 & : x = 0 \end{cases} \quad (\text{I.6})$$

Bei Übertragung auf die Berechnung der Strukturmatrix w ergibt sich für die einzelnen Elemente:

$$w_{ij} (k) = \begin{cases} \frac{\sin k l_{ij}}{k l_{ij}} & : i \neq j \\ 1 & : i = j \end{cases} \quad (\text{I.7})$$

A.3 Die Fehlerfunktion

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2) du \quad (\text{I.8})$$

A.4 Das Kronecker-Symbol

Für das Kronecker-Symbol gilt folgende Zuweisungsvorschrift:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & : \text{für } i = k \\ 0 & : \text{für } i \neq k \end{cases} \quad (\text{I.9})$$

A.5 Die Diracsche Deltafunktion

Die Diracsche Deltafunktion ist in der folgenden Weise definiert:

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp -\alpha x^2 \quad (\text{I.10})$$

Anhang B

Potentialmodelle aus der Literatur

B.1 Wasser

In der Literatur werden einige Potentialmodelle zur Berechnung von Eigenschaften flüssigen Wassers vorgeschlagen. In dieser Arbeit wurden zwei davon, die Derivate des SPC-Modells [14] darstellen, untersucht. Da diese beiden Modelle in der Literatur keine eindeutige Bezeichnung zugeordnet wird, werden sie in dieser Arbeit als *PMW1* und *PMW2* bezeichnet. Der Parametersatz *PMW1* bezieht sich dabei auf Angaben nach Yu *et al.* [146], *PMW2* nach Ishida *et al.* [68]. Die entsprechenden Potentialparameter sind in den Tabellen B.1, B.2 und B.3 angegeben. Für die Potentialmodelle gilt folgender allgemeiner Potentialansatz:

$$u_{ij}(r) = u_{ij}^C + u_{ij}^{LJ} \quad (\text{II.1})$$

mit dem Coulombanteil

$$u_{ij}^C(r) = \frac{q_i q_j e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} \quad (\text{II.2})$$

und dem Lennard-Jones-Anteil

$$u_{ij}^{LJ}(r) = 4 \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right) \quad (\text{II.3})$$

für die Modelle *PMW1* und *PMW2*. Dem SPC-Modell liegt ein Lennard-Jones-Potentialansatz nach

$$u_{ij}^{LJ}(r) = \frac{A_{ij}}{r^{12}} - \frac{B_{ij}}{r^6} \quad (\text{II.4})$$

zugrunde.

Tabelle B.1: SPC-Modell von Wasser

Intramolekulare Site-Site-Abstände / Å			
	H	O	H
H	0.0000	0.9572	1.6330
O	0.9572	0.0000	0.9572
H	1.6330	0.9572	0.0000

Potentialparameter			
	q / e_0	$A / \text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^{12}$	$B / \text{kJ mol}^{-1} \text{Å}^6$
H	0.41	0.00	0.00
O	-0.82	2633235.8	2616.9

Tabelle B.2: Potentialmodell *PMW1* von Wasser

Intramolekulare Site-Site-Abstände / Å			
	H	O	H
H	0.0000	0.9572	1.5139
O	0.9572	0.0000	0.9572
H	1.5139	0.9572	0.0000

Potentialparameter			
	q / e_0	$\sigma / \text{Å}$	$\varepsilon / \text{J mol}^{-1}$
H	0.417	0.4	192.464
O	-0.834	3.15	635.968

Tabelle B.3: Potentialmodell *PMW2* von Wasser

Intramolekulare Site-Site-Abstände / Å			
	H	O	H
H	0.0000	0.9572	1.5139
O	0.9572	0.0000	0.9572
H	1.5139	0.9572	0.0000

Potentialparameter			
	q / e_0	$\sigma / \text{Å}$	$\varepsilon / \text{J mol}^{-1}$
H	0.41	1.0	234.304
O	-0.82	3.166	648.52

B.2 Kohlenwasserstoffe

Zur Berechnung von Eigenschaften flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Methoden der Statistischen Mechanik wurden von Jorgensen *et al.* [78] die OPLS-Parameter (Optimized Intermolecular Potential Functions) entwickelt. Eine umfassende Übersicht dazu ist in Tabelle B.4 gegeben. Der Potentialansatz wird durch die Gleichungen (II.1), (II.2) und (II.3) aus dem Kapitel B.1 beschrieben.

Tabelle B.4: OPLS-Parameter für Kohlenwasserstoffe

Bindungslängen / Å			
C(sp ³)-C(sp ³)			1.53
C(sp ³)-C(sp ²)			1.50
C(sp ²)=C(sp ²) (nicht aromatisch)			1.34
C(sp ²)=C(sp ²) (aromatisch)			1.40
Bindungswinkel / °			
C-C(sp ³)-C			112.0
C-C(sp ²)-C			124.0
Potentialparameter			
	q / e ₀	σ / Å	ε / J mol ⁻¹
CH ₄	0.0	3.730	1230.1
CH ₃ -C(primär)	0.0	3.775	866.1
CH ₃ -C(sekundär)	0.0	3.905	732.2
CH ₃ -C(tertiär)	0.0	3.910	669.4
CH ₃ -C(quartär)	0.0	3.960	606.7
CH ₂ (sp ³)	0.0	3.905	493.7
CH ₂ (sp ²)	0.0	3.850	585.8
CH(sp ³)	0.0	3.850	334.7
CH(sp ²)	0.0	3.800	481.2
CH (aromatisch)	0.0	3.750	460.2
C(sp ³)	0.0	3.800	209.2
C(sp ²)	0.0	3.750	439.3

B.3 Alkylether

Von Briggs *et al.* [17] wurden OPLS-Potentialparameter zur Berechnung von Eigenschaften flüssiger Alkylether vorgeschlagen (Tabelle B.5). Für diejenigen Alkylgruppen die nicht in dieser Tabelle aufgeführt sind, gelten die Struktur- und Potentialparameter der Kohlenwasserstoffe nach Tabelle B.4. Das Wechselwirkungspotential ist wiederum durch die Gleichungen (II.1), (II.2) und (II.3) aus Kapitel B.1 gegeben.

Tabelle B.5: OPLS-Parameter für Alkylether

Bindungslängen / Å			
O-C	1.41		
CH ₂ -CH ₂ (für THF)	1.53		
CH ₂ -CH ₃	1.516		
Bindungswinkel / °			
C-O-C	112.0		
O-C-C	112.0		
C-O-C (für THF)	111.0		
O-C-C	109.4		
Potentialparameter			
	q / e_0	$\sigma / \text{Å}$	$\varepsilon / \text{J mol}^{-1}$
O (R ₂ O)	-0.50	3.000	711.3
CH ₃ (CH ₃ OR)	0.25	3.800	711.3
CH ₃ (CH ₃ ROR)	0.0	3.905	732.2
CH ₂ (RCH ₂ OR)	0.25	3.800	493.7
CH ₂ (-CH ₂ ROR-, für THF)	0.0	3.905	493.7

B.4 Ionen in wässriger unendlich verdünnter Lösung

Potentialparameter zur Berechnung thermodynamischer und struktureller Eigenschaften ausgewählter Ionen in wässriger unendlich verdünnter Lösung werden von Yu *et al.* [147] angegeben. Diese Parameter gelten in Kombination mit dem Wasser-Modell nach Yu *et al.* (Tabelle B.2) [146]. Die entsprechenden Potentialparameter sind in Tabelle B.6 aufgeführt. Der Potentialansatz ist wiederum durch die Gleichungen (II.1), (II.2) und (II.3) aus Kapitel B.1 gegeben.

Tabelle B.6: Potentialparameter für Ionen in wässriger, unendlich verdünnter Lösung

Potentialparameter					
	q / e_0	$\sigma_{IH} / \text{\AA}$	$\sigma_{IO} / \text{\AA}$	$\varepsilon_{IH} / \text{J mol}^{-1}$	$\varepsilon_{IO} / \text{J mol}^{-1}$
Na ⁺	1.00	2.22	2.29	1631.76	493.71
K ⁺	1.00	3.10	3.17	1560.63	472.79
Cl ⁻	-1.00	4.446	4.446	447.69	447.69
Br ⁻	-1.00	4.624	4.624	376.56	376.56

Anhang C

Ergebnisse der Anpassung der Lennard-Jones-Parameter für reines Wasser

Basierend auf der *MOPAC 93/MNDO*-optimierten Gasphasenstruktur eines Wasser-Moleküls mit den Site-Site-Abständen $r_{HH} = 1.514468$ Å bzw. $r_{OH} = 0.943194$ Å und den Partialladungen nach *esp/scaled* mit $q_H = 0.4021$ e₀ und $q_O = -0.8042$ e₀ wurden Lennard-Jones-Parameter zur Berechnung thermodynamischer Größen von flüssigem Wasser unter Verwendung des *Gitterscan-Verfahrens* nach Kapitel III.5.3.2 angepasst. Die Definition der Suchbereiche unter bzw. ohne Verwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot finden sich in den Tabellen III.22 bzw. III.23 in Kapitel III.5.4.3. Der Anpassung liegen die experimentellen Stützpunkte nach Tabelle III.19 aus Kapitel III.5.3.3 zugrunde. Für jeden der bestimmten Parametersätze beträgt die Abweichung der berechneten Größen U_{ber}^{ex} , F_{ber}^{ex} und μ_{ber}^{ex} vom zugehörigen experimentellen Wert weniger als 3 %.

In den folgenden Tabellen C.1 bis C.4 ist neben dem Parametersatz die zugehörige Bezeichnung zu seiner Identifizierung angegeben. Weiterhin sind zu jedem Parametersatz die *Summen der Fehlerquadrate* f_U , f_F , f_μ und $f = f_U + f_F + f_\mu$ aufgeführt. Für eine thermodynamische Funktion Y gilt für f_Y :

$$f_Y \left(\tau_j^l \right) = \sum_{i=1}^{N_T} \left(Y_{exp}^{ex} (T_i) - Y_{ber}^{ex} (T_i) \right)^2 \quad \text{mit } Y = U, F, \mu \quad (\text{III.1})$$

In der Arbeit wurden in Bezug auf thermodynamische und strukturelle Eigenschaften diejenigen Parametersätze genauer untersucht, die jeweils unter bzw. ohne Verwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot die geringste bzw. größte Summe der Fehlerquadrate f aufweisen. In den Tabellen C.2 und C.4 sind diese Parametersätze herausgegriffen und es werden zusätzlich die berechneten Exzessgrößen U_{ber}^{ex} , F_{ber}^{ex} und μ_{ber}^{ex} an den zugrundeliegenden experimentellen Temperaturstützpunkten angegeben.

C.1 Mit Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot

Für die Reihenfolge der angegebenen Potentialparameter gilt:

$$\tau_j^{mLB} \in \{\sigma_{HH}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{OO}\}$$

Tabelle C.1: Zur Berechnung thermodynamischer Größen von flüssigem Wasser angepasste Lennard-Jones-Parameter unter Verwendung der LB-Mischungsregeln

Satz Nr.	Parameter	$\frac{f_U}{(\text{kJ mol}^{-1})^2}$	$\frac{f_F}{(\text{kJ mol}^{-1})^2}$	$\frac{f_\mu}{(\text{kJ mol}^{-1})^2}$	$\frac{f}{(\text{kJ mol}^{-1})^2}$
τ_1^{mLB}	{0.92, 2.985, 550, 400}	1.25	2.17	1.92	5.34
τ_2^{mLB}	{0.92, 2.985, 600, 400}	1.82	1.67	1.95	5.44
τ_3^{mLB}	{0.92, 2.995, 550, 350}	2.12	1.76	1.76	5.64
τ_4^{mLB}	{0.92, 2.995, 600, 350}	3.01	1.25	1.77	6.03
τ_5^{mLB}	{0.94, 2.98, 500, 400}	1.77	1.80	1.87	5.44
τ_6^{mLB}	{0.94, 2.98, 550, 400}	2.59	1.27	1.89	5.75
τ_7^{mLB}	{0.94, 2.98, 600, 400}	3.40	0.92	1.92	6.24
τ_8^{mLB}	{0.94, 2.99, 450, 350}	1.65	2.27	1.75	5.67
τ_9^{mLB}	{0.94, 2.99, 500, 350}	2.77	1.45	1.73	5.95
τ_{10}^{mLB}	{0.96, 2.975, 450, 400}	2.27	1.54	1.83	5.64
τ_{11}^{mLB}	{0.96, 2.975, 600, 400}	5.51	0.40	1.89	7.80
τ_{12}^{mLB}	{0.96, 2.985, 400, 350}	1.89	2.19	1.74	5.82
τ_{13}^{mLB}	{0.96, 2.985, 450, 350}	3.35	1.26	1.70	6.31
τ_{14}^{mLB}	{0.96, 2.995, 450, 300}	3.58	1.67	1.84	7.09
τ_{15}^{mLB}	{0.96, 2.995, 500, 300}	5.38	0.93	1.70	8.01
τ_{16}^{mLB}	{0.96, 2.995, 550, 300}	7.19	0.48	1.64	9.31
τ_{17}^{mLB}	{0.98, 2.97, 400, 400}	2.65	1.42	1.80	5.87
τ_{18}^{mLB}	{0.98, 2.98, 350, 350}	1.91	2.33	1.77	6.01
τ_{19}^{mLB}	{0.98, 2.98, 400, 350}	3.74	1.18	1.68	6.60
τ_{20}^{mLB}	{0.98, 2.99, 400, 300}	3.88	1.64	1.85	7.37
τ_{21}^{mLB}	{0.98, 2.99, 450, 300}	6.13	0.79	1.66	8.58
τ_{22}^{mLB}	{0.98, 2.995, 350, 300}	3.26	1.67	1.56	6.49
τ_{23}^{mLB}	{1.00, 2.965, 350, 400}	2.80	1.45	1.79	6.04
τ_{24}^{mLB}	{1.00, 2.975, 350, 350}	3.81	1.26	1.67	6.74
τ_{25}^{mLB}	{1.00, 2.985, 400, 300}	6.56	0.75	1.64	8.95
τ_{26}^{mLB}	{1.00, 2.99, 300, 300}	2.74	2.15	1.59	6.48

Durch Δ_Y ist die prozentuale Abweichung der berechneten Exzessgröße Y_{ber}^{ex} vom entsprechenden experimentellen Wert Y_{exp}^{ex} gegeben.

Tabelle C.2: Parametersätze τ_j^{mLB} mit geringster und größter Summe der Fehlerquadrate f

<i>Satz</i> τ_1		{ 0.92, 2.985, 550, 400 }					
T K	$\frac{U_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_U / \%$	$\frac{F_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_F / \%$	$\frac{\mu_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_\mu / \%$	$\sum_i \Delta_i / \%$
288.15	-41.427	-1.5	-25.038	1.8	-27.730	2.7	6.0
293.15	-41.237	-1.3	-24.754	1.9	-27.320	2.2	5.4
298.15	-41.047	-1.2	-24.473	2.0	-26.917	1.7	4.8
303.15	-40.856	-1.0	-24.195	2.1	-26.522	1.1	4.3
313.15	-40.474	-0.8	-23.647	2.3	-25.753	0.1	3.2
323.15	-40.092	-0.5	-23.110	2.5	-25.014	-0.9	3.8
333.15	-39.709	-0.2	-22.584	2.7	-24.302	-1.9	4.7
343.15	-39.326	0.1	-22.069	2.9	-23.617	-2.8	5.8
	$f_U(\tau_1) = 1.25$		$f_F(\tau_1) = 2.17$		$f_\mu(\tau_1) = 1.92$		$f(\tau_1) = 5.34$
<i>Satz</i> τ_{16}		{ 0.96, 2.995, 550, 300 }					
T K	$\frac{U_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_U / \%$	$\frac{F_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_F / \%$	$\frac{\mu_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_\mu / \%$	$\sum_i \Delta_i / \%$
288.15	-40.827	-2.9	-24.733	0.5	-27.659	2.5	5.9
293.15	-40.638	-2.8	-24.454	0.6	-27.261	2.0	5.4
298.15	-40.450	-2.6	-24.178	0.7	-26.870	1.5	4.9
303.15	-40.261	-2.5	-23.904	0.9	-26.486	1.0	4.3
313.15	-39.883	-2.2	-23.365	1.1	-25.737	0.1	3.3
323.15	-39.504	-1.9	-22.837	1.3	-25.014	-0.9	4.1
333.15	-39.125	-1.7	-22.319	1.5	-24.317	-1.8	4.9
343.15	-38.746	-1.4	-21.813	1.7	-23.644	-2.7	5.8
	$f_U(\tau_{16}) = 7.19$		$f_F(\tau_{16}) = 0.48$		$f_\mu(\tau_{16}) = 1.64$		$f(\tau_{16}) = 9.31$

C.2 Ohne Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot

Für die Reihenfolge der angegebenen Potentialparameter gilt:

$$\tau_j^{oLB} \in \{\sigma_{HH}, \sigma_{HO}, \sigma_{OO}, \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{HO}, \varepsilon_{OO}\}$$

Tabelle C.3: Zur Berechnung thermodynamischer Größen von flüssigem Wasser angepasste Lennard-Jones-Parameter ohne Verwendung der LB-Mischungsregeln

Satz Nr.	Parameter	f_U	f_F	f_μ	f
τ_1^{oLB}	{0.88, 1.96, 2.98, 300, 600, 400}	7.96	0.07	2.13	10.16
τ_2^{oLB}	{0.90, 1.96, 2.98, 200, 600, 400}	8.05	0.07	2.10	10.22
τ_3^{oLB}	{0.90, 1.96, 2.98, 300, 600, 400}	7.91	0.08	2.15	10.14
τ_4^{oLB}	{0.90, 2.02, 2.94, 500, 300, 400}	7.26	0.43	1.65	9.34
τ_5^{oLB}	{0.90, 2.02, 2.94, 600, 300, 400}	7.12	0.47	1.67	9.26
τ_6^{oLB}	{0.92, 1.96, 2.98, 600, 500, 400}	3.91	0.73	1.91	6.55
τ_7^{oLB}	{0.92, 2.00, 2.96, 600, 300, 400}	1.65	2.32	1.70	5.67
τ_8^{oLB}	{0.92, 2.02, 2.94, 400, 300, 400}	7.33	0.41	1.65	9.39
τ_9^{oLB}	{0.92, 2.02, 2.94, 500, 300, 400}	7.17	0.45	1.66	9.28
τ_{10}^{oLB}	{0.92, 2.02, 2.94, 600, 300, 400}	7.01	0.50	1.68	9.19
τ_{11}^{oLB}	{0.94, 1.94, 2.98, 600, 600, 500}	0.67	2.03	2.27	4.97
τ_{12}^{oLB}	{0.94, 1.96, 2.98, 500, 500, 400}	3.95	0.71	1.90	6.56
τ_{13}^{oLB}	{0.94, 1.96, 2.98, 600, 500, 400}	3.82	0.77	1.93	6.52
τ_{14}^{oLB}	{0.94, 2.02, 2.94, 400, 300, 400}	7.24	0.44	1.66	9.34
τ_{15}^{oLB}	{0.94, 2.02, 2.94, 500, 300, 400}	7.06	0.48	1.68	9.22
τ_{16}^{oLB}	{0.94, 2.02, 2.94, 600, 300, 400}	6.88	0.54	1.71	9.13
τ_{17}^{oLB}	{0.96, 1.96, 2.98, 500, 500, 400}	3.86	0.75	1.92	6.53
τ_{18}^{oLB}	{0.96, 1.96, 2.98, 600, 500, 400}	3.72	0.82	1.97	6.51
τ_{19}^{oLB}	{0.96, 2.02, 2.94, 300, 300, 400}	7.35	0.41	1.65	9.41
τ_{20}^{oLB}	{0.96, 2.02, 2.94, 400, 300, 400}	7.14	0.46	1.67	9.27
τ_{21}^{oLB}	{0.96, 2.02, 2.94, 500, 300, 400}	6.94	0.52	1.70	9.16
τ_{22}^{oLB}	{0.96, 2.02, 2.94, 600, 300, 400}	6.73	0.58	1.74	9.05
τ_{23}^{oLB}	{0.98, 1.94, 2.98, 500, 600, 500}	0.65	2.07	2.29	5.01
τ_{24}^{oLB}	{0.98, 1.96, 2.98, 400, 500, 600}	3.93	0.72	1.91	6.56
τ_{25}^{oLB}	{0.98, 1.96, 2.98, 500, 500, 400}	3.77	0.80	1.95	6.52
τ_{26}^{oLB}	{0.98, 1.96, 2.98, 600, 500, 400}	3.61	0.88	2.01	6.50
τ_{27}^{oLB}	{0.98, 2.00, 2.96, 400, 300, 400}	1.66	2.30	1.70	5.66
τ_{28}^{oLB}	{0.98, 2.02, 2.94, 300, 300, 400}	7.27	0.43	1.65	9.35
τ_{29}^{oLB}	{0.98, 2.02, 2.94, 400, 300, 400}	7.03	0.49	1.68	9.20
τ_{30}^{oLB}	{0.98, 2.02, 2.94, 500, 300, 400}	6.80	0.56	1.72	9.08

Fortsetzung Tabelle C.3

Satz Nr.	Parameter	f_U	f_F	f_μ	f
τ_{31}^{OLB}	{ 0.98, 2.02, 2.94, 600, 300, 400 }	6.58	0.63	1.79	9.00
τ_{32}^{OLB}	{ 1.00, 1.96, 2.98, 400, 500, 400 }	3.85	0.76	1.93	6.54
τ_{33}^{OLB}	{ 1.00, 1.96, 2.98, 500, 500, 400 }	3.67	0.85	1.99	6.51
τ_{34}^{OLB}	{ 1.00, 1.96, 2.98, 600, 500, 400 }	3.49	0.95	2.07	6.51
τ_{35}^{OLB}	{ 1.00, 2.02, 2.94, 300, 300, 400 }	7.18	0.45	1.66	9.29
τ_{36}^{OLB}	{ 1.00, 2.02, 2.94, 400, 300, 400 }	6.91	0.52	1.70	9.13
τ_{37}^{OLB}	{ 1.00, 2.02, 2.94, 500, 300, 400 }	6.66	0.60	1.76	9.02
τ_{38}^{OLB}	{ 1.00, 2.02, 2.94, 600, 300, 400 }	6.41	0.69	1.85	8.95

Tabelle C.4: Parametersätze τ_j^{OLB} mit geringster und größter Summe der Fehlerquadrate f

<i>Satz</i> τ_2		{ 0.90, 1.96, 2.98, 200, 600, 400 }					
$\frac{T}{K}$	$\frac{U_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_U / \%$	$\frac{F_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_F / \%$	$\frac{\mu_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_\mu / \%$	$\sum_i \Delta_i / \%$
288.15	-40.763	-3.0	-24.574	-0.1	-27.791	3.0	6.1
293.15	-40.577	-2.9	-24.293	-0.0	-27.381	2.4	5.3
298.15	-40.390	-2.8	-24.015	0.1	-26.977	1.9	4.7
303.15	-40.203	-2.6	-23.739	0.2	-26.580	1.4	4.1
313.15	-39.829	-2.3	-23.195	0.3	-25.806	0.3	3.0
323.15	-39.453	-2.1	-22.662	0.5	-25.059	-0.7	3.3
333.15	-39.075	-1.8	-22.139	0.6	-24.338	-1.7	4.2
343.15	-38.698	-1.5	-21.627	0.8	-23.643	-2.7	5.0
	$f_U(\tau_2) = 8.05$		$f_F(\tau_2) = 0.07$		$f_\mu(\tau_2) = 2.10$		$f(\tau_2) = 10.22$

<i>Satz</i> τ_{11}		{ 0.94, 1.94, 2.98, 600, 600, 500 }					
$\frac{T}{K}$	$\frac{U_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_U / \%$	$\frac{F_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_F / \%$	$\frac{\mu_{ber}^{ex}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\Delta_\mu / \%$	$\sum_i \Delta_i / \%$
288.15	-41.565	-1.1	-25.034	1.8	-27.806	3.0	5.9
293.15	-41.376	-1.0	-24.747	1.9	-27.384	2.4	5.3
298.15	-41.187	-0.8	-24.464	1.9	-26.970	1.9	4.7
303.15	-40.998	-0.7	-24.183	2.0	-26.563	1.3	4.0
313.15	-40.617	-0.4	-23.629	2.2	-25.773	0.2	2.8
323.15	-40.236	-0.1	-23.087	2.4	-25.013	-0.9	3.4
333.15	-39.853	0.2	-22.556	2.5	-24.283	-2.0	4.7
343.15	-39.470	0.5	-22.036	2.7	-23.581	-3.0	6.1
	$f_U(\tau_{11}) = 0.67$		$f_F(\tau_{11}) = 2.03$		$f_\mu(\tau_{11}) = 2.27$		$f(\tau_{11}) = 4.97$

Anhang D

Abhängigkeit der Partialladungen vom Rechenverfahren, Basissatz und Partialladungsmodell

Bei der Berechnung von Partialladungen in einem Molekül sind die Ergebnisse stark von dem zugrunde liegenden Rechenverfahren, Basissatz und Partialladungsmodell abhängig. Zur Berechnung von Partialladungen, die eine fiktive, experimentell nicht zugängliche Größe darstellen, wurden verschiedene Ansätze, wie beispielsweise *Mulliken* [137, 58], *ESP* [15], *CMI* [134], *AIM* [3], *density* [137] entwickelt. In den Tabellen D.1 und D.2 sind die Partialladungen des Wasserstoffatoms in einem Wasser-Molekül für verschiedene Berechnungsgrundlagen angegeben.

Daraus wird ersichtlich, dass die berechneten Partialladungen q_H eine Bandbreite von 0.163 e_0 bis hin zu 0.630 e_0 überstreichen. Verwendet man diese Partialladungen, um nach der Punktladungsformel

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (\text{IV.1})$$

mit dem Dipolmomentvektor $\vec{\mu}$, den Partialladungen q_i und dem Ortsvektoren \vec{r}_i das Dipolmoment μ eines gasförmigen Moleküls zu berechnen, ergeben sich doch erhebliche Unterschiede. Da es keine allgemeingültigen Regeln gibt, welches Rechenverfahren, welcher Basisatz und welches Partialladungsmodell die "richtigen" Partialladungen liefert, geht jede Möglichkeit, Gasphasendipolmomente vorherzusagen verloren.

Auf diesen großen Unterschieden in den berechneten Partialladungen basiert auch die in den Kapiteln III.5.1 und IV.1.4 dargelegte Problematik bei der Entwicklung intermolekularer Wechselwirkungsparameter.

Tabelle D.1: Abhängigkeit der Partialladungsverteilung in einem Wasser-Molekül vom Rechenverfahren und Partialladungsmodell unter Verwendung des Programm paketes *MOPAC 93* [132]

Rechenmethode	<i>density</i>	<i>Mulliken</i>	<i>ESP</i> (unscaled)	<i>ESP</i> (scaled)
AM1	0.191	0.223	0.227	-
PM3	0.179	0.187	0.189	-
MNDO	0.163	0.205	0.283	0.402

Tabelle D.2: Abhängigkeit der Partialladungsverteilung in einem Wasser-Molekül vom Rechenverfahren, Basissatz und Partialladungsmodell unter Verwendung des Programmpaketes *Gaussian 98* [46]

Rechenmethode/Basisatz	<i>Mulliken</i>	<i>AIM</i>
AM1	0.223	0.526
PM3	0.187	0.550
MNDO	0.205	0.515
RHF/3-21G	0.366	0.462
RHF/6-31G	0.406	0.522
RHF/6-31G(d,p)	0.335	0.619
RHF/6-31+G(d,p)	0.367	0.629
RHF/6-31++G(d,p)	0.358	0.630
RB3LYP/3-21G	0.319	0.416
RB3LYP/6-31G	0.359	0.480
RB3LYP/6-31G(d,p)	0.305	0.567
RB3LYP/6-31+G(d,p)	0.356	0.583
RB3LYP/6-31++G(d,p)	0.344	0.582
MP2/3-21G	0.359	0.452
MP2/6-31G	0.405	0.509
MP2/6-31G(d,p)	0.337	0.610
MP2/6-31+G(d,p)	0.368	0.621
MP2/6-31++G(d,p)	0.358	0.621

Anhang E

Verwendete Software

Chemtool Version 1.3.1

Kroeker, M., Liboska, R., Volk, T.

c-Compiler

Silicon Graphics, IRIX 5.3

f2c

Suse-Linux 6.2 und Suse-Linux 7.1

Gaussian 98

Rev. A.5, Rev. A.6, Rev. A.7

Gaussian, Inc.

Pittsburgh, PA 15106 U.S.A.

gawk

Suse-Linux 6.2 und Suse-Linux 7.1

gcc-Compiler

Suse-Linux 6.2 und Suse-Linux 7.1

g77-Compiler

Suse-Linux 6.2 und Suse-Linux 7.1

LATEX

TEX, Version 3.14159 (Web2C 7.3.1)

LATEX 2_ε1999

Maple V

Waterloo Maple Software

Maple V Release 5.1

Copyright 1981-1998 by Waterloo Maple Inc. All

Software and the University of Waterloo

Linux-Version

MOLDEN

Version 3.2 und 3.4

G. Schaftenaar

CAOS/CAMM Center Nijmegen 1991

MOLEKEL 3.01

University of Geneva

CSCS/SCSC-ETHZ, Switzerland

Revision 3.01 by Stefan Portmann

MOPAC 93 [132]

Copyright Fujitsu 1993

nawk

Silicon Graphics, IRIX 6.3

RasMol

Molecular Renderer

Roger Sayle, December 1998

Version 2.6.4

Viewmol

Version 2.2.1

by Jörg-Rüdiger Hill

XFIG

3.2 patchlevel 2 (Protocol 3.2)

XMgr

v3.01 pl 7 - Patch level 7

Copyright 1991-1995 Paul J. Turner

XMol

Version 1.3.1 Copyright 1990, 1991, 1992, 1993

Research Equipment Inc.

dba Minnesota Supercomputer Center, Inc.

Anhang F

Verwendete Rechner

Sämtliche Programmentwicklungen und Berechnungen wurden auf folgenden Rechnersystemen durchgeführt:

1. SGI O2
MIPS R10000 Prozessor
256 MB Arbeitsspeicher
Betriebssystem IRIX 6.3
2. hp HEWLETT PACKARD Vectra VL
INTEL-Pentium III Prozessor
256 MB Arbeitsspeicher
Betriebssystem SuSE Linux 6.2
3. SuSE Computersysteme
INTEL-Pentium III Prozessor
512 MB Arbeitsspeicher
Betriebssystem SuSE Linux 7.1
4. SuSE Computersysteme
AMD-Prozessor
512 MB Arbeitsspeicher
Betriebssystem SuSE Linux 7.1
5. Acer TravelMate 507 T
Celeron-Prozessor
192 MB Arbeitsspeicher
Betriebssystem SuSE Linux 6.2

Naturkonstanten

Atomare Masseneinheit	$amu = 1.6605402 \cdot 10^{-27}$	kg
Avogadrokonstante	$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Bohrscher Radius	$a_0 = 5.29177249 \cdot 10^{-11}$	m
Boltzmannkonstante	$k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23}$	$J K^{-1}$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 8.854187816 \cdot 10^{-12}$	$F m^{-1}$
Elementarladung	$e_0 = 1.60217733 \cdot 10^{-19}$	C
Gaskonstante	$R = 8.314510$	$J mol^{-1} K^{-1}$
Kreiszahl	$\pi = 3.14159265359$	
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.99792458 \cdot 10^8$	$m s^{-1}$
Masse des Elektrons	$m_e = 0.910953 \cdot 10^{-30}$	kg
Plancksche Konstante	$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$	J s
Standarddruck	$p^\circ = 101325$	Pa
Standardkonzentration	$c^\circ = 1$	$mol dm^{-3}$

Die Zahlenwerte der Naturkonstanten wurden [69] entnommen.

Verzeichnis der wichtigsten Formelzeichen

A_{ij}	Wechselwirkungsparameter zwischen zwei Sites i und j
a_x	Kastenlänge in x -Richtung
a_y	Kastenlänge in y -Richtung
a_z	Kastenlänge in z -Richtung
B_{ij}	Wechselwirkungsparameter zwischen zwei Sites i und j
$b_{ij}(r)$	Brückenfunktion zwischen den Sites i und j im Ortsraum
\mathbf{C}	Matrix der Linearkombinationskoeffizienten im Roothaan-Hall-Formalismus
$\tilde{C}_{ij}(k)$	Direkte Korrelationsfunktion zwischen den Sites i und j im Fourier-Sinus-Raum
$c_{ij}(r)$	Direkte Korrelationsfunktion zwischen den Sites i und j im Ortsraum
$\hat{c}_{ij}(k)$	Direkte Korrelationsfunktion zwischen den Sites i und j im Fourier-Bessel-Raum
c_{max}	Zahl der Stützpunkte zur Berechnung eines Leastsquare-Polynoms mit dem Leastsquare-Extrapolationsverfahren zur Lösung der SSOZ-Gleichung
c_{tl}	Linearkombinationskoeffizient zur Bildung von Atomorbitalen aus Basisfunktionen
c_{tl}^*	Zu c_{tl} konjugiert komplexer Linearkombinationskoeffizient
c_p^l	Wärmekapazität bei konstantem Druck einer reinen flüssigen Komponente
c_v^l	Wärmekapazität bei konstantem Volumen einer reinen flüssigen Komponente
d	Dichte einer reinen Flüssigkeit
dY^{ex}	Prozentuale Abweichung zweier im SSOZ-Iterationszyklus unmittelbar aufeinanderfolgenden Exzessgrößen Y^{ex}
E	Energieeigenwert der Schrödinger-Gleichung
E_e	Energieeigenwert der elektronischen Schrödinger-Gleichung
E_n	Energieeigenwert der nuklearen Schrödinger-Gleichung
E_{SCF}	SCF-Energie aus der Schrödinger-Gleichung
E_{SCF}^{id}	SCF-Energie eines Moleküls in der idealen Gasphase

E_{SCF}^{sol}	SCF-Energie des Solutes in der kondensierten Phase
F	Fock-Matrix
F	Zahl der Freiheitsgrade der Energiehyperfläche
F_{st}	Element der Fock-Matrix
F^{ex}	Exzessenergie nach Helmholtz
F_{ber}^{ex}	Berechnete Exzessenergie nach Helmholtz
F_{exp}^{ex}	Experimentell bestimmte Exzessenergie nach Helmholtz
F^{id}	Energie nach Helmholtz der idealen Gasphase
F^l	Energie nach Helmholtz der kondensierten Phase
f	Fock-Operator
f	Summe der Abweichungsquadrate
f_F	Summe der Abweichungsquadrate der Exzessenergie nach Helmholtz
f_U	Summe der Abweichungsquadrate der Inneren Exzessenergie
f_μ	Summe der Abweichungsquadrate des chemischen Exzesspotentials
G	Energie nach Gibbs
G^{ex}	Exzessenergie nach Gibbs
g_i	Entartungsgrad
g_l^{rot}	Entartungsgrad der Rotation
$g_{ij}(r)$	Paarverteilungsfunktion zwischen den Sites i und j im Ortsraum
\mathbf{H}	Hessematrix
\mathcal{H}	Hamilton-Operator
\mathcal{H}_e	Elektronischer Hamilton-Operator
\mathcal{H}_n	Nuklearer Hamilton-Operator
\mathcal{H}_n^{rot}	Nuklearer Hamilton-Operator der Rotation
\mathcal{H}_n^{trans}	Nuklearer Hamilton-Operator der Translation
\mathcal{H}_n^{vib}	Nuklearer Hamilton-Operator der Vibration
$\tilde{H}_{ij}(k)$	Totale Korrelationsfunktion zwischen den Sites i und j im Fourier-Sinus-Raum
H	Enthalpie
H^{ex}	Exzessenthalpie eines thermodynamischen Systems
H^l	Enthalpie der kondensierten Phase

h	Hydratationszahl
$h_{ij}(r)$	Totale Korrelationsfunktion zwischen den Sites i und j im Ortsraum
$\hat{h}_{ij}(k)$	Totale Korrelationsfunktion zwischen den Sites i und j im Fourier-Bessel-Raum
I	Trägheitsmoment eines linearen Moleküls
I_i	i-tes Trägheitsmoment eines nichtlinearen Moleküls
I	Zahl der Iterationszyklen bis zum Erreichen von Konvergenz
$\mathcal{J}_l(i)$	Coulomboperator
J_{kl}	Coulombintegral, berechnet aus den Orbitalfunktionen χ_k und χ_l
$\mathcal{K}_l(i)$	Austauschoperator
K_{kl}	Austauschintegral, berechnet aus den Orbitalfunktionen χ_k und χ_l
K	Zahl der Sites in einem Molekül
l	Rotationsquantenzahl
l_{ij}	Intramolekularer Abstand zweier Sites i und j
M	Zahl der Atomkerne in einem quantenchemischen System
M	Molekülmasse
M_α	Masse eines Atomkernes α
m_e	Masse eines Elektrons
N	Zahl der Atome in einem Molekül
N	Zahl der Elektronen in einem quantenchemischen System
N	Zahl der Teilchen in einem System
N	Zahl der Moleküle in einem thermodynamischen System
N	Zahl der Stützpunkte zur numerischen Lösung der SSOZ-Gleichung
N_G	Gesamtzahl der im <i>Gitterscan-Verfahren</i> zu testenden Gitterstützpunkte
N_P	Zahl der anzupassenden Potentialparameter
N_T	Zahl der in der Potentialparameteranpassung verwendeten Temperaturstützpunkte
N_i	Zahl der Teilchen in einem Quantenzustand
N_k	Zahl der Gitterstützpunkte pro anzupassenden Parameter im <i>Gitterscan-Verfahren</i>
N_u	Zahl der Sites der gelösten Komponente u
N_v	Zahl der Sites des Lösungsmittels v

n	Molmenge
n_i	Molmenge der Komponente i in einem thermodynamischen System
n_x	Quantenzahl für ein Teilchen im 3-dimensionalen Kasten in x -Richtung
n_y	Quantenzahl für ein Teilchen im 3-dimensionalen Kasten in y -Richtung
n_z	Quantenzahl für ein Teilchen im 3-dimensionalen Kasten in z -Richtung
\mathbf{P}	Dichtematrix
P_{uv}	Element der Dichtematrix
p	Druck
\bar{p}	Gleichgewichtsdruck
p^{id}	Druck eines idealen Gases
p^l	Druck, der auf der flüssigen Phase lastet
Q	Molekülzustandssumme
Q^{elec}	Elektronischer Anteil der Molekülzustandssumme
Q^{nuc}	Nuklearer Anteil der Molekülzustandssumme
Q^{rot}	Molekülzustandssumme der Rotation
Q_{linear}^{rot}	Molekülzustandssumme der Rotation eines linearen Moleküls
$Q_{nichtlinear}^{rot}$	Molekülzustandssumme der Rotation eines nichtlinearen Moleküls
Q^{trans}	Molekülzustandssumme der Translation
Q_x^{trans}	x -Anteil der Translationszustandssumme
Q_y^{trans}	y -Anteil der Translationszustandssumme
Q_z^{trans}	z -Anteil der Translationszustandssumme
Q^{vib}	Molekülzustandssumme der Vibration
Q_{linear}^{vib}	Molekülzustandssumme der Vibration eines linearen Moleküls
$Q_{nichtlinear}^{vib}$	Molekülzustandssumme der Vibration eines nichtlinearen Moleküls
q_i	Partialladung eines Sites oder Atoms i
qsn	Quadratsummennorm zur Überprüfung der Konvergenz des Iterationszyklus zur Lösung der SSOZ-Gleichung
\mathbf{R}_α	Ortsvektor eines Kernes α
$R_{\alpha\beta}$	Abstand zwischen den Atomkernen α und β
\mathbf{r}_i	Ortsvektor eines Elektrons i
$\mathbf{r}_{\alpha i}$	Abstand zwischen Atomkern α und Elektron i

\mathbf{r}_{ij}	Abstand zwischen den Elektronen i und j
r_l	Stützpunkt im Ortsraum im SSOZ-Formalismus
r_{min}	Lage des 1. Minimus in einer Paarverteilungsfunktion
\mathbf{S}	Überlappungsmatrix
S_{st}	Element der Überlappungsmatrix
S	Entropie
S^{ex}	Exzessentropie in einem thermodynamischen System
S^{id}	Entropie in einem idealen thermodynamischen System
S^l	Entropie in einem kondensierten thermodynamischen System
s_{extra}	Extrapolationsschrittweite im <i>Leastsquare-Extrapolationsverfahren</i> zur numerischen Lösung der SSOZ-Gleichung
\mathcal{T}	Operator der kinetischen Energie
\mathcal{T}_e	Operator der kinetischen Energie der Elektronen
\mathcal{T}_n	Operator der kinetischen Energie der Kerne
T	Temperatur
\bar{T}	Gleichgewichtstemperatur
U	Innere Energie eines thermodynamischen Systems
U_N	Wechselwirkungsenergie zwischen N Molekülen
U^{ex}	Innere Exzessenergie eines thermodynamischen Systems
U_{ber}^{ex}	Berechnete Innere Exzessenergie
U_{exp}^{ex}	Experimentell bestimmte Innere Exzessenergie
U_{inter}	Intermolekulares Wechselwirkungspotential
U_{ij}	Zweiteilchenwechselwirkungsterm
U_{ijk}	Dreiteilchenwechselwirkungsterm
U_{ijkl}	Vierteilchenwechselwirkungsterm
u	Allgemeine Bezeichnung für das Solute
$u_{ij}(r)$	Wechselwirkungspotential zwischen den Sites i und j im Ortsraum
$u_{ij}^C(r)$	Coulomb-Anteil des Wechselwirkungspotentials zwischen den Sites i und j im Ortsraum
$u_{ij}^{LJ}(r)$	Lennard-Jones-Anteil des Wechselwirkungspotentials zwischen den Sites i und j im Ortsraum
\mathcal{V}	Operator der potentiellen Energie

\mathcal{V}_{ee}	Operator der potentiellen Energie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung
\mathcal{V}_{en}	Operator der potentiellen Energie der Elektron-Kern-Wechselwirkung
\mathcal{V}_{nn}	Operator der potentiellen Energie der Kern-Kern-Wechselwirkung
V	Volumen eines thermodynamischen Systems
V^{id}	Volumen idealen Gasphase eines thermodynamischen Systems
V^l	Volumen der flüssigen Phase eines thermodynamischen Systems
V_u^{sol}	Partielles molares Volumen einer Komponente in der kondensierten Phase
$V_u^{sol,conv}$	Konventionelles partielles molares Volumen eines Einzelions u
V_{ber}^{sol}	Berechnetes partielles molares Volumen in unendlicher Verdünnung
V_{exp}^{sol}	Experimentell bestimmtes partielles molares Volumen in unendlicher Verdünnung
v	Allgemeine Bezeichnung für das Solvens
v	Schwingungsquantenzahl
v	Molares Volumen eines Reinstoffes
v^{id}	Molares Volumen eines Reinstoffes in der idealen Gasphase
v^l	Molares Volumen eines Reinstoffes in der kondensierten Phase
\hat{w}	Strukturmatrix im Fourier-Raum
$w_{ij}(r)$	Intramolekulare Korrelationsfunktion bezüglich der Sites i und j im Ortsraum
$w_{ij}(k)$	Intramolekulare Korrelationsfunktion bezüglich der Sites i und j im Fourier-Raum
Y^{ex}	Eine thermodynamische Exzessgröße
$Y_{i,ber}^{ex}$	An einem Stützpunkt (gekennzeichnet z. B. durch Druck und Temperatur) berechnete thermodynamische Exzessgröße
$Y_{i,exp}^{ex}$	An einem Stützpunkt (gekennzeichnet z. B. durch Druck und Temperatur) experimentell bestimmte thermodynamische Exzessgröße
Z_α	Ladung eines Atomkerns α
α^l	Isobarer Ausdehnungskoeffizient eines Reinstoffes in der kondensierten Phase
β	Dämpfungsfaktor im Algorithmus zur numerischen Lösung der SSOZ-Gleichung
β_0	Startdämpfungsfaktor im β -Variationsverfahren zur numerischen Lösung der SSOZ-Gleichung
β^l	Isotherme Kompressibilität eines Reinstoffes in der kondensierten Phase

ΔF^{ex}	Abweichung zwischen berechneter und experimentell bestimmter Exzessenergie nach Helmholtz
$\Delta G_u^{sol,\ominus}$	Molare Solvatationsenergie nach Gibbs einer Komponente u in unendlicher Verdünnung und einem noch nicht genau spezifizierten Konzentrationsmaß
$\Delta G_u^{sol,\diamond}$	Molare Solvatationsenergie nach Gibbs einer Komponente u in unendlicher Verdünnung Konzentrationsmaß Molarität
ΔH_{vap}	Verdampfungsenthalpie
$\Delta S_u^{sol,\diamond}$	Solvatationsentropie einer Komponente u in unendlicher Verdünnung Konzentrationsmaß Molarität
$\Delta S_u^{sol,conv}$	Konventionelle Solvatationsentropie eines Einzelions u
ΔS_{vap}	Verdampfungsentropie
Δd	Abweichung zwischen berechneter und experimentell bestimmter Dichte
Δr	Schrittweite im Ortsraum im Algorithmus zur numerischen Lösung der SSOZ-Gleichung
$\Delta \mu^{ex}$	Abweichung zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem chemischen Exzesspotential
$\Delta \mu_u^{ex,\diamond}$	Chemisches Exzesspotential einer Komponente u in unendlicher Verdünnung im Konzentrationsmaß Molarität
$\Delta \mu_u^{sol,conv}$	Konventionelle molare Solvatationsenergie nach Gibbs eines Einzelions u
δ	Diracsche Deltafunktion
δ_{ij}	Kronecker-Symbol
ε_F	Fehlerschranke bzgl. der Exzessenergie nach Helmholtz bei der Bestimmung von Potentialparametern
ε_U	Fehlerschranke bzgl. der Inneren Exzessenergie bei der Bestimmung von Potentialparametern
ε_V	Fehlerschranke bzgl. des partiellen molaren Volumens in unendlicher Verdünnung bei der Bestimmung von Potentialparametern
ε_Y	Fehlerschranke bzgl. der allgemeinen Exzessgröße Y bei der Bestimmung von Potentialparametern
ε_{exzess}	Abbruchkriterium bzgl. thermodynamischer Größen im Algorithmus zur Lösung der SSOZ-Gleichung
ε_i	Orbitalenergie
ε_i	Energieeigenwert eines Zustandes i
ε_{ij}	Lennard-Jones-Parameter zwischen den Sites i und j
ε_{limit}	Abbruchkriterium bzgl. der Quadratsummennorm q_{sn} im Algorithmus zur Lösung der SSOZ-Gleichung

ε^{trans}	Energieeigenwert der Translation
ε_x^{trans}	Anteil des Translationsenergieeigenwertes in x -Richtung
ε_y^{trans}	Anteil des Translationsenergieeigenwertes in y -Richtung
ε_z^{trans}	Anteil des Translationsenergieeigenwertes in z -Richtung
ε_l^{rot}	Energieeigenwert der Rotation
ε_v^{vib}	Energieeigenwert der Vibration
ε_0^{vib}	Nullpunktsenergie der Schwingung
ε_μ	Fehlerschranke bzgl. des chemischen Exzesspotentials bei der Bestimmung von Potentialparametern
η	Gesamtzahl der Sites der verschiedenen Moleküle in einem Mehr-Komponenten-System
μ	Dipolmoment
μ_i	Chemisches Potential einer Komponente i in einem thermodynamischen System
μ_{ber}^{ex}	Berechnetes chemisches Exzesspotential
μ_{exp}^{ex}	Experimentell bestimmtes chemisches Exzesspotential
μ_i^{ex}	Chemisches Exzesspotential einer Komponente i in einem thermodynamischen System
μ_i^{id}	Chemisches Potential einer Komponente i eines idealen Gases in einem thermodynamischen System
μ_i^l	Chemisches Potential einer Komponente i der kondensierten Phase in einem thermodynamischen System
$\mu_u^{re,\diamond}$	Chemisches Potential der gelösten Komponente u in unendlicher Verdünnung im Konzentrationsmaß Molarität
ν_0	Schwingungsfrequenz
ρ	Matrix der Teilchendichten für die SSOZ-Gleichung eines Mehr-Komponenten-Systems
ρ	Teilchenzahldichte
ρ_M	Teilchenzahldichte der Spezies M
σ	Symmetriefaktor in der Rotationszustandssumme
σ_{ij}	Lennard-Jones-Parameter zwischen den Sites i und j
τ_j^{mLB}	Potentialparametersatz der intermolekularen Wechselwirkung unter Verwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot
τ_j^{oLB}	Potentialparametersatz der intermolekularen Wechselwirkung ohne Verwendung der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot

$\Phi(\mathbf{R}_\alpha)$	Nukleare Wellenfunktion
Φ^{rot}	Nukleare Wellenfunktion der Rotation
Φ^{trans}	Nukleare Wellenfunktion der Translation
Φ^{vib}	Nukleare Wellenfunktion der Vibration
$\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$	Elektronische Wellenfunktion
φ^{SD}	Elektronische Wellenfunktion, genähert durch die Slaterdeterminante
ϕ_t	Basissatzfunktion im Roothaan-Hall-Formalismus
ϕ_t^*	Zu ϕ_t konjugiert komplexe Basissatzfunktion im Roothaan-Hall-Formalismus
χ_i	Einelektronenorbitalfunktion in der HF-Theorie
Ψ	Wellenfunktion
$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$	Wellenfunktion (elektronischer und nuklearer Anteil)
∇^2	Laplace-Operator
∇_i^2	Laplace-Operator, wirkend auf die Elektronen i
∇_α^2	Laplace-Operator, wirkend auf die Kerne α

Akronyme

AIM	Atoms in Molecules
BO	Born-Oppenheimer
C	Coulomb
CM1	Charge Model 1
COSMO	Conductor-like Screening Model
COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Real Solvents
CPCM	COSMO-PCM, siehe COSMO und PCM
CSL	Chandler-Silbey-Ladanyi
Div.	Divergenz
EHF	Energiehyperfläche
FBT	Fourier-Bessel-Transformation
FST	Fourier-Sinus-Transformation
HF	Hartree-Fock
HNC	Hypernetted-Chain
LB	Lorentz-Berthelot
LJ	Lennard-Jones
LM	Lösungsmittel
mLB	mit Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations
Osz.	Oszillation
OZ	Ornstein-Zernike
oLB	ohne Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln
PES	Potential Energy Surface
PCM	Polarizable Continuum Model

PIPF	Polarizable Intermolecular Potential Function
PY	Percus-Yevick
RISM	Reference Interaction Site Model
RISM-SCF	Reference Interaction Site Model - Self Consistent Field
SCF	Self Consistent Field
SPC	Simple-Point-Charge
SSOZ	Site-Site-Ornstein-Zernike
TIP	Transferable Intermolecular Potential
WW	Wechselwirkung

Abbildungsverzeichnis

I.1	Schematische Darstellung des SCF-Verfahrens zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen	9
I.2	Strukturformel der Oxalsäure	12
I.3	Schnitt durch eine Energiehyperfläche	13
I.4	Konformationen der Oxalsäure	13
I.5	Schematische Darstellung einer Geometrieoptimierung	14
III.1	Darstellung der Site-Site-Wechselwirkung zweier 2-atomiger Moleküle bestehend aus den Sites i und j	22
III.2	Abstandsabhängigkeit der Lennard-Jones-Wechselwirkung	27
III.3	Abstandsabhängigkeit der Coulombwechselwirkung	28
III.4	Abstandsabhängigkeit des Gesamtwechselwirkungspotentials und seiner Anteile .	28
III.5	Referenzzustand für die Exzessenergien der Statistischen Mechanik	30
III.6	Algorithmus der direkten einfachen Iteration zur Lösung der SSOZ für eine reine Komponente	39
III.7	Algorithmus der direkten einfachen Iteration zur Lösung der SSOZ für unendliche Verdünnung	41
III.8	Zahl der Iterationszyklen I als Funktion von β , die zum Erreichen von ε_{limit} notwendig sind	42
III.9	Abhängigkeit von qsn von den Iterationszyklen I für verschiedene β	43
III.10	Ahängigkeit der Exzessenergien Y^{ex} von den Iterationszyklen I	44
III.11	U^{ex} in Abhängigkeit von den Punkten N und der Schrittweite Δr im Ortsraum .	45
III.12	Iterationsverhalten von Testmodell 1	47
III.13	Iterationsverhalten von Testmodell 2	47
III.14	Iterationsverhalten von Testmodell 3	47
III.15	Iterationsverhalten von Testmodell 4	47
III.16	Iterationsverlauf nach Vorschrift (III.61-c) für $x_0 = 2$ und $\alpha = -0.01$	50
III.17	Ausschnitt aus dem Iterationsverlauf nach Abbildung III.16	52
III.18	Typischer Iterationsverlauf der Funktion Γ	52
III.19	Schematisierter Algorithmus zur Konvergenzbeschleunigung durch Einführung eines Extrapolationsverfahrens auf Basis der direkten einfachen Iteration	54
III.20	Schematisierter Algorithmus von Steuerungselement I des Konvergenzbeschleunigungsverfahren nach Abbildung III.19	55
III.21	Schematisierter Algorithmus von Steuerungselement II des Konvergenzbeschleunigungsverfahren nach Abbildung III.19	56
III.22	Schematisierter Algorithmus zur Konvergenzbeschleunigung durch Variation von β auf Basis der direkten einfachen Iteration zur Lösung der SSOZ für eine Komponente	60

III.23 Schematisierter Algorithmus von Steuerungselement III des Konvergenzbeschleunigungsverfahren nach Abbildung III.22	61
III.24 Schematisierter Algorithmus von Steuerungselement IV des Konvergenzbeschleunigungsverfahren nach Abbildung III.22	62
III.25 Schematisierter Algorithmus zur Konvergenzbeschleunigung durch das Hybridverfahren	64
III.26 Schematisierter Algorithmus von Steuerungselement V des Hybridverfahrens nach Abbildung III.25	66
III.27 Schematische Darstellung eines Suchgitters für das <i>Gitterscan-Verfahren</i>	79
III.28 Bereiche von σ_{HH} und σ_{OO} , die für gegebene ε die Exzessgrößen an Temperaturstützpunkt 3 mit weniger als 3 % Fehler berechnen	84
III.29 Bereiche von σ_{HH} und σ_{OO} , die für gegebene ε die Exzessgrößen an den Temperaturstützpunkten 1, 3 und 8 mit weniger als 3 % Fehler berechnen	84
III.30 Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckkurven als Funktion der Temperatur von 273.15 K - 453.15 K	93
III.31 Darstellung der Temperaturabhängigkeit der relativen Fehler der Dampfdruckkurve für die untersuchten Parametersätze	94
III.32 Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dichten von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve als Funktion der Temperatur	96
III.33 Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsentropie von Wasser als Funktion der Temperatur	98
III.34 Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von Wasser als Funktion der Temperatur	99
III.35 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter chemischer Potentiale von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	100
III.36 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Entropien von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	101
III.37 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Enthalpien von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	102
III.38 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Dichten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	103
III.39 Fehlerabschätzung zur Berechnung des Dichtemaximums von Wasser	105
III.40 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten isobaren Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	107
III.41 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten isothermen Kompressibilität von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	108
III.42 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_p^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	109
III.43 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_v^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	109
III.44 Vergleich der nach verschiedenen Potentialmodellen berechneten und der experimentell bestimmten H-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa	112

III.45 Vergleich der nach verschiedenen Potentialmodellen berechneten und der experimentell bestimmten O-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa	112
III.46 Vergleich der nach verschiedenen Potentialmodellen berechneten und der experimentell bestimmten H-H-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa	113
III.47 Temperaturabhängigkeit von μ^{sol} bei Standarddruck	117
III.48 Fehlerabschätzung für die Vorherberechnung von Solvatationsentropien für Ionen in unendlicher Verdünnung	118
III.49 Auftragung der berechneten partiellen molaren Volumina gegen die berechnete molare Solvatationsenergie nach Gibbs für die getesteten Kationenparametersätze unter Angabe experimenteller Daten nach Marcus [99]	123
III.50 Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Alkalikationen unter Verwendung der Potentialparameter τ_{EI} nach Tabelle III.45	129
III.51 Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Halogenidanionen unter Verwendung der Potentialparameter τ_{EI} nach Tabelle III.46	129
III.52 Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Alkalikationen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_1 nach Tabelle III.47	130
III.53 Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Halogenidanionen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_1 nach Tabelle III.47	130
III.54 Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Alkalikationen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_2 nach Tabelle III.48	131
III.55 Berechnete Ion-O- und Ion-H-Paarverteilungsfunktionen für Halogenidanionen unter Verwendung des Potentialparametersatzes τ_2 nach Tabelle III.48	131
IV.1 Kopplung des SSOZ-Formalismus der Statistischen Mechanik mit der Quantenmechanik zur Berechnung von Eigenschaften reiner kondensierter Phasen bzw. unendlicher Verdünnung	136
IV.2 Ladungsabhängigkeit der Exzessenergien bei konstanten LJ-Parametern	139
IV.3 Vereinfachte schematische Darstellung zur Kopplung des SSOZ-Formalismus mit der Schrödinger-Gleichung	144
IV.4 Schematischer Kurzüberblick zum Aufbau des Programm paketes <i>MOPAC 93</i> und zu seiner Erweiterung durch die SSOZ-Integralgleichung	145
IV.5 Konvergenzbeschleunigung des <i>MOPAC 93/SSOZ</i> -Algorithmus durch Verwendung einer Startnäherung	147
IV.6 Ergebnisse des <i>Gitterscans</i> zur ladungsabhängigen Bestimmung der LJ-Parameter σ_{ij} für Wasser	149
IV.7 Ergebnisse des <i>Gitterscans</i> zur ladungsabhängigen Bestimmung der LJ-Parameter ε_{ij} für Wasser	150
IV.8 Ladungsabhängigkeit der angepassten Lennard-Jones-Parameter σ_{ij} für reines Wasser	152
IV.9 Ladungsabhängigkeit der angepassten Lennard-Jones-Parameter ε_{ij} für reines Wasser	152
IV.10 Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckkurven als Funktion der Temperatur von 273.15 K - 463.15 K	154
IV.11 Graphische Darstellung der berechneten und experimentell bestimmten Dichten von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve als Funktion der Temperatur	155

IV.12 Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsentropie von Wasser als Funktion der Temperatur	156
IV.13 Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von Wasser als Funktion der Temperatur	156
IV.14 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten chemischen Potentials von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	157
IV.15 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Entropie von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	158
IV.16 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Enthalpie von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	159
IV.17 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	160
IV.18 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten isobaren Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	160
IV.19 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten isothermen Kompressibilität von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	161
IV.20 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Wärmekapazität bei konstantem Druck von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	161
IV.21 Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten Wärmekapazität bei konstantem Volumen von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	162
IV.22 Berechnete Temperaturabhängigkeit des Bindungswinkels H-O-H eines Wasser-Moleküls der kondensierten Phase bei Standarddruck $p = 101325$ Pa	163
IV.23 Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten H-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa	164
IV.24 Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten O-O-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa	164
IV.25 Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten H-H-Paarverteilungsfunktionen bei $T = 298.15$ K und $p = 101325$ Pa	165
IV.26 Berechnete Temperaturabhängigkeit der Partialladung am Wasserstoffatom und des Dipolmomentes eines Wasser-Moleküls der kondensierten Phase bei Standarddruck $p = 101325$ Pa	167
IV.27 Temperaturabhängigkeit der molaren Solvatationsenergie nach Gibbs von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325$ Pa	172
IV.28 Temperaturabhängigkeit der molaren Solvatationsentropie von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325$ Pa	172
IV.29 Berechnete Methan-Wasser-Site-Site-Paarverteilungsfunktionen	173
IV.30 Temperaturabhängigkeit der molaren Solvatationsenergie nach Gibbs von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325$ Pa	175
IV.31 Temperaturabhängigkeit der molaren Solvatationsentropie von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standarddruck $p = 101325$ Pa	175
IV.32 Rotationsmöglichkeit des Ethans um die C-C-Einfachbindung	176

IV.33 Newman-Projektionen des verdeckten und gestaffelten Konformationsisomers des Ethans	176
IV.34 Molare Solvatationsenergie nach Gibbs von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung als Funktion des Diederwinkels	177
IV.35 Berechnete Ethan-Wasser-Site-Site-Paarverteilungsfunktionen	178
V.1 Stufenmodell zur Anpassung von Potentialparametern	183

Tabellenverzeichnis

I.1	Ausgezeichnete Punkte auf der Energiehyperfläche und deren chemische Interpretation	12
III.1	Iterationsverhalten der direkten Iteration	36
III.2	Im Rahmen einer Testphase untersuchtes Drei-Site-Potentialmodell für Wasser	46
III.3	Iterationseingangsdaten vier untersuchter Testmodelle	46
III.4	Spezifikation der Systeme zum Test der <i>Leastsquare-Extrapolation</i>	57
III.5	Zahl der Iterationszyklen bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums für die einfache direkte Iteration für verschiedene Dämpfungsfaktoren β	57
III.6	Zahl der Iterationszyklen für das Modell H ₂ O-1 in Abhängigkeit von der Stützpunktzahl c_{max} , der Extrapolationsschrittweite s_{extra} und des Dämpfungsfaktors β	58
III.7	Zahl der Iterationszyklen für das Modell H ₂ O-2 in Abhängigkeit von der Stützpunktzahl c_{max} , der Extrapolationsschrittweite s_{extra} und des Dämpfungsfaktors β	58
III.8	Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H ₂ O-1 und H ₂ O-2 in Abhängigkeit von β_0 unter Verwendung des β -Variationsverfahrens	63
III.9	Zahl der Iterationszyklen bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums für die einfache direkte Iteration für verschiedene Dämpfungsfaktoren β	67
III.10	Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H ₂ O-1 und H ₂ O-2 unter Verwendung des kombinierten Verfahrens in Abhängigkeit von β_0 und s_{extra} für $c_{max} = 3$	67
III.11	Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H ₂ O-1 und H ₂ O-2 unter Verwendung des kombinierten Verfahrens in Abhängigkeit von β_0 und s_{extra} für $c_{max} = 4$	68
III.12	Zahl der Iterationszyklen für die Modelle H ₂ O-1 und H ₂ O-2 unter Verwendung des kombinierten Verfahrens in Abhängigkeit von β_0 und s_{extra} für $c_{max} = 5$	68
III.13	Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten für Wasser	70
III.14	Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten für ausgewählte Kohlenwasserstoffe	71
III.15	Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten für ausgewählte Kohlenwasserstoffe	72
III.16	Vergleich der mit Hilfe der SSOZ berechneten Exzessgrößen mit experimentellen Werten für ausgewählte Alkylether	72
III.17	Interatomare Site-Site Abstände in Wasser	74
III.18	Partialladungen in Wasser nach <i>MOPAC 93/MNDO</i>	75
III.19	Experimentell bestimmte Exzessgrößen für Wasser	80
III.20	Lennard-Jones-Parameter für Wasser aus der Literatur	81
III.21	Mit Hilfe des <i>Monte-Carlo-Verfahrens</i> bestimmte Potentialparameter für Wasser	82

III.22 Definition des Suchgitters für das <i>Gitterscan-Verfahren</i> unter Verwendung der Mischungsregeln	83
III.23 Definition des Suchgitters für das <i>Gitterscan-Verfahren</i> ohne Verwendung der Mischungsregeln	85
III.24 Rechenaufwand zur Parameteranpassung für reines Wasser	85
III.25 Untersuchte Parameter	92
III.26 Vergleich des berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckes von Wasser als Funktion der Temperatur	94
III.27 Summen der Fehlerquadrate der untersuchten Parametersätze	95
III.28 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser an der Dampfdruckkurve als Funktion der Temperatur	96
III.29 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verdampfungsentropie von Wasser als Funktion der Temperatur	98
III.30 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verdampfungsenthalpie von Wasser als Funktion der Temperatur	99
III.31 Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter chemischer Potentiale von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	100
III.32 Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Entropien von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	101
III.33 Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Enthalpien von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	103
III.34 Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter Dichten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	104
III.35 Vergleich der Temperaturabhängigkeit des berechneten und experimentell bestimmten isobaren Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	106
III.36 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentell bestimmten isothermen Kompressibilität von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	107
III.37 Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_p^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	108
III.38 Vergleich der Temperaturabhängigkeit berechneter und experimentell bestimmter c_v^l -Werte von flüssigem Wasser bei $p = 101325$ Pa	110
III.39 Mit der SSOZ berechnete Solvatationsgrößen von Alkali- und Halogenidionen in Wasser	115
III.40 Vergleich der mit der SSOZ berechneten Solvatationsgrößen von Alkalihalogeniden in Wasser mit experimentellen Daten	115
III.41 Fehlerabschätzung für die Vorherberechnung von Solvatationsentropien für Ionen in unendlicher Verdünnung	119
III.42 Experimentell bestimmte Solvatationsgrößen für Einzelionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei Standardbedingungen	120
III.43 Definition des Suchgitters für einatomige, einfach positiv geladene Kationen	121
III.44 Definition des Suchgitters für einatomige, einfach negativ geladene Anionen	121
III.45 Auf absolute Einzelionengrößen angepasste Potentialparameter τ_{EI} für Alkalikationen	122
III.46 Auf absolute Einzelionengrößen angepasste Potentialparameter τ_{EI} für Halogenidionen	123

III.47 Parametersatz τ_1 zur Berechnung von Eigenschaften wässriger, unendlich verdünnter Alkalihalogenidlösungen	124
III.48 Parametersatz τ_2 zur Berechnung von Eigenschaften wässriger, unendlich verdünnter Alkalihalogenidlösungen	124
III.49 Nach Parametersatz τ_{EI} berechneten Solvatationsgrößen für Alkali- und Halogenidionen	125
III.50 Nach Parametersatz τ_1 berechnete Solvatationsgrößen für Alkali- und Halogenidionen	126
III.51 Nach Parametersatz τ_2 berechnete Solvatationsgrößen für Alkali- und Halogenidionen	126
III.52 Vergleich der nach dem Potentialparametersatz τ_{EI} berechneten thermodynamischen Ionenpaargrößen mit experimentellen Daten	127
III.53 Vergleich der nach den Potentialparametersätzen τ_1 und τ_2 berechneten thermodynamischen Ionenpaargrößen mit experimentellen Daten	128
III.54 Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Ion-Sauerstoff-Abstände	132
III.55 Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Hydratationszahlen	133
IV.1 Experimentell bestimmte Exzessgrößen für Wasser	148
IV.2 Näherungsweise berechnete interatomare Site-Site Abstände in reinem kondensiertem Wasser	148
IV.3 Vergleich des berechneten und experimentell bestimmten Dampfdruckes von Wasser für ausgewählte Temperaturen	154
IV.4 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen an der Dampfdruckkurve	155
IV.5 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Verdampfungsentropie von Wasser für ausgewählte Temperaturen an der Dampfdruckkurve	155
IV.6 Vergleich des berechneten und experimentell bestimmten chemischen Potentials von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$	157
IV.7 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Entropie von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$	158
IV.8 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Enthalpie von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$	159
IV.9 Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Dichte von flüssigem Wasser für ausgewählte Temperaturen bei einem Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$	159
IV.10 Vergleich der berechneten Partialladungen eines Wasserstoffatoms in einem Wassermolekül in idealer Gasphase und kondensierter Phase	166
IV.11 Abschätzung der Rechenzeit zur Parameterbestimmung für Methan bzw. Ethan in Wasser bei Anwendung des <i>Gitterscan-Verfahrens</i>	168
IV.12 Experimentell bestimmte thermodynamische Größen von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$	169
IV.13 Experimentell bestimmte thermodynamische Größen von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Standarddruck $p = 101325 \text{ Pa}$	169

IV.14	Interatomare Site-Site Abstände / Å in Methan nach Berechnungen mit <i>MOPAC</i> 93/MNDO und die zugehörigen <i>ESP</i> /unscaled-Partialladungen für die ideale Gasphase	170
IV.15	Interatomare Site-Site Abstände / Å in Ethan nach Berechnungen mit <i>MOPAC</i> 93/MNDO und die zugehörigen <i>ESP</i> /unscaled-Partialladungen für die ideale Gasphase	170
IV.16	Suchbereich für das <i>Monte-Carlo-Verfahren</i> zur Bestimmung von Potentialparametern von Methan bzw. Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung	170
IV.17	Mit Hilfe des <i>Monte-Carlo-Verfahrens</i> bestimmte Potentialparameter für Methan und Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung	171
IV.18	Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Solvatationsgrößen von Methan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und einem Standarddruck $p = 101325$ Pa	173
IV.19	Mit <i>MOPAC</i> 93/MNDO berechnete Partialladungsverteilung von Methan für die ideale Gasphase und die unendlich verdünnte wässrige Lösung	174
IV.20	Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Solvatationsgrößen von Ethan in unendlich verdünnter wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und einem Standarddruck $p = 101325$ Pa	176
IV.21	Mit <i>MOPAC</i> 93/MNDO berechnete Partialladungsverteilung von Ethan für die ideale Gasphase und die unendlich verdünnte wässrige Lösung	178
IV.22	Suchbereich für das <i>Monte-Carlo-Verfahren</i> zur Bestimmung von Potentialparametern von Ethen bzw. Benzol in unendlich verdünnter wässriger Lösung	179
B.1	SPC-Modell von Wasser	192
B.2	Potentialmodell <i>PMW1</i> von Wasser	192
B.3	Potentialmodell <i>PMW2</i> von Wasser	192
B.4	OPLS-Parameter für Kohlenwasserstoffe	193
B.5	OPLS-Parameter für Alkylether	194
B.6	Potentialparameter für Ionen in unendlich verdünnter wässriger Lösung	195
C.1	Zur Berechnung thermodynamischer Größen von flüssigem Wasser angepasste LJ-Parameter unter Verwendung der LB-Mischungsregeln	198
C.2	Parametersätze τ_j^{mLB} mit geringster und größter Summe der Fehlerquadrate f	199
C.3	Zur Berechnung thermodynamischer Größen von flüssigem Wasser angepasste LJ-Parameter ohne Verwendung der LB-Mischungsregeln	200
C.4	Parametersätze τ_j^{oLB} mit geringster und größter Summe der Fehlerquadrate f	201
D.1	Abhängigkeit der Partialladungsverteilung in einem Wasser-Molekül vom Rechenverfahren und Partialladungsmodell unter Verwendung des Programmpaketes <i>MOPAC</i> 93	203
D.2	Abhängigkeit der Partialladungsverteilung in einem Wasser-Molekül vom Rechenverfahren, Basissatz und Partialladungsmodell unter Verwendung des Programmpaketes <i>Gaussian</i> 98	204

Literaturverzeichnis

- [1] Abraham, M. H.; Thermodynamics of Solution of Homologous Series of Solutes in Water; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **80** (1984), 153-181
- [2] Alhambra, C., Byun, K., Gao, J.; The Geometry of Water in Liquid Water from Hybrid Ab Initio-Monte Carlo and Density Functional-Molecular Dynamics Simulations; in: [50]
- [3] Bader, R. F. W.; Atoms in Molecules: A Quantum Theory; Oxford Univ. Press, Oxford, 1990
- [4] Balbuena, P. B., Seminario, J. M.; Molecular Dynamics, From Classical to Quantum Methods, Theoretical and Computational Chemistry 7; Elsevier, 1999
- [5] Barthel, J.; Ionen in wässrigen Lösungen; Fortschritte der Physikalischen Chemie, Band 10; Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt, 1976
- [6] Barthel, J. M. G., Krienke, H., Kunz, W.; Topics in Physical Chemistry 5; Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Modern Aspects; Steinkopff Verlag Darmstadt, 1998
- [7] Barthel, J., Neueder, R.; Electrolyte Data Collection; Vol. XII, Part 1, Dechema Chemistry Data Series, 1992
- [8] Barthel, J., Neueder, R.; Electrolyte Data Collection; Vol XII, Part 1e, Dechema Chemistry Data Series, 2000
- [9] Barrow, G. M.; Physikalische Chemie, Teil II: Gase, Flüssigkeiten und Mischphasen; Böhrmann Verlag, 5. Auflage, 1983
- [10] Bartsch, E., Bertagnolli; Test of a Symmetry Reduced Extended RISM (XRISM) Equation against Diffraction Experiments on Liquid Benzene and Hexafluorobenzene and Evaluation of Optimized Potentials; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** (1987), 745-753
- [11] Bartsch, H.-J.; Taschenbuch mathematischer Formeln; Fachbuchverlag Leipzig, 1998
- [12] Ben-Naim, A.; Solvation Thermodynamics; Plenum Press, New York, 1987
- [13] Ben-Naim, A., Marcus, Y.; Solvation thermodynamics of nonionic solutes; *J. Chem. Phys.*, **81** (1984), 2016-2027
- [14] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., Gunsteren, W. F., Hermans J.; Intermolecular Forces; edited by Pullmann, Reidel Dordrecht, 1981, 331-342
- [15] Besler, B. H., Merz, K. M., Kollman, P. A.; Atomic Charges Derived from Semiempirical Methods; *J. Comp. Chem.*, **11** (1990), 431-439

- [16] Born, M.; *Z. Physik*, **1** (1920), 45
- [17] Briggs, J. M., Matsui, T., Jorgensen, W. L.; Monte Carlo Simulations of Liquid Alkyl Ethers with the OPLS Potential Functions; *J. Comp. Chem.*, **11** (1990), 958-971
- [18] Briggs, J. M., Nguyen, T. B., Jorgensen, W. L.; Monte Carlo Simulations of Liquid Acetic Acid and Methyl Acetate with OPLS Potential Functions; *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 3315-3322
- [19] Broyles, A. A.; Radial Distribution Functions from the Born-Green Integral Equation; *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 456-458
- [20] Burgess, J.; Metal Ions in Solution; Ellis Horwood Limited, 1978
- [21] Burgess, J.; Ions in Solution - basic principles of chemical interactions; Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry; Ellis Horwood Limited, 1988
- [22] Cabani, S., Gianni, P., Mollica, V., Lepori, L.; Group Contributions to the Thermodynamic Properties of Non-Ionic Organic Solutes in Dilute Aqueous Solution; *J. Sol. Chem.*, **10** (1981), 563-595
- [23] Chalmet, S., Ruiz-López, M. F.; The reaction field of a water molecule in liquid water: Comparison of different quantum/classical models; *J. Chem. Phys.*, **115** (2001), 5220-5227
- [24] Chandler, D., Andersen H. C.; Optimized Cluster Expansions for Classical Fluids. II. Theory of Molecular Liquids; *J. Chem. Phys.*, **57** (1972), 1930-1937
- [25] Chandler, D., Silbey, R., Ladanyi, B. M.; New and proper integral equations for site-site equilibrium correlations in molecular fluids; *Mol. Phys.*, **46** (1982), 1335-1345
- [26] Chandrasekhar, J., Spellmeyer, D. C., Jorgensen, W. L.; Energy Component Analysis for Dilute Aqueous Solutions of Li^+ , Na^+ , F^- and Cl^- Ions; *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984), 903-910
- [27] Chaplin, M.; Water structure and behavior; <http://www.sbu.ac.uk/water>
- [28] Chen, X. S., Forstmann, F., Kasch, M.; The free energy and the chemical potential of molecular fluids; *J. Chem. Phys.*, **95** (1991), 2832-2837
- [29] Chong, S.-H., Hirata, F.; Interaction-site-model description of collective excitations in liquid water. I: Theoretical study; *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 3083-3094
- [30] Chong, S.-H., Hirata, F.; Interaction-site-model description of collective excitations in liquid water. II: Comparison with simulation results; *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 3095-3104
- [31] Christoffersen, R. E.; Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics; Springer-Verlag New York, 1989
- [32] Cox, S. R., Williams, D. E.; Representation of the Molecular Electrostatic Potential by a Net Atomic Charge Model; *J. Comput. Chem.*, **2** (1981), 304-323
- [33] Cramer, C. J.; Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models; John Wiley and Sons, 2002

- [34] Cummings, P. T., Stell, G.; Interaction site models for molecular fluids; *Mol. Phys.*, **46** (1982), 383-426
- [35] Dang, L. X., Chang, T.-M.; Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid-vapor interface of water with many-body potentials; *J. Chem. Phys.*, **106** (1997), 8149-8159
- [36] Dashevsky, V. G., Sarkisov, G. N.; The solvation and hydrophobic interaction of non-polar molecules in water in the approximation of interatomic potentials: The Monte Carlo method; *Mol. Phys.*, **27** (1974), 1271-1290
- [37] Dewar, M. J. S., Thiel, W.; Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters; *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977), 4899-4906
- [38] Dewar, M. J. S., Zoebisch E. G.; Extension of AM1 to halogens; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180** (1988), 1-21
- [39] Fernández-Prini, R. J., Corti, H. R., Japas, M. L.; High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties; CRC Press, 1992
- [40] Ferrario, M., Haughney, M., McDonald, I. R., Klein, M. L.; Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures. Methanol, acetone, and ammonia; *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 5156-5166
- [41] Field, M. J., Bash, P. A., Karplus, M.; A Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Potential for Molecular Dynamics Simulations; *J. Comp. Chem.*, **11** (1990), 700-733
- [42] Findenegg, G. H.; Statistische Thermodynamik; Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt, 1985
- [43] Franks, F., Water - A Comprehensive Treatise; Vol. 6; Plenum Press New York, 1979
- [44] Friedmann, H. L.; A Course in Statistical Mechanics; Prentice-Hall, New Jersey, 1985
- [45] Frisch, H. L., Lebowitz, J., L.; The equilibrium theory of classical fluids; Benjamin, New York, 1967
- [46] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, J. A. (Jr.), Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. J., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., Pople, J. A.; 1994-1998: *Gaussian 98* Revision A.5, A.6, A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- [47] Gao, J.; A molecular-orbital derived polarization potential for liquid water; *J. Chem. Phys.*, **109** (1998), 2346-2354

- [48] Gao, J.; Methods and Applications of Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Potentials; in *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 7, Chapter 3; Lipkowitz, K. B., Boyd D. B.; VCH, 1996
- [49] Gao, J., Pavelites, J., Habibollazadeh, D.; Simulation of Liquid Amides using a Polarizable Intermolecular Potential Function; *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 2689-2697
- [50] Gao, J., Thompson, M. A. (eds.); Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods; ACS Symposium Series 712; American Chemical Society, Washington, DC; Oxford University Press 1998
- [51] Grandy, W. T.; Foundations of Statistical Mechanics, Volume I: Equilibrium Theory; D. Reidel Publishing Company, 1987
- [52] Gray, C. G., Gubbins, K. E.; Theory of molecular fluids, Volume 1: Fundamentals; Clarendon Press Oxford, 1984
- [53] Gubskaya, A. V., Kusalik, P. G.; The total molecular dipole moment for liquid water; *J. Chem. Phys.*, **117** (2002), 5290-5302
- [54] Guillot, B.; A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water; *J. Mol. Liq.*, **101** (2002), 219-260
- [55] Hansen, J. P., McDonald, I. R.; Theory of Simple Liquids; Academic Press, 1986
- [56] Hauptmann, S., Graefe, J., Remane, H.; Lehrbuch der organischen Chemie; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1976
- [57] Hawkins, G. D., Zhu, T., Li, J., Chambers, C. C., Giesen, D. J., Liotard, D. A., Cramer, C. J., Truhlar, D. G.; Universal Solvation Models; in: [50]
- [58] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R., Pople, J. A.; Ab Initio Molecular Orbital Theory; John Wiley & Sons, New York, 1986
- [59] Herington, E. F. G.; Recommended Reference Materials for Realization of Physicochemical Properties, Section: Density; *Pure Appl. Chem.*, **45** (1976), 1-9
- [60] Hermann, M.; Numerische Mathematik; Oldenburg, München, 2001
- [61] Hirata, F., Pettitt, B. M., Rossky, P. J.; Application of an extended RISM equation to dipolar and quadropolar fluids; *J. Chem. Phys.*, **77** (1982), 509-520
- [62] Hirata, F., Rossky, P. J., Pettitt, B. M.; The interionic potential of mean force in a molecular polar solvent from an extended RISM equation; *J. Chem. Phys.*, **78** (1983), 4133-4144
- [63] Hirata, F., Sato, H., Ten-no, S., Kato, S.; RISM-SCF Study of Solvent Effect on Electronic Structure and Chemical Reaction in Solution: Temperature Dependence of pK_W ; in [50]
- [64] Homeier, H. H. H., Rast, S., Krienke, H.; Iterative solution of the Ornstein-Zernike equation with various closures using vector extrapolation; *Comput. Phys. Commun.*, **92** (1995), 188-202

- [65] Horne, R. A.; Water and Aqueous Solutions - Structure, Thermodynamics, and Transport Processes; John Wiley & Sons, Inc., 1972
- [66] Ganita Bija, erwähnt in Hutton, A Philosophical and Mathematical Dictionary, Vol. 1, S. 65, London, 1815
- [67] Imai, T., Kinoshita, M., Hirata, F.; Theoretical study for partial molar volume of amino acids in aqueous solution: Implication of ideal fluctuation volume; *J. Chem. Phys.*, **112** (2000), 9469-9478
- [68] Ishida, T., Hirata, F., Kato, S.; Thermodynamic analysis of the solvent effect on tautomerization of acetylacetone: An ab initio approach; *J. Chem. Phys.*, **110** (1999), 3938-3945
- [69] IUPAC, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993
- [70] Izvekov, S., Voth, G. A.; Car-Parinello molecular dynamics simulation of liquid water: New results; *J. Chem. Phys.*, **116** (2002), 10372-10376
- [71] Jedlovszky, P., Mezei, M., Vallauri, R.; A molecular level explanation of the density maximum of liquid water from computer simulations with a polarizable potential model; *Chem. Phys. Lett.*, **318** (2000), 155-160
- [72] Jedlovszky, P., Vallauri, R.; Thermodynamic and structural properties of liquid water around the temperature of maximum density in a wide range of pressures: A computer simulation study with a polarizable potential model; *J. Chem. Phys.*, **115** (2001), 3750-3762
- [73] Jensen, F.; Introduction to Computational Chemistry; Wiley, Chichester, 1999
- [74] Jorgensen, W. L.; Deriving Intermolecular Potential Functions for the Water Dimer from Ab Initio Calculations; *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1978), 2011-2021
- [75] Jorgensen, W. L.; An intermolecular potential function for the methanol dimer from Ab Initio calculations; *J. Chem. Phys.*, **71** (1979), 5034-5038
- [76] Jorgensen, W. L.; Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols, and Ethers. Application to Liquid Water; *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981), 335-340
- [77] Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W., Klein, M. L.; Comparison of simple potential functions for simulating liquid water; *J. Chem. Phys.*, **79** (1983), 926-935
- [78] Jorgensen, W. L., Madura, J. D., Swenson, C. J.; Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons; *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984), 6638-6646
- [79] Jorgensen, W. L., Madura, J. D.; Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water; *Mol. Phys.*, **56** (1985), 1381-1392
- [80] Jorgensen, W. L., Swenson, C. J.; Optimized Intermolecular Potential Functions for Amides and Peptides. Structure and Properties of Liquid Amides; *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985), 569-578
- [81] Jorgensen, W. L.; Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohols; *J. Phys. Chem.*, **90** (1986), 1276-1284

- [82] Kalinichev, A. G., Bass, J. D.; Hydrogen Bonding in Supercritical Water. 2. Computer Simulations; *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 9720-9727
- [83] Kawata, M., Ten-no, S., Kata., S., Hirata, F.; The solvent effect on the acidities of haloacetic acids in aqueous solution. A RISM-SCF study; *Chem. Phys. Lett.*, **240** (1995), 199-204
- [84] Kinoshita, M., Okamoto, Y., Hirata, F.; Calculation of Solvation Free Energy using RISM theory for Peptide in Salt Solution; *J. Comp. Chem.*, **19** (1998), 1724-1735
- [85] Kirkwood, J. G.; Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions; *J. Chem. Phys.*, **2** (1934), 351-361
- [86] Kirkwood, J. G., Buff, F. P.; The Statistical Mechanical Theory of Solutions I.; *J. Chem. Phys.*, **19** (1951), 774-777
- [87] Kitaura, K., Morokuma, K.; A New Energy Decomposition Scheme for Molecular Interactions within the Hartree-Fock Approximation; *Int. J. Quant. Chem.* **X** (1976), 325-340
- [88] Klamt, A., Schüürmann G.; COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1993), 779-805
- [89] Klamt, A.; Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena; *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 2224-2235
- [90] Kortüm, G., Lachmann, H.; Einführung in die chemische Thermodynamik; Verlag Chemie Weinheim, 7. Auflage, 1981
- [91] Kovalenko, A., Hirata, F.; Hydration free energy of hydrophobic solutes studied by a reference interaction site model with a repulsive bridge correction and a thermodynamic perturbation method; *J. Chem. Phys.*, **113** (2000), 2793-2805
- [92] Krestov, G. A.; Thermodynamics of solvation - Solution and Dissolution - Ions and Solvents - Structure and Energetics; Ellis Horwood Series in Physical Chemistry; Series Editor Kemp, T. J., 1991
- [93] Labík, S., Malijevský, A. Vónka, P.; A rapidly convergent method for solving the OZ equation; *Mol. Phys.*, **56** (1985), 709-715
- [94] Matsuoka, O., Clementi, E., Yoshimine, M.; CI study of the water dimer potential surface; *J. Chem. Phys.* **64** (1976), 1351-1361
- [95] Lemmon, E. W., McLinden, M. O, Friend, D. G.; Thermophysical Properties of Fluid Systems; in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Lindstrom and W. G. Mallard, July 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>)
- [96] Lide, D. R. (Editor in Chief); Handbook of Chemistry and Physics; 75th Edition (1994/1995), CRC-Press Inc.
- [97] Lue L., Blankschtein, D.; Application of integral equation theories to predict the structure, thermodynamics, and phase behavior of water; *J. Chem. Phys.*, **102** (1995), 5427-5437

- [98] Lue, L., Blankschtein, D.; Liquid-State Theory of Hydrocarbon-Water Systems: Application to Methane, Ethane and Propane; *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 8582-8594
- [99] Marcus, Y.; Ion Solvation; John Wiley and Sons, 1985
- [100] Marcus, Y.; The Hydration Entropies on Ions and their Effects on the Structure of Water; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82** (1986), 233-242
- [101] Marcus, Y.; The Thermodynamics of Solvation of Ions - Part 2; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83** (1987), 339-349
- [102] Marcus, Y.; The Thermodynamics of Solvation of Ions - Part 4; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83** (1987), 2985-2992
- [103] Mark, P., Nilsson, L.; *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 8028-8035
- [104] McQuarrie, D. A.; Statistical Mechanics; Harper & Row Publishers, 1973
- [105] Montroll, E. W., Lebowitz, J. L. (edts.); Studies in Statistical Mechanics, Vol III, The Liquid State of Matter: Fluids, Simple and Complex; North-Holland Publishing Company, 1982
- [106] Narten, A. H., Danford, M. D., Levy, H. A.; X-Ray Diffraction Study of Liquid Water in the Temperatur Range 4 - 200 °C; *Discuss. Farady Soc.*, (1967), 97-107
- [107] Neilson, G. W., Enderby, J. E.; Neutron and X-Ray Diffraction Studies of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions; *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C*, **76** (1979), 185-220
- [108] Ng, K.-C.; Hypernetted chain solutions for the classical one-component plasma up to $\Gamma=7000$; *J. Chem. Phys.*, **61** (1974), 2680-2689
- [109] Onsager, L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1486
- [110] Ornstein, L. S., Zernike, F.; *Proc. Akad. Sci. Amsterdam*, **17** (1914), 793-806, reprinted in [45]
- [111] Perkyns, J., Pettitt, B. M.; A site-site theory for finite concentration saline solutions; *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 7656-7666
- [112] Pettit, B. M., Rossky, P. J.; Integral equation predictions of liquid state structure for waterlike intermolecular potentials; *J. Chem. Phys.*, **77** (1982), 1451-1457
- [113] Politzer, P., Murray, J. S.; Quantitative treatments of solute/solvent interactions; Theoretical and computational chemistry Volume 1; Elsevier, 1994
- [114] Preuß, W., Wenisch, G.; Lehr- und Übungsbuch Numerische Mathematik; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, 2001
- [115] Primas, H., Müller-Herold, U.; Elementare Quantenchemie; Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 1984
- [116] Rast, S.; Integralgleichungstheorien für Flüssigkeiten unter Berücksichtigung von Brückengraphen; Dissertation, Universität Regensburg, 1998

- [117] Reinhold, J.; Quantentheorie der Moleküle; Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 1994
- [118] Ruelle, D.; Statistical Mechanics - Rigorous Results; W. A. Benjamin, Inc, 1969
- [119] Sato, H., Hirata, F., Kato, S.; Analytical energy gradient for the reference interaction site model multiconfigurational self-consistent-field method: Application to 1,2-Difluoroethylene in aqueous solution; *J. Chem. Phys.*, **105** (1996), 1546-1551
- [120] Sato, H., Hirata, F.; Ab initio study of water. II. Liquid structure, electronic and thermodynamic properties over a wide range of temperature and density; *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 8545-8555
- [121] Scheid, F.; Numerische Analysis - Theorie und Anwendung; McGraw-Hill Book Company, 1979
- [122] Sengers, J. V., Kayser, R. F., Peters, C. J., White, H. J. (edts); Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Part I; Experimental Thermodynamics Vol. V; IUPAC Commission on Thermodynamics; Elsevier, 2000
- [123] Sengers, J. V., Kayser, R. F., Peters, C. J., White, H. J. (edts); Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Part II; Experimental Thermodynamics Vol. V; IUPAC Commission on Thermodynamics; Elsevier, 2000
- [124] Shao, L., Yu, H.-A., Gao, J.; XSOL, a Combined Integral Equation (XRISM) and Quantum Mechanical Solvation Model: Free Energies of Hydration and Applications to Solvent Effects on Organic Equilibria; *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998), 10366-10373
- [125] Simkin, B. Y., Sheikhet, I. I.; Quantum chemical and statistical theory of solutions - a computational approach; Ellis Horwood series in physical chemistry, 1995
- [126] Singer, S. J., Chandler, D.; Free energy functions in the extended RISM approximation; *Mol. Phys.*, **55** (1985), 621-625
- [127] Soper, A. K., Phillips, M. G.; A new determination of the structure of water at 25 °C; *Chem. Phys.*, **107** (1986), 47-60
- [128] Soper, A. K., Bruni, F., Ricci, M. A.; Site-Site pair correlation functions of water from 25 °C to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data; *J. Chem. Phys.*, **106** (1997), 247-254
- [129] Stewart, J. J. P.; Optimization of parameters for semiempirical methods; *J. Comp. Chem.*, **10** (1989), 209-220
- [130] Stewart, J. J. P.; Semiempirical molecular orbital methods; in *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 1, Chapter 2; Lipkowitz, K. B., Boyd D. B.; VCH, 1990
- [131] Stewart, J. J. P.; *J. Comp.-Aided Mol. Design* **4** (1990), 1
- [132] Stewart, J. J. P.; *MOPAC 93 program package*, QCPE Nr. 455 (1993)
- [133] Stewart, J. J. P.; MOPAC 93 Manual (1993), Fujiutsu Ltd., Tokyo, Japan

- [134] Storer, J. W., Giesen, D. J., Cramer, C. J., Truhlar, D. G; Class IV charge models: A new semiempirical approach in quantum chemistry; *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, **100** (1995), 87-110
- [135] Swaminathan, S., Whitehead, R. J., Guth, E., Beveridge, D. L.; A Heuristic Intermolecular Potential Function for Formaldehyde-Water Based on Ab Initio Molecular Orbital Calculations; *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977), 7817-7822
- [136] Swaminathan, S., Harrison, S. W., Beveridge, D. L.; Monte Carlo Studies on the Structure of a Dilute Aqueous Solution of Methan; *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978), 5705-5712
- [137] Szabo, A., Ostlund, N. S.; Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory; Dover Publications, Inc. Mineola, 1982
- [138] Ten-no, S., Hirata, F., Kato, S.; A hybrid approach for the solvent effect on the electronic structure of a solute based on the RISM and Hartree-Fock equations; *Chem. Phys. Lett.*, **214** (1993), 391-396
- [139] Ten-no, S., Hirata, F., Kato, S.; Reference interaction site model self-consistent field study for solvation effect on carbonyl compounds in aqueous solution; *J. Chem. Phys.*, **100** (1994), 7443-7453
- [140] Thole, B. T., Duijnen, P. T.; On the Quantum Mechanical Treatment of Solvent Effects; *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **55** (1980), 307-318
- [141] Tomasi, J.; Persico, M.; Molecular interactions in Solution: An overview of methods based on continous distributions of the solvent; *Chem. Rev.*, **94** (1994), 2027-2094
- [142] Truskett, T. M., Dill, K. A.; Predicting water's phase diagram and liquid-state anomalies; *J. Chem. Phys.*, **117** (2002), 5101-5104
- [143] Wallqvist, A., Ahlström, P., Karlstöm, G.; A New Intermolecular Energy Calculation Scheme: Applications to Potential Surface and Liquid Properties of Water; *J. Phys. Chem.*, **94** (1990), 1649-1656
- [144] Warshel, A.; Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solution; John Wiley & Sons, 1991
- [145] Wilhelm, E., Battino, R., Wilcock, R. J.; Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water; *Chem. Rev.*, **77** (1977), 219-262
- [146] Yu, H.-A., Karplus, M.; A thermodynamic analysis of solvation; *J. Chem. Phys.*, **89** (1988), 2366-2379
- [147] Yu, H.-A., Roux, B., Karplus, M.; Solvation thermodynamics: An apporach from analytic temperature derivatives; *J. Chem. Phys.*, **92** (1990), 5020-5033
- [148] Zachmann, H. G.; Mathematik für Chemiker; 5. Auflage, VCH Weinheim, 1994
- [149] Zerner, M. C.; Semiempirical molecular orbital methods; in *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 2, Chapter 8; Lipkowitz, K. B., Boyd D. B.; VCH (1991)

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Regensburg, den 13. Februar 2003

Andrea Straßer