



# Sind gute moleküldynamische Ergebnisse eine Frage des Glücks ?

O. Konrad, T. Lankau

Job-Stiftung, c/o Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie, Bundesstr. 45, 20146 Hamburg



## Einleitung

Moleküldynamische Simulationen erlauben Einblicke in Systeme, die aufgrund ihrer Größe für quantenchemische Untersuchungen nicht zugänglich sind. Durch die rasante Entwicklung der Hardware in den letzten Jahren können heute Simulationen auf normalen Personal Computern durchgeführt werden, für die noch vor wenigen Jahren ein Großrechner notwendig gewesen ist. Dabei sollte aber nicht vergessen werden, dass bei diesen Simulationen Annahmen und Näherungen gemacht werden, deren unbedenkliche Anwendbarkeit überprüft werden sollte, bevor das Ergebnis als zuverlässig eingestuft wird.

Bisher existiert nicht für jede mögliche Kombination von zwei Wechselwirkungszentren das zur Beschreibung der Wechselwirkung notwendige, aus quantenchemischen Berechnungen oder aus experimentellen Ergebnissen abgeleitete, Lennard-Jones Potenzial.

Daher werden Kombinationsregeln verwendet, um unbekannte Lennard-Jones Potentiale zwischen unterschiedlichen Wechselwirkungszentren aus den bekannten Potentiale abzuleiten. Ein Klassiker unter diesen Kombinationsregeln sind die Lorentz-Berthelot Regeln (Kombinationsregeln (1) und (2), siehe Abschnitt Durchführung). Sie werden sehr oft verwendet, aber ihre universelle Anwendbarkeit wird in der Literatur noch diskutiert.

## Zielsetzung

Es sollte untersucht werden, ob die Wahl der Lennard-Jones Potentiale und deren Kombinationsregel einen wesentlichen Einfluss auf eine aus moleküldynamischen Simulationen erhaltene thermodynamische Größe hat. Zu diesem Zweck wurde als einfaches Modellsystem eine Lösung von Methan in Wasser ausgewählt. Das chemische Potenzial des Methans in dieser Lösung sollte durch Simulationen bestimmt werden, um daraus die Henry Konstante des Methans in Wasser zu berechnen. Ein Vergleich mit experimentellen Werten sollte dann zeigen, ob die Wahl der eingesetzten Potentiale bzw. Kombinationsregel einen wesentlichen Einfluss auf eine zufrieden stellende Reproduktion der experimentellen Werte besitzt.

## Durchführung

Die Simulationen wurden in einem kubischen System (216 Wasser Moleküle, ein Methan Molekül) bei einem Bar Druck und einem Temperaturbereich von 250 K bis 350 K im NPT-Ensemble mit dem Programmpaket GROMACS durchgeführt. Der Druck wurde nach Parrinello-Rahman und die Temperatur nach Nosé-Hoover konstant gehalten. Für das Wasser wurden die Potentiale SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P ausgewählt.

Wasser	$\epsilon_O$ [kJ/mol]	$\sigma_O$ [nm]	$q_O$ [e]	$q_H$ [e]	$\angle$ HOH [°]	$r_{OH}$ [nm]
SPC	0.650654	0.316556	-0.8200	+0.4100	109.47	0.10000
SPC/E	0.650654	0.316556	-0.8476	+0.4238	109.47	0.10000
MSPC/E	0.619646	0.311600	-0.8216	+0.4108	109.47	0.09839
TIP3P	0.636812	0.315061	-0.8340	+0.4170	104.52	0.09572

Für Methan wurden die Potentiale OPLS-UA und TraPPE-UA ausgewählt, bei denen das Methan jeweils durch ein einziges Lennard-Jones Wechselwirkungszentrum beschrieben wird.

Methan	$\epsilon$ [kJ/mol]	$\sigma$ [nm]	Methan	$\epsilon$ [kJ/mol]	$\sigma$ [nm]
OPLS-UA	1.23092	0.373	TraPPE-UA	1.23055	0.373

Die Lennard-Jones Wechselwirkung zwischen Wasser und Methan wurde mit drei unterschiedlichen, der Literatur entnommenen, Kombinationsregeln berechnet.

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

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}^2 \sigma_{jj}^2} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii}^2 + \sigma_{jj}^2}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \quad \epsilon_{ij} = \frac{4 \epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}{(\sqrt{\epsilon_{ii}} + \sqrt{\epsilon_{jj}})^2} \quad (3)$$

Die Coulomb-Wechselwirkungen wurden auf zwei unterschiedliche Arten behandelt. Zum einen wurde ein einfacher Cut-off verwendet und zum anderen wurde versucht die Wechselwirkungen mit langer Reichweite mit der Reaction-Field Methode zu berücksichtigen.

Die chemischen Potentiale wurden mit dem Thermodynamic Integration Verfahren aus jeweils 20 Werten für  $\lambda$  bestimmt.

Die Henry Konstante ( $K_H$ ) lässt sich dann für den Fall einer ideal verdünnten Lösung nach

$$K_H = \frac{RT \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \cdot \exp\left(\frac{G}{RT}\right)$$

aus den chemischen Potentiale ( $G$ ) berechnen.

## Literatur

[1] Ben-Naim, Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 8403. [2] Bonifácio, Pádua, Gomes, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 8403. [3] Crovetto, Fernández-Prini, Japas, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *76*, 1077. [4] Cramer, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1984**, *23*, 533. [5] Rettich, Handa, Battino, Wilhelm, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 3230.

## Ergebnisse

Die Simulationen zeigen, dass der Wert des chemischen Potentiale eine deutliche Abhängigkeit von den gewählten Potentiale und deren Kombinationsregel aufweist. Wie erwartet liegen die Ergebnisse für  $G$  bei denen ein einfacher Cut-off verwendet wird schlechter als bei einer Verwendung der Reaction-Field Methode. Abgesehen davon ist keine weitere offensichtliche Systematik bei der Abhängigkeit von Ergebnis und Simulationsparametern zu erkennen. Weil diese Unterschiede von einer nicht zu vernachlässigenden Größenordnung sind scheint es sinnvoll zu sein, durch kurze Simulationen mit verschiedenen Potenzialmodellen und Kombinationsregeln, eine besonders geeignete Kombination zu suchen. Mit dieser Kombination können anschließend Ergebnisse erhalten werden, die einem Vergleich mit experimentellen Werten mit größerer Wahrscheinlichkeit standhalten.

Die Kombination (TIP3P, TraPPE, Kombinationsregel (2), RF) liefert im Vergleich mit experimentellen Werten die beste Übereinstimmung für das chemische Potenzial bei einer Temperatur von 300 K (Siehe folgende Tabellen).

Wasser	Methan	C <sup>(1)</sup>	$K_r^{(2)}$	$\Delta G^{(3)}$ [kJ/mol]	$H^{(4)}$ [GPa]
SPC	OPLS-UA	Cut-off	(1)	10.54	9.36
SPC	OPLS-UA	Cut-off	(2)	10.77	10.25
SPC	OPLS-UA	Cut-off	(3)	12.23	18.42
SPC	OPLS-UA	RF	(1)	9.29	5.55
SPC	OPLS-UA	RF	(2)	9.03	4.98
SPC	OPLS-UA	RF	(3)	9.55	6.14
SPC	TraPPE	Cut-off	(1)	10.96	10.79
SPC	TraPPE	Cut-off	(2)	10.67	9.83
SPC	TraPPE	Cut-off	(3)	12.38	19.62
SPC	TraPPE	RF	(1)	9.28	5.52
SPC	TraPPE	RF	(2)	9.07	5.08
SPC	TraPPE	RF	(3)	9.24	5.43
SPC/E	OPLS-UA	Cut-off	(1)	11.38	13.38
SPC/E	OPLS-UA	Cut-off	(2)	11.36	13.31
SPC/E	OPLS-UA	Cut-off	(3)	12.79	23.06
SPC/E	OPLS-UA	RF	(1)	10.01	7.56
SPC/E	OPLS-UA	RF	(2)	9.81	6.99
SPC/E	OPLS-UA	RF	(3)	10.72	10.03
SPC/E	TraPPE	Cut-off	(1)	10.91	11.06
SPC/E	TraPPE	Cut-off	(2)	11.87	16.40
SPC/E	TraPPE	Cut-off	(3)	12.47	20.83
SPC/E	TraPPE	RF	(1)	9.67	6.60
SPC/E	TraPPE	RF	(2)	9.26	6.85
SPC/E	TraPPE	RF	(3)	10.61	9.63

Wasser	Methan	C <sup>(1)</sup>	$K_r^{(2)}$	$\Delta G^{(3)}$ [kJ/mol]	$H^{(4)}$ [GPa]
MSPC/E	OPLS-UA	Cut-off	(1)	11.24	12.90
MSPC/E	OPLS-UA	Cut-off	(2)	12.07	18.44
MSPC/E	OPLS-UA	Cut-off	(3)	13.49	32.43
MSPC/E	OPLS-UA	RF	(1)	9.69	6.93
MSPC/E	OPLS-UA	RF	(2)	9.73	7.03
MSPC/E	OPLS-UA	RF	(3)	11.39	13.67
MSPC/E	TraPPE	Cut-off	(1)	11.49	14.54
MSPC/E	TraPPE	Cut-off	(2)	12.27	19.89
MSPC/E	TraPPE	Cut-off	(3)	13.26	29.70
MSPC/E	TraPPE	RF	(1)	9.68	6.89
MSPC/E	TraPPE	RF	(2)	9.55	6.52
MSPC/E	TraPPE	RF	(3)	11.00	11.68
TIP3P	OPLS-UA	Cut-off	(1)	10.55	9.53
TIP3P	OPLS-UA	Cut-off	(2)	11.35	13.13
TIP3P	OPLS-UA	Cut-off	(3)	11.81	15.72
TIP3P	OPLS-UA	RF	(1)	9.31	5.62
TIP3P	OPLS-UA	RF	(2)	9.28	5.54
TIP3P	OPLS-UA	RF	(3)	9.84	6.94
TIP3P	TraPPE	Cut-off	(1)	11.10	11.82
TIP3P	TraPPE	Cut-off	(2)	11.28	12.73
TIP3P	TraPPE	Cut-off	(3)	12.35	19.68
TIP3P	TraPPE	RF	(1)	9.06	5.07
TIP3P	TraPPE	RF	(2)	8.69	4.35
TIP3P	TraPPE	RF	(3)	9.93	7.19
Exp.[1]				8.09	

<sup>1</sup> Behandlung der Coulomb Wechselwirkung mit langer Reichweite. <sup>2</sup> Kombinationsregel für die Berechnung der Lennard-Jones Wechselwirkung zwischen Wasser und Methan. (Siehe Abschnitt Durchführung in der linken Spalte). <sup>3</sup> Chemisches Potenzial von Methan in Wasser bei 300 K und einem Bar. <sup>4</sup> Für den Grenzfall der unendlichen Verdünnung berechnete Henry Konstante von Methan in Wasser bei 300 K.

Bei der Bestimmung der Henry Konstanten ist diese Kombination (TIP3P, TraPPE, Kombinationsregel (2), RF) im Vergleich mit den experimentellen Werten aus der Literatur allerdings nicht erfolgreich. Das Maximum der Henry Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur liegt zu niedrig und ist zusätzlich beträchtlich in Richtung zu kleineren Temperaturen verschoben (Siehe linkes Diagramm). Die bei weitem schlechteste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich bei einem Verzicht auf die Reaction-Field Methode. Die bisherigen Ergebnisse mit verschiedenen Kombinationen lassen uns vermuten, dass die Lage des Maximums durch die Wahl der Potentiale und die Höhe des Maximums durch die Wahl der Kombinationsregel beeinflusst werden kann. Die sehr guten Monte Carlo Ergebnisse von Bonifácio et. al. [2] mit den Potentiale SPC/E, TraPPE und der Kombinationsregel (1) legen es

Nahe, diese Kombination auch für moleküldynamische Untersuchungen der Henry Konstante zu testen, obwohl die Übereinstimmung des mit dieser Kombination von uns bestimmten chemischen Potentiale mit entsprechenden experimentellen Werten nicht gut ist.

## Zusammenfassung

Wir haben untersucht ob es für die Reproduktion von experimentellen, thermodynamischen Werten mittels der Moleküldynamik am Beispiel der Henry Konstanten für das Methan-Wasser System wichtig ist, welche Potenzialmodelle und Kombinationsregeln für die Lennard-Jones Wechselwirkung zwischen Wasser und Methan verwendet werden. Unsere Ergebnisse deuten an, dass die Ergebnisse sehr stark von der Wahl der Potentiale und der Kombinationsregel abhängig sind. Durch deren geschickte Auswahl ist es nach unserer Auffassung möglich, nahezu jedes beliebige Ergebnis zu erhalten, ohne einen Fehler gemacht zu haben. Daher sollte bei jeder Untersuchung zunächst in einer ersten Stufe durch kurze Simulationen und den Vergleich mit experimentellen Werten die beste Kombination von Wechselwirkungspotentiale und Kombinationsregeln gesucht werden, bevor mit den eigentlichen Simulationen begonnen wird. Eine Alternative dazu ist die Entwicklung spezieller Lennard-Jones Potentiale für die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Wechselwirkungszentren basierend auf quantenchemischen Berechnungen.

## Danksagungen

T. Lankau und O. Konrad danken der Eduard-Job Stiftung für ihre finanzielle Unterstützung.

