

# **Molekulardynamische Computersimulationen**

**MD**

**von Vielteilchensystemen**

# Was bedeutet Molekulardynamik (MD) ?

Berechnung der Trajektorien von einigen hundert oder tausend Teilchen aus Newtons Gesetz:  $F = m a$

Dieses kleine System wird als repräsentativ für Ein makroskopisches System angenommen.

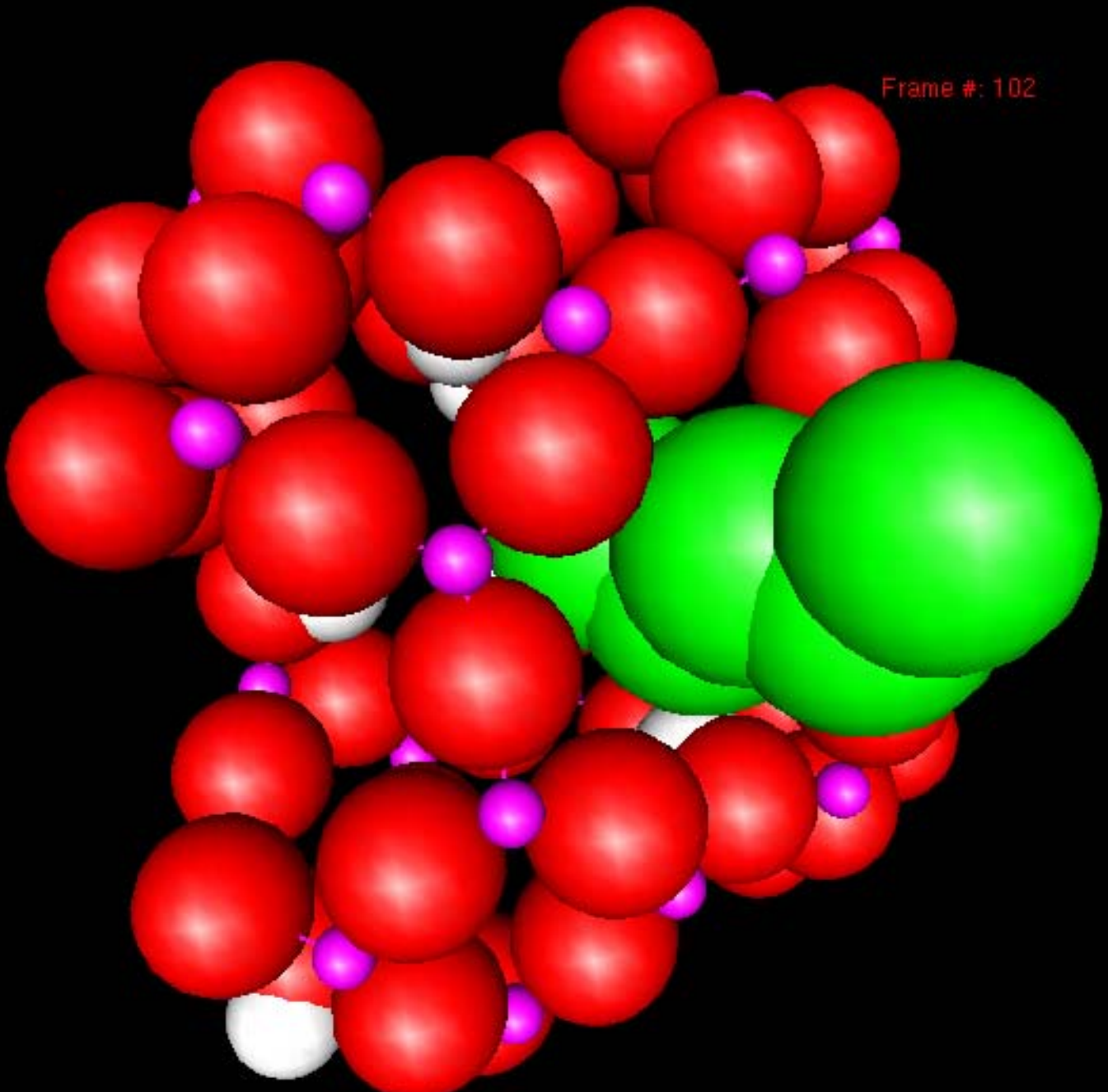
Was ist zur Zeit technisch möglich?

5180116 Lennard-Jones Teilchen

ZAM Jülich, Report No. **82** (February 2000).

Die Simulation umfasste nur einige MD – Schritte.

Frame #: 102

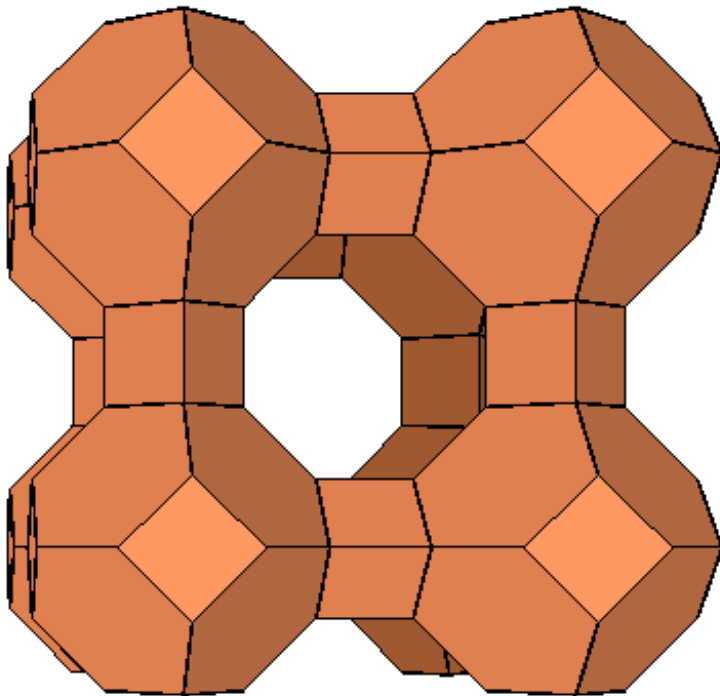


# Poröse Festkörper: Zeolithe, MOF

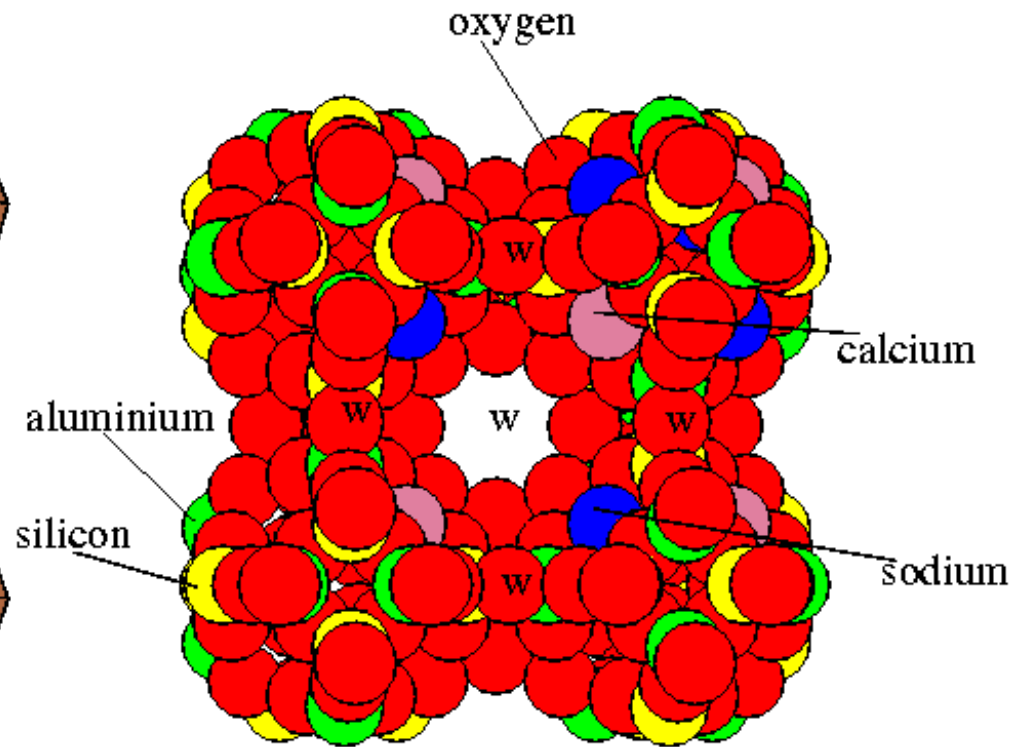
Zeolithe sind kristalline Festkörper (meist Aluminosilikate) mit einer regelmäßigen Poren- bzw. Kanalstruktur.

Poren- bzw. Kanaldurchmesser bis etwa ein Nanometer.

Structure of Zeolites of Type LTA



Example: NaCaA Si/Al ratio 1:1



# Anwendungen:

Wegen ihrer regelmäßigen Porenstruktur, ihrer großen inneren Oberfläche (1 cm<sup>3</sup> enthält die Fläche eines Fußballfeldes) und der austauschbaren Kationen dienen Zeolithe als Molekularsiebe, Katalysatoren und Adsorbentien.

Weltjahresproduktion ~800000t

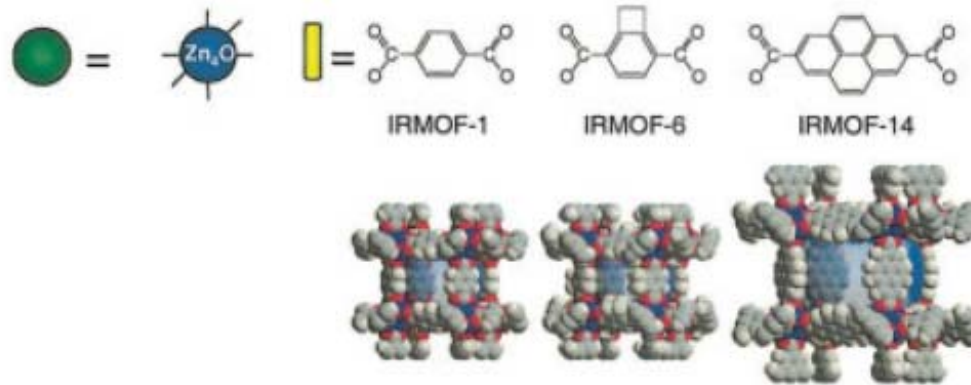
## Anwendungsbeispiele:

- Molekularsiebe zur Stofftrennung (sowohl größen- als auch formselektiv) z.B. bei der Paraffinherstellung
- Katalysatoren z.B. in der Petrochemie
- Ionenaustauscher z.B. in phosphatfreien Waschmitteln
- Trockenmittel (hydrophile Zeolithe) z.B. für Gase
- Zusatzstoff für hochfesten Beton
- Medizinische Geräte (Sauerstoff-Mehrschritt-Therapie)
- Autoheizung, Bierkühlung, Futtermittelzusätze, Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern u.v.m.

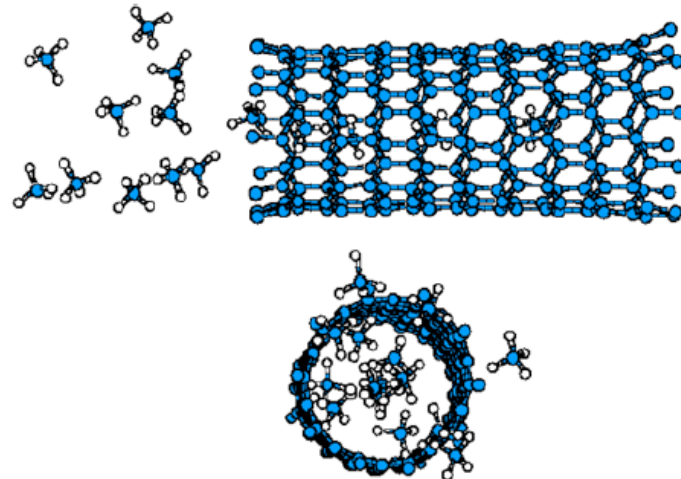
Siehe z.B.: <http://www.arnold-chemie.de>

# Neue Arten von porösen Materialien

## (MOF) Metal – Organic Frameworks



## Carbon Nanotubes



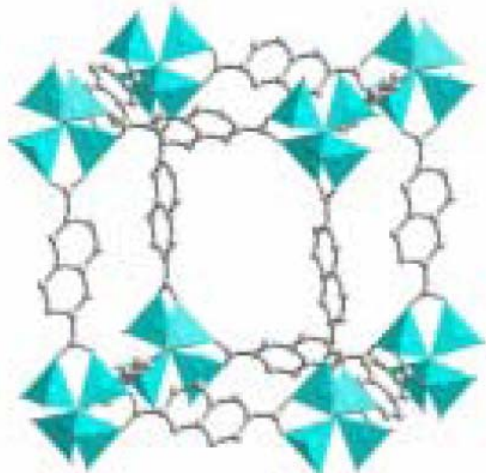
# Metal-Organic-Frameworks (MOF)

MOF bestehen aus Metall-Ionen, die durch organische Kettenmoleküle verbunden sind. Neue Werkstoffe – rasante Entwicklung.

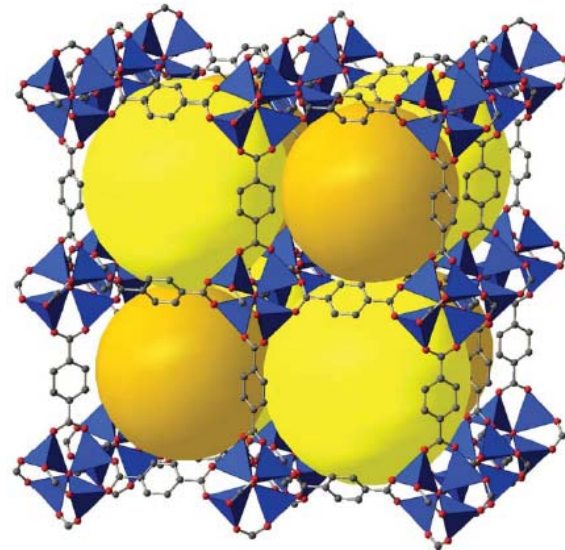
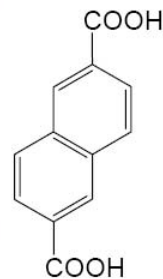
Da eine Vielzahl organischer Linker möglich ist, können MOF ‚maßgeschneidert‘ werden . Die mögliche Vielfalt ist wesentlich größer als bei Zeolithen.

Viel größere Poren bei gleichem Gewicht bzw. Kristallvolumen.

Anwendungen: Katalyse, Molekularsiebe zur Stofftrennung, Speicher für Methan oder Wasserstoff (abgasfreie Autos). Optische Sensoren ...

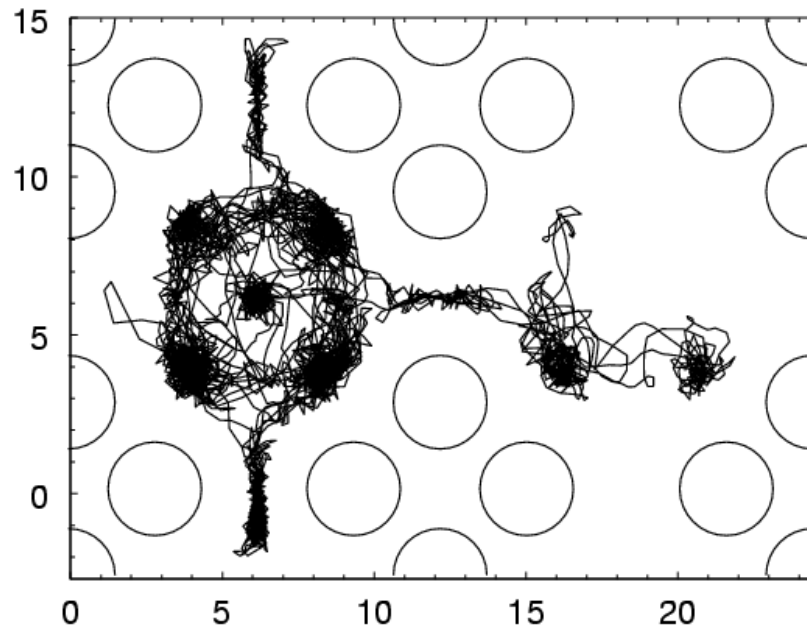


IRMOF-8



# Diffusion

**Migration der Teilchen durch ungeordnete Wärmebewegung.**



**Dadurch unterschieden z.B. von Strömung, wo Teilchen in kleinen Subvolumina sich im Mittel in einer Richtung bewegen.**

# Selbstdiffusion

Der Propagator (Wahrscheinlichkeitsdichte):

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_S t)^{3/2}} e^{-|\vec{r} - \vec{r}(0)|^2 / 4D_S t}$$

quadratische Verschiebung:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6D_S t$$

# Computersimulationen zur Diffusion

- Für schnelle Diffusionsprozesse  $D > 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ :

**Molekulardynamische Simulationen**

- Für langsame Diffusionsprozesse  $D < 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

**Dynamische Monte-Carlo-Simulationen**

**Transition State Theory**

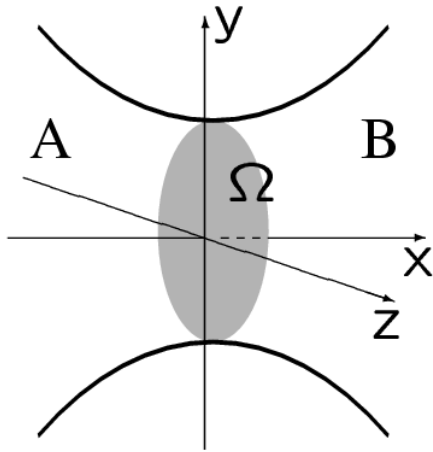
**Mean - Field - Theorien**

Beispiele für Diffusionskoeffizienten von Gastmolekülen  
in Zeolithen:

CH<sub>4</sub> in Silikalith:  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$

Benzol in Ca-Y:  $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$

# Transition State Theory (TST)



$$k^{\text{TST}} = \frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \frac{\int_{\Omega} n(\vec{s}) d\Omega}{\int_V n(\vec{r}) dV}$$

$k$  - Ratenkoeffizient,  $n$  - Dichte,  $V$  - Volumen

allgemeiner

$$k^{\text{TST}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A}$$

$Q^{\ddagger}$  Zustandsumme im Übergangszustand

$Q_A$  Zustandsumme im Zustand A

Dazu kommt im allgemeinen Fall ein Korrekturfaktor, da manche Teilchen nach Passieren des Übergangszustandes umkehren.

# Mean-Field-Theorien

Einfluß der anderen Teilchen nur gemittelt: Entkoppelung  
Beispiele:

1) Potential der mittleren Kraft:

$$U(\vec{r}) = -k_B T \ln n(\vec{r})$$

$n(\vec{r})$  - Teilchendichte

2) Gittermodelle (sehr flexibel, für technische Anwendungen geeignet):

zum Beispiel vacancy correlation

$$D_S(\Theta) = D_S(0)(1 - \Theta)f(\Theta)$$

$\Theta = \frac{N_{\text{occ}}}{N}$  Besetzungsgrad       $f(\Theta)$  - Korrelationsfaktor

# Einige ausgewählte Simulationsergebnisse

## **Wachsender Diffusionskoeffizient bei steigender Teilchengröße**

MD – Simulationen

S. Yashonath, P. Santikary, J. Phys. Chem. **98**, 6338 (1994)

## **Nicht monoton variierender Diffusionskoeffizient bei steigender Kettenlänge**

MD – Simulationen, TST, dynamische Monte-Carlo-Simulationen

R. C. Runnebaum and E. J. Maginn, J. Phys. Chem. B **101**, 6394 (1997)

D. Dubbeldam and B. Smit, J. Phys. Chem. B **107**, 12138 (2003)

Dieser Effekt war 1973 von Goring gemessen worden

## **Fallender Diffusionskoeffizient bei steigender Temperatur**

MD – Simulationen, TST

A. Schüring, S. M. Auerbach, S. Fritzsche, R. Haberlandt,

J. Chem. Phys. **116**, 10890 (2002)

## **Anwachsen des Selbstdiffusionskoeffizienten mit wachsender Konzentration im kationenfreien LTA - Zeolithen, abhängig von den WW-Parametern**

S. Fritzsche, R. Haberlandt, Kärger, H. Pfeifer and K. Heinzinger

Chem. Phys. **174**, 229 (1993)

## **Einfluß der Kationen auf den Selbstdiffusionskoeffizienten neutraler Moleküle**

S. Fritzsche, R. Haberlandt, J. Kärger, H. Pfeifer, K. Heinzinger and M. Wolfsberg  
Chem. Phys. Lett. **242**, 361 (1995)

## **Methodische Aspekte:**

### **Anwendbarkeit der Diffusionsgleichung auf die Migration von Teilchen in Nanoporen (Zeolithen)**

S. Fritzsche, R. Haberlandt, J. Kärger, H. Pfeifer, K. Heinzinger  
Chem. Phys. Lett. **198**, 283 (1992)

### **Einfluß der Meßdauer auf gemessene Diffusionskoeffizienten infolge von Transportbarrieren in den Zeolithkristallen**

dynamische Monte-Carlo-Simulationen

S. Vasenkov and J. Kärger, Micropor. and Mesopor. Mat. **55**, 139 (2002)

### **Faktorisierung des Propagators**

M. Gaub, S. Fritzsche, R. Haberlandt and D. N. Theodorou  
J. Phys. Chem. B **103**, 4721 (1999)

## **Zur Zeit laufende Arbeiten:**

- 1. Struktur und Transport von Gastmolekülen in MOF (DFG - Schwerpunktsprogramm SPP1362, mit Abt. GFP Uni Leipzig mit Uni Hannover und Kooperation DFG-NRCT, Thailand)**
- 2. Stofftransport im Grenzgebiet Gasphase/Adsorbent (DFG Schwerpunktsprogramm SPP1155, mit Prof. Vasenkov, Gainesville, und Prof. Keil, Hamburg)**
- 3. Struktur und Dynamik von Wasser adsorbiert im Zeolithen Chabasit (Internationales Graduiertenkolleg, Zus. mit TU Delft und Prof Bopp, Bordeaux)**
- 4. MD – Simulationen und Transition-State-Theorie zur Diffusion von Pentan im Zeolithen ZK5 (Internationales Graduiertenkolleg, Zus. mit TU Delft)**
- 5. Quantenchemische Studien und MD-Simulationen zum Eindringen von Molekülen in Zeolithe und den dabei zu erwartenden Grenzflächeneffekten (Gemeinschaftsprojekt DFG-NRCT, Thailand)**

# Master/Bachelor und Diplomthemen

## **MD Simulationen zur Diffusion von Gastmolekülen in MOF's**

DFG Projekt (SPP1362), Zusammenarbeit mit Prof. Kärger, Dr. Chmelik, Leipzig sowie Prof. Caro, Dr. Wiebcke, Hannover, Prof. Hannongbua, Chulalongkorn-Universität Bangkok,  
*mehrere Einzelthemen für Masterarbeiten*

## **Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Transportphänomene**

Zusammenarbeit mit Prof. Vasenkov, Gainesville, Florida  
*Masterarbeit*

## **Diffusion in Mesopore und Zeolithkristallit**

Zusammenarbeit mit Prof. Vasenkov, Gainesville, Florida  
*Eine Masterarbeit oder 2 Bachelorarbeiten*