

***Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer  
Aminoxid-Tenside in Wasser  
und an Wasser/Öl-Grenzflächen  
durch  
Dissipative Partikel Dynamik***

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Essen

von

**Ekaterina Ryjkina**

aus Moskau

Essen 2002

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität Essen unter der Leitung von Prof. Dr. H. Rehage angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2002

Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

Prof. Dr. M. Ulbricht

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. G. Peschel

Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage, dem Leiter des Instituts, möchte ich an dieser Stelle meine besondere Dankbarkeit für seine stetige Unterstützung und die wertvollen Anregungen bekunden. Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Hubert Kuhn, der mir das interessante und herausfordernde Thema dieser Arbeit zur selbständigen Bearbeitung überlassen hat und mir in zahlreichen Diskussionen beratend zur Seite stand.

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht, der das Zweitgutachten übernahm, möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen. Für die Übernahmen des Vorsitzes in der Prüfungskommission bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Peschel.

Bei den Herrn Dr. F. Müller und Herrn J. Peggau bedanke ich mich besonders für die immer währende Bereitschaft zu zahlreichen Diskussionen und für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit.

Frau Dipl.-Chem. Barbara Achenbach, Herrn Dipl.-Ing. Sven Oltmanns gilt mein herzlicher Dank für die gemeinsame Bearbeitung und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Dissertation. Frau Maria Madani möchte ich für die tatkräftige analytische Unterstützung und Diskussionen danken. Außerdem bin ich Frau Dr. Helene Findenegg, Herrn Ulf Frieske, Dipl.-Chem. Nicole Richter und Frau Dipl.-Chem. Iris Schneeweiß für die durchgeführten Korrekturen sehr verbunden. An dieser Stelle möchte ich auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern dieses Instituts für die gute Zusammenarbeit danken. Hierbei sei besonders Frau Dipl.-Biol. Maria Leis für die vielseitige Unterstützung bei dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. Simeon Stoyanov, Herrn Dipl.-Ing. Reiner König, Frau Rita Lehmann, Frau Dipl.-Chem. Manuela Pflaumbaum, Frau Dipl.-Chem. Karina Radomsky, Herrn Dipl.-Chem. Martin Husmann gedankt.

***Meinem Mann und meiner  
Tochter Alisa  
in Dankbarkeit gewidmet***

*Wirkliches Neuland in einer Wissenschaft kann wohl nur gewonnen werden, wenn man an einer entscheidender Stelle bereit ist, den Grund zu verlassen, auf dem die bisherige Wissenschaft ruht, und gewissermaßen ins Leere zu springen.*

*Werner Heisenberg*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>4</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund und Problemstellung	1
<b>2. Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1 Mesoskopische Computersimulationsmethoden	6
2.2 Dissipative-Partikel-Dynamik (DPD)	7
2.2.1 Das DPD-Modell von Flüssigkeiten	7
2.2.2 Die DPD-Simulationsmethode	9
2.2.3 Das Integrationsschema	11
2.2.4 Die Auswahl der Simulationsparameter	14
2.2.5 Die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters $a_{ij}$	15
2.2.6 Anpassung der DPD Wechselwirkungsparameter an die Flory-Huggins-Theorie	17
2.3 Bestimmung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters $\chi$	20
2.3.1 Möglichkeiten zur Ermittlung des Parameters $\chi$	20
2.3.2 Berechnung der Wechselwirkungsenergien durch Kombination der Flory-Huggins-Theorie und Monte Carlo-Simulationen	21
2.3.3 Monte Carlo-Berechnungen der Paarkontaktenergien	23
2.3.4 Berechnung der Koordinationszahl	25
2.4 Das COMPASS-Kraftfeld	28
2.5 Phasenverhalten von Tensiden	31
2.5.1 Eigenschaften von Tensiden	31
2.5.2 Phasenstrukturen von Tensiden	32
2.5.3 Grenzflächen	36

<b>3. Ergebnisse</b>	<b>38</b>
<b>3.1 Berechnung des Phasenverhaltens durch ein dimeres DPD Modell</b>	<b>38</b>
3.1.1 <i>Simulationsbedingungen</i>	38
3.1.2 <i>Visualisierung der Phasenstrukturen</i>	48
3.1.3 <i>Simulationsergebnisse aus unterschiedlichen Phasenbereichen</i>	53
<b>3.2 Berechnungen mit dem Mehrteilchen DPD-Modell</b>	<b>66</b>
3.2.1 <i>Simulationsbedingungen</i>	66
3.2.1 <i>DPD-Simulationen verschiedener Wasser/Kohlenwasserstoff-Systeme</i>	68
3.2.4 <i>Berechnungen zum Tensidverhalten an Wasser/Öl-Grenzflächen</i>	72
3.2.5 <i>Auswirkung der Alkylkettenlänge von Tensiden auf die Grenzflächenspannung</i>	79
3.2.7 <i>Simulation der Mizellbildung in Tensid/Wasser/Öl Systemen</i>	81
3.2.8 <i>Berechnung der mizellaren Phase des DDAO/Wasser-Systems durch das Mehrteilchen-Modell</i>	86
<b>4. Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
<b>5. Summary</b>	<b>94</b>
<b>6. Ausblick</b>	<b>97</b>
<b>7. Anhang</b>	<b>99</b>
7.1 <b>Hard- und Software</b>	<b>99</b>
7.2 <b>Umrechnungen</b>	<b>100</b>
7.3 <b>Konzentrationsumrechnungen</b>	<b>102</b>
7.4 <b>Experimentelle Messungen</b>	<b>104</b>
7.5 <b>Input-Dateien</b>	<b>105</b>
<b>8. Liste der Variablen und Abkürzungen</b>	<b>107</b>
<b>9. Literatur</b>	<b>110</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Hintergrund und Problemstellung

Tenside gehören aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in den Bereichen Waschen und Reinigen, der Kosmetik, der Pharmazie sowie der Mineralöl- und Kunststoffindustrie zu einer der wichtigsten technischen Substanzklasse. Sowohl in der Kolloidchemie als auch in der industriellen Forschung spielen die Untersuchungen zum Phasenverhalten von Tensiden eine sehr große Rolle. Abhängig von Temperatur und Konzentration bilden Tenside in wässriger Lösung Überstrukturen, wie z. B. Mizellen, lyotrope Mesophasen, Mono- und Doppelschichten sowie Flüssigkristalle aus. Diese verschiedenen Aggregationsformen kennzeichnen die Vielfalt der Tensideigenschaften [1] und die damit verbundene breite Palette von Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund von theoretischen sowie praktischen Gesichtspunkten sind monomolekulare Filme amphiphiler Moleküle ebenfalls von großem praktischen Interesse. Als Beispiele für solche Monoschichten seien Tensidfilme in Mikroemulsionen, die bei der Spreitung von Tensidmolekülen an der Wasser/Luft- oder Wasser/Öl-Grenzfläche entstehenden Langmuir-Filme, die dichten Langmuir-Blodgett-Filme auf Feststoffen sowie Lipiddoppelschichten in biologischen Membranen genannt. Die Bestimmung von Phasen und Überstrukturen der Tenside durch experimentelle Methoden ist für die Vorhersage der Wasch- und Reinigungswirkung von großer praktischer Bedeutung. Die Messung von Phasendiagrammen und die Charakterisierung der Überstrukturen ist langwierig, aufwändig und teuer.

Die theoretische Beschreibung derartiger Phänomene ist sehr komplex und in vielen Fällen noch nicht vollständig gelungen. Die Kombination von Experiment, Theorie und Molecular Modelling ermöglicht ein besseres Verständnis sowie die Aufklärung einiger charakteristischer Verhaltensmuster [2-16, 103-106].

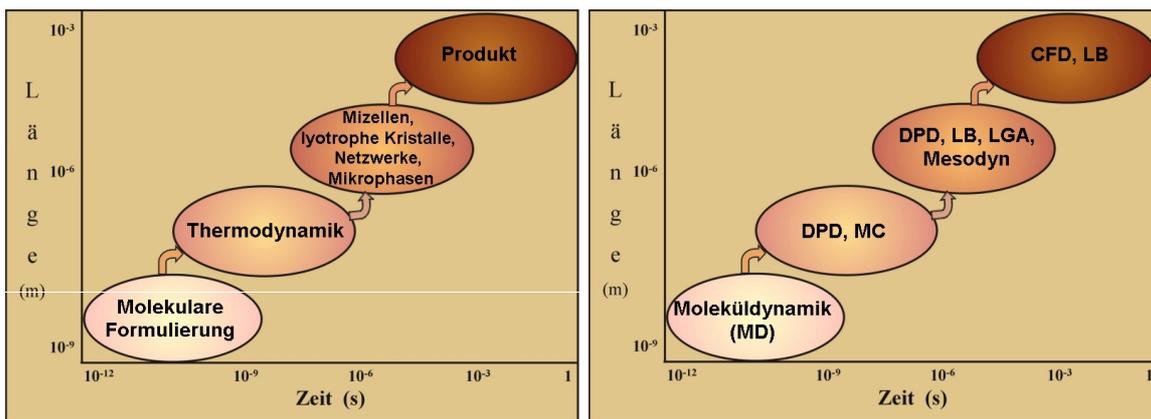
Mit Hilfe von Computersimulationsmethoden wird in dieser Arbeit ein Einblick in das mikroskopische Verhalten komplexer Systeme gegeben. Dadurch werden makro-

# 1 Einleitung

skopische Eigenschaften besser charakterisiert. Die relativ breite Auswahl an Computersimulationsverfahren sowie die Verfügbarkeit von kostengünstigen und schnellen Computern macht es heute möglich, Computersimulationen in die Kolloid- und Polymerforschung mit einzubeziehen. Das Interesse umfasst sehr unterschiedliche Themen und Problemstellungen wie zum Beispiel:

- Den Einfluss von Tensiden auf Grenzflächeneigenschaften wie Grenzflächen- spannung, Benetzungsverhalten, dynamische Aspekte wie z.B. Einflüsse der Tensidkonzentration auf die Kinetik der Phasentrennung.
- Die Selbstaggregation von Tensiden und deren Mechanismus, sowie die notwen- digen Bedingungen für die Aggregation, Struktur der Aggregate, Verteilung der Aggregationszahl etc.
- Mesoskopische Strukturen und Phasen wie die Bildung von Vesikeln und lyotropen Mesophasen sowie das Phasenverhalten der Tenside.
- Aufbau und Struktur von Mono- und Doppelschichten, Sol-/Gel-Übergänge, gemischte Doppelschichten usw.

In diesen Problemfeldern werden Phänomene betrachtet, die auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen verlaufen. Abbildung 1 zeigt, dass in Abhängigkeit der Dynamik der zu untersuchenden Prozesse, unterschiedliche Computersimulations- verfahren angewendet werden.



**Abbildung 1:** Einsatz von unterschiedlichen Computersimulationsverfahren zur Lösung von differenzierten Fragestellungen. DPD: Dissipative-Partikel-Dynamik, MC: Monte Carlo, LB: Lattice-Boltzmann, LGA: Lattice-Gas-Automata, CFD: Consistent-Fluid-Dynamics Simulationsmethode

Auf den kleinsten Skalen bis  $10^{-9}$  m und  $10^{-9}$  s wird die Moleküldynamik bevorzugt angewandt. Die durch molekulardynamische Berechnungen gewonnenen Erkenntnisse liefern Informationen über die mikroskopischen Strukturen und die dynamischen Abläufe in kleinsten Zeitintervallen. Diese Simulationstechnik wurde von Frenkel und Schmidt [9] sowie Allen und Tildesley [10] ausführlich beschrieben. Mit Hilfe von moleküldynamischen Simulationen wurden in den letzten Jahren mehrere wissenschaftliche Studien von Natriumoctanoatmizellen [2-4], Natriumdodecylsulfatmizellen [5-7], sowie allgemein von unterschiedlichen Tensidstrukturen wie Mizellen [9-12], inverse Mizellen [13-16], hexagonale Phasen [17-18] und lamellare Phasen [8] durchgeführt. Einige Phänomene liegen außerhalb der Möglichkeiten der atomistischen Simulationstechniken. So basieren die meisten der obengenannten Studien auf vorgebildete Tensidaggregate. Es wurden dabei Kenntnisse über die Konformation und Anordnung der Tensidmoleküle im Inneren und an der Oberfläche der Aggregate, sowie über dynamische Prozesse z.B. Dynamik der Mizelloberflächen oder Dynamik der Ionenassoziation gewonnen.

Die Selbstaggregation von Tensiden und deren Ausbildung von mesoskopischen Strukturen und Phasen, die kooperative Bewegung in Phasenübergängen, der Aufbau und die Struktur von Mono- und Doppelschichten, die Sol-/Gel-Übergänge usw. ereignen sich auf deutlich größeren Zeit- und Längenintervallen (Mikro- bis Millisekunden sowie Nanometer- bis Mikrometerbereiche). Um diese Skalen zu simulieren muss das Modell weiter vereinfacht werden. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass für die kollektiven Phänomene und Bewegungen, die sich auf längeren Zeit- und Längenintervallen ereignen, nicht alle atomistischen Details des Modells zwingend notwendig mit in die Berechnung eingeschlossen werden müssen.

Eine Möglichkeit zur Vereinfachung der Berechnung des Phasenverhaltens komplexer Flüssigkeiten wäre, eine der beteiligten Flüssigkeiten in allen atomistischen Details zu modellieren und die zweite Komponente als *mean-field* Potential in die Berechnung aufzunehmen [19].

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die beteiligten Flüssigkeiten explizit zu modellieren und dabei auf atomistische Details zu verzichten. Diese Strategie erlaubt

die Berechnung von dynamischen Entwicklungen der molekularen Systeme auf Zeit- und Längenintervallen, die viel umfassender sind als mit atomistischen Simulationen erfasst werden können. Sie basiert auf zwei wichtigen Ideen:

1. Atome werden in Gruppen, sogenannte „*united atoms*“, zusammengefasst. Eine derartig grobkörnige Aufteilung macht es allerdings unmöglich, die Bewegungen der einzelnen Atome zu berechnen. Jedoch erlaubt sie die kollektive Bewegung von Atomgruppen bzw. ganzen Molekülen, was auch dem Zweck der Simulation entspricht.
2. So ist heutzutage möglich in den Modellen „harte“ Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen durch „weiche“ Potentiale zu ersetzen (vorausgesetzt die oben genannten Kriterien werden eingehalten). Somit können größere Zeitschritte angewendet werden (Moleküldynamik -  $10^{-15}$ s, Dissipative-Partikel-Dynamik –  $5 \times 10^{-12}$ s).

Die oben beschriebenen Vereinfachungen wurden in einer neuen „grobkörnigen“ Computersimulationstechnik angewendet, der sogenannten Dissipative-Partikel-Dynamik (DPD) [20-21], die zur Beschreibung des Aggregations- und Phasenverhaltens von nichtionischen Tensiden in dieser Arbeit benutzt wurde.

Aufgrund der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von Tensiden ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung des Phasenverhaltens. Weitere Schwerpunkte bilden die Struktur und Dynamik von Tensidassoziaten in wässriger Lösung sowie das Verhalten von Tensidmonofilmen an der Wasser/Öl-Grenzfläche. Gegenstand der Untersuchung sind unterschiedliche Tensid/Wasser- sowie Tensid/Wasser/Öl-Systeme, wobei als Tensid in dieser Arbeit verschiedene Aminoxide verwendet wurden. Die einzelnen Öle variierten in ihrer Kohlenwasserstoffkettenlänge (Hexan, Nonan, Dodekan und Pentadekan). Dabei wurde zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter zum ersten Mal eine weitere Simulationsmethode vorgestellt und angewandt. Es ist eine Kombination aus der Flory-Huggins-Theorie und der Monte-Carlo-Simulationstechnik (s. Kapitel 2.3).

Die Auswahl der zu modellierenden Tenside basierte darauf, dass Aminoxid-Tenside eine große industrielle Bedeutung besitzen. Aminoxide werden in industriellem Maßstab insbesondere in Chlorbleichreiniger eingesetzt. Diese Tenside zeichnen sich besonders durch ihre ausgeprägte Neigung zur Schaumbildung und ihre hohe Reinigungsleistung aus. Hinzu kommt ihre hohe Beständigkeit in hochalkalischen und stark sauren Formulierungen. Selbst der Einsatz oxidierender Substanzen ist möglich. Da das System Dodecyldimethylaminoxid/Wasser bereits Gegenstand experimenteller Studien war [22-36] stehen zudem wichtige Daten zum Vergleich mit den Simulationsresultaten zur Verfügung.

Um die Auswahl der in dieser Arbeit eingesetzten Methoden zu verdeutlichen, erfolgt zunächst eine Beschreibung der Methoden der Modellierung. Anschließend werden die ausgewählten Simulationsmethoden dargestellt und die damit erhaltenen Ergebnisse präsentiert. Darauf aufbauend erfolgt eine detaillierte Diskussion der Resultate, welche die Möglichkeiten und Grenzen der eingesetzten Methoden aufzeigt.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Mesoskopische Computersimulationsmethoden

Die Eigenschaften kondensierter Materie können in Bereichen, die zwischen den atomistischen und makroskopischen Skalen liegen, bestimmt werden. Computersimulationsmethoden, die sich mit den Berechnungen in diesen Bereichen beschäftigen, werden *mesoskopisch* genannt. Dazu gehören die Dissipative-Partikeldynamik, die Gitter-Gas-Modell, Gitter-Boltzmann sowie die Dichtefunktional-Dynamik Methode (s. Abb. 1). Bei mesoskopischen Modellierungen verlieren einzelne Atome ihre Identität in einer Gruppe und repräsentieren somit den Mittelwert der zugrunde liegenden atomistischen Struktur. Die oben genannten mesoskopischen Simulationstechniken erlauben mit Hilfe von einfachen Modellen die Berechnungen des allgemeinen Verhaltens von realen Tensidsystemen auf einem mesoskopischen Level.

Bei der DPD-Methode handelt es sich um eine Simulationstechnik, die die korrekte Beschreibung der Hydrodynamik des zu simulierenden Systems erlaubt. Die Gitter-Gas- oder Gitter-Boltzmann-Methoden werden auch zur Berechnung von hydrodynamischen Phänomenen eingesetzt [37], besitzen jedoch einen gravierenden Nachteil im Vergleich zu der in dieser Arbeit angewendeten DPD-Simulationstechnik: Die Zuhilfenahme der Gittersymmetrie bei der Beschreibung von Flüssigkeiten ist in vielen Fällen physikalisch nicht korrekt und führt zu Artefakten. Phänomene, wie das Fließverhalten unter Scherung sind nur schwer mit dem Gittermodell zu beschreiben. Gittermodelle erlauben zwar die korrekte Beschreibung der Hydrodynamik im System, sind jedoch nicht so flexibel wie kontinuierliche Modelle.

Die Dissipative-Partikel-Dynamik meidet sowohl die Nachteile der atomistischen als auch der mesoskaligen Gittermethoden.

## 2.2 Dissipative-Partikel-Dynamik (DPD)

### 2.2.1 Das DPD-Modell von Flüssigkeiten

Die Dissipative-Partikel-Dynamik wurde von Hoogerbrugge und Koelman 1992 eingeführt [21]. Sie erlaubt die Simulation großer Systeme und Zeitabläufe in komplexen Flüssigkeiten bis in den Mikrosekundenbereich. Bei der Berechnung der Phasen in Polymerschmelzen sowie der Fließvorgänge in nicht mischbaren binären Flüssigkeiten wurden die DPD-Simulationen bereits erfolgreich angewendet [22-59]. DPD-Simulationen von S. Jury *et al.* [58] zeigten, dass das Phasenverhalten nichtionischer Tenside reproduziert werden kann.

Im Gegensatz zu atomistischen Simulationen werden bei der DPD-Methode nicht die Wechselwirkungen von Atomen und Molekülen, sondern die zwischen Regionen fluider Materie (DPD-Partikel) berechnet [60-63]. Eine reale Flüssigkeit wird im DPD-Modell durch einen Satz von Teilchen einer gegebenen Masse und Größe beschrieben, die durch weiche Potentiale miteinander in Wechselwirkung treten (Abbildung 2).

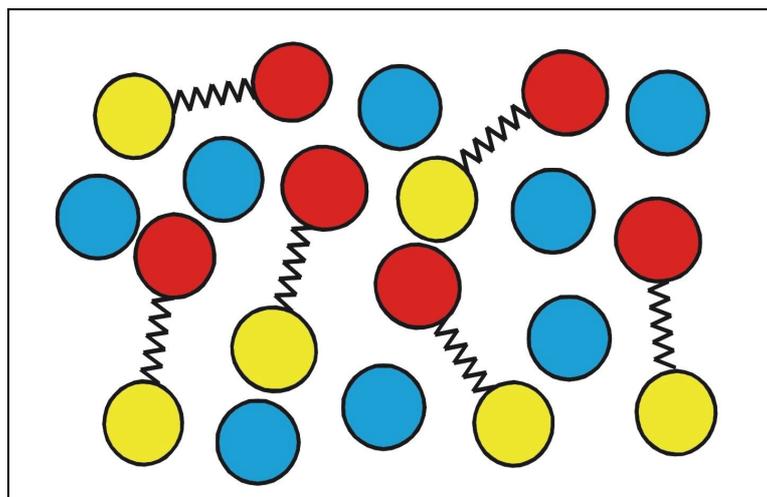
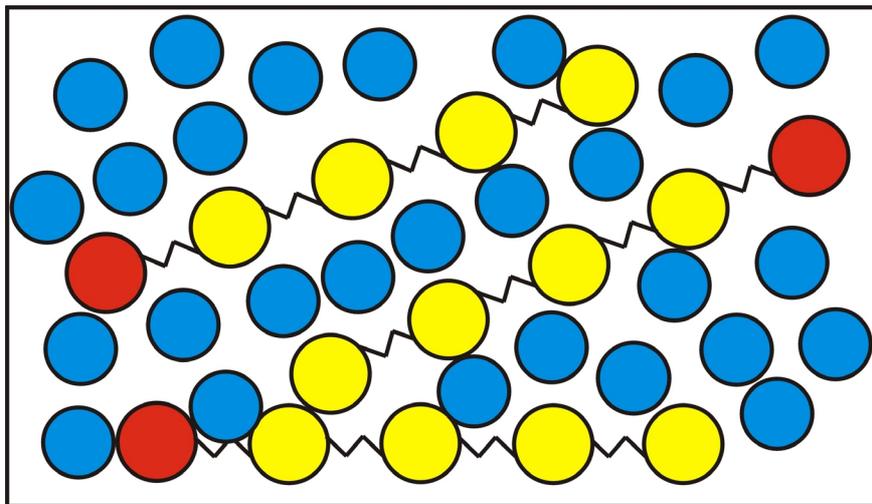


Abbildung 2: Schematisches DPD-Modell eines binären Tensid-/Wasser-Systems mit Hilfe eines dimeren Tensid-Modells

## 2. Grundlagen

---

In Abbildung 2 ist das DPD-Modell einer binären Flüssigkeit, bestehend aus Tensid und Wasser, zur Verdeutlichung dargestellt. Die Tensidmoleküle werden durch ein einfaches dimeres Modell beschrieben. Sie bestehen aus einem hydrophilen (rot) und einem hydrophoben (gelb) DPD-Partikel, die miteinander durch eine harmonische Feder verbunden sind. Wasser wird durch blaue Partikel dargestellt. Die Aufteilung eines Moleküls in DPD-Partikel kann unterschiedlich durchgeführt werden und hängt davon ab, welche Eigenschaften des Systems bzw. welche Prozesse untersucht werden. Erste Simulationsergebnisse zeigten, dass die dimere Aufteilung des Tensides die Phasenaggregation von Dodecyldimethylaminoxid in Wasser sehr gut beschreibt. Diese Aufteilung ist allerdings nicht ausreichend, um die einzelnen Phasenbereiche detailliert zu charakterisieren und kann ebenso wenig direkt zur Modellierung von Tensid/Wasser-Systemen anderer homologer Tenside verwendet werden. Dazu dient ein weiteres Modell, das eine feinere DPD-Strukturierung benötigt und ein Tensidmolekül in mehrere Partikel aufteilt.



**Abbildung 3: Schematisches DPD-Modell eines binären Tensid/Wasser-Systems mit Hilfe eines Mehrteilchen-Tensid-Modells**

In Abbildung 3 ist die feinere Aufteilung des Dodecyldimethylaminoxid/Wasser-Systems dargestellt. Jedes Tensidmolekül besteht aus vier hydrophoben (gelb) und einem hydrophilen (rot) DPD-Teilchen. Das Wasser ist mit blauen Teilchen dargestellt. Diese Aufteilung erlaubt die Berechnung des Phasenverhaltens von Aminoxid-tensiden mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen und Tensid/Wasser/Öl-Systemen.

Die mit Hilfe dieses Modells gewonnenen Simulationsergebnisse werden im Abschnitt 3.3 diskutiert.

### 2.2.2 Die DPD-Simulationsmethode

Die Dissipative Partikel Dynamik ist eine Erweiterung der konventionellen Moleküldynamik. Ein System, bestehend aus paarweise wechselwirkenden Partikeln, bewegt sich in diskreten Zeitschritten  $dt$  durch den Phasenraum. Seine dynamische Entwicklung wird durch die Newtonsche Bewegungsgleichung beschrieben.

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} m_i = \mathbf{F}_i \quad (1)$$

Hier ist  $\mathbf{r}_i$  die Koordinate des Partikels  $i$ ,  $m_i$  dessen Masse,  $t$  die Zeit,  $\mathbf{v}_i$  die Geschwindigkeit und  $\mathbf{F}_i$  die auf ein Partikel wirkende Gesamtkraft. Die auf ein Partikel wirkende Gesamtkraft  $\mathbf{F}_i$  besteht aus einer konservativen  $\mathbf{F}^C$ , einer dissipativen  $\mathbf{F}^D$  und einer zufällig erzeugten Kraft  $\mathbf{F}^R$ . Diese zufällige Kraft  $\mathbf{F}^R$  sorgt für die Energiezufuhr in das System und den Erhalt der thermischen Partikelbewegung.

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^C + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^D + \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^R \quad (2)$$

Die Kräfte sind paarweise additiv und die Summe wird zwischen allen DPD-Teilchen innerhalb eines *cut-off* Radius  $r_c$  berechnet. Bei den *cut-off*-Berechnungen werden die Wechselwirkungen zwischen Partikeln innerhalb eines festen Radius, dem *cut-off*-Radius, ermittelt.

Die konservative Kraft  $\mathbf{F}^C$  ist eine abstoßende Kraft und wird nach Gleichung 3 berechnet.

## 2. Grundlagen

---

$$\mathbf{F}_{ij}^c = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)\hat{\mathbf{r}}_{ij} & (r_{ij} < r_c) \\ 0 & (r_{ij} \geq r_c) \end{cases} \quad (3)$$

$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  ist der Abstand zwischen den Partikeln  $i$  und  $j$ ,  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)/|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  ist ein Einheitsvektor in Richtung des Abstandes und  $a_{ij}$  der Abstoßungsparameter zwischen den Teilchen.

Zwischen den benachbarten DPD-Partikeln, die miteinander durch harmonische Federn zu Molekülen verbunden sind, wirkt die Kraft  $F_{ij}^S$ .

$$F_{ij}^S = K_S r_{ij} \quad (4)$$

$K_S$  ist die Federkonstante und wird so gewählt, dass die mittlere Distanz zwischen den verbundenen DPD-Partikeln mit dem Maximum ihrer radialen Verteilungsfunktion korreliert. Je größer die Federkonstante, desto unflexibler werden die Molekülketten.

Die dissipative Kraft hängt von den relativen Partikelgeschwindigkeiten  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$  ab und wird durch Gleichung 5 beschrieben.

$$F_{ij}^D = -\gamma_{DPD} \omega^D(r_{ij})(\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (5)$$

Wenn sich Partikel  $j$  bei der zufällig erzeugten Bewegung in die entgegengesetzte Richtung von Partikel  $i$  bewegt, ist das Skalarprodukt  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}$  positiv und die Partikel  $i$  und  $j$  ziehen sich gegenseitig mit der Kraft ( $\mathbf{F}_{ij}^D$ ) an, die zu  $\mathbf{v}_{ij}$  proportional ist. Bewegt sich Partikel  $j$  in die Richtung des Partikels  $i$ , entsteht zwischen den Partikeln eine abstoßende Wechselwirkung. Im physikalischen Sinn kühlt der dissipative Kraftterm das System ab. Der Koeffizient  $\gamma_{DPD}$  in Gleichung 5 bestimmt die Stärke der dissipativen Kraft und wird als Reibungskonstante interpretiert.

## 2. Grundlagen

---

Die durch die dissipative Kraft verursachte Energiedissipation wird durch eine Zufallskraft  $F^R$  (s. Gleichung 6) kompensiert.

$$F_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (6)$$

$\sigma$  ist die Amplitude des statistischen Rauschens,  $\theta$  die Zufallsvariable, die aus der Gausschen-Verteilung unabhängig für jedes Partikelpaar in jedem Zeitschritt erzeugt wird.  $\omega^D$  und  $\omega^R$  sind die vom Partikelabstand abhängenden Gewichtsfunktionen.  $F^D$  und  $F^R$  sorgen dafür, dass der Gesamtimpuls im System erhalten bleibt. Diese Kräfte berücksichtigen den Effekt der thermischen Partikelbewegung. Espanol und Warren [59] zeigten, dass das DPD-System im kanonischen ( $NVT$ ) Ensemble simuliert wird wenn die Konstanten und Gewichtsfunktionen gemäß Gleichung 7 für die Simulation gewählt werden.

$$\gamma_{DPD} = \frac{\sigma^2}{2k_B T} \quad \text{und} \quad \omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^{-2} \quad (7)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.

Diese Gleichung stellt das *fluctuation-dissipation* Theorem für die DPD-Methode dar und fixiert die DPD-Temperatur auf  $k_B T = \sigma^2 / (2\gamma_{DPD})$ . So bildet die dissipative Kraft zusammen mit der Zufallskraft einen Thermostaten, der dafür sorgt, dass das DPD-System das thermische Gleichgewicht erreicht.

### 2.2.3 Das Integrationschema

Wie bereits erwähnt basiert die Dissipative-Partikel-Dynamik auf der Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen. Dabei wird die Bewegungsgleichung für ein System, bestehend aus  $N$  Teilchen, mit einem numerischen Integrationsverfahren

## 2. Grundlagen

---

gelöst. Bewegt sich ein Teilchen  $i$  mit der Masse  $m_i$  hat das zweite Newtonsche Gesetz die Form

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \cdot \mathbf{a}_i(t) \quad (8)$$

Dabei bezeichnet  $\mathbf{F}_i$  die einwirkende Kraft und  $\mathbf{a}_i$  die Beschleunigung des Teilchens. Das dynamische Verhalten ergibt sich aus der Lösung der entsprechenden zeitabhängigen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (9)$$

Sind die aktuellen Koordinaten und die Geschwindigkeiten eines Teilchens ebenso bekannt wie die auf das Teilchen einwirkenden Kräfte, so resultieren aus den Bewegungsgleichungen die Koordinaten und die Geschwindigkeiten zu jedem späteren Zeitpunkt.

Die numerische Mathematik bietet prinzipiell eine große Bandbreite von Verfahren zur Integration der Bewegungsgleichungen [64]. Ein geeignetes Verfahren für den Einsatz in moleküldynamischen Simulationen sollte möglichst viele der folgenden Kriterien erfüllen:

- Hohe Rechengeschwindigkeit
- Beachtung des Energieerhaltungssatzes
- Geringe Abweichungen von der exakten Lösung
- Kleiner Speicherbedarf
- Große Schrittweiten

Für die DPD-Simulationen kommt überwiegend der modifizierte *Verlet-velocity*-Algorithmus aus der Klasse der Differenzenverfahren zum Einsatz [65].

Die Temperaturkontrolle in DPD-Simulationen ist ein bisher ungelöstes Problem. In theoretischen Arbeiten zeigten Espagnol und Warren [59], dass die beiden Kräfte ( $\mathbf{F}^D$  und  $\mathbf{F}^R$ ) durch das *dissipation-fluctuation*-Theorem in Beziehung gesetzt werden müssen, damit thermodynamisch definierte Temperaturen simuliert werden können. Für den Hoogerbrugge–Koelman-Algorithmus [21] leiteten Marsh und Yeomans [66] den Ausdruck der Gleichgewichtstemperatur eines idealen Gases ab und ermittelten, dass die nach diesem Verfahren berechnete DPD-Temperatur immer größer als die thermodynamische Temperatur des Systems ist. Um diese Temperatursteigerung zu verhindern wurde von Groot und Warren [20] ein modifizierter Integrationsalgorithmus vorgeschlagen. Weitere Integrationsschemen wurden von Novik und Coveney detailliert diskutiert und verglichen [67]. Die besten Ergebnisse für die DPD-Simulationen wurden mit dem von Groot und Warren vorgeschlagenen Algorithmus ( $\lambda=1/2$ ), einem modifizierten *Verlet-velocity*-Algorithmus [68] (s. Gl. 10) erzielt.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + 1/2(\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t), \\
 \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{f}_i(t), \\
 \mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)), \\
 \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + 1/2\Delta t(\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)).
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Im Gegensatz zur unmodifizierten Version des *Verlet-velocity*-Algorithmus enthält dieses Berechnungsschema analog zu dem Prediktor-Korrektor-Verfahren [70] einen geschätzten Wert  $\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)$ , Geschwindigkeit für die Zeit  $(t + \Delta t)$  für die Berechnungen der Gesamtkraft  $\mathbf{f}_i(t + \Delta t)$  zu diesem Zeitpunkt. Anschließend wird der Wert der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_i(t + \Delta t)$  im letzten Integrationsschritt korrigiert. Die theoretischen Arbeiten (Groot *et al* und Novik *et al*) zeigten, dass der Wert  $\lambda=1/2$  zu einer besseren Temperaturkontrolle bei den DPD-Simulationen führt [69, 71-72]. Daher wird in dieser Arbeit der *Verlet-velocity*-Algorithmus für die Berechnungen der dynamischen Entwicklung des DPD-Systems mit  $\lambda=1/2$  verwendet.

## 2.2.4 Die Auswahl der Simulationsparameter

Die obige Beschreibung der DPD-Methode zeigte, dass die dissipative Konstante  $\gamma$  und die Konstante des statistischen Rauschens  $\sigma$  durch das *dissipation-fluctuation*-Theorem miteinander verbunden sind. Daher ist nur einer der beiden Parameter frei wählbar. Groot and Warren (1997) [20] ermittelten, dass das Integrationsverfahren instabil wird, wenn die Amplitude des statistischen Rauschens größer als  $\sigma = 8$  ist. Es zeigte sich, dass für  $\sigma = 3$  das System im Temperaturbereich zwischen  $k_B T = 1$  und  $k_B T = 10$  schnell relaxierte. Die Wahl des Dissipationskoeffizienten und der Simulationstemperatur erfordert eine Amplitude des statistischen Rauschens mit einem Wert, der nicht wesentlich größer als  $\sigma = 3$  ist, da unter anderen Bedingungen die Simulation unzuverlässig wird.

In Abhängigkeit von dem Integrationsalgorithmus können unterschiedliche Zeitschrittgrößen für die DPD-Simulationen ausgewählt werden. Der Wert der zulässigen Steigerung der Simulationstemperatur bestimmt die Größe des Zeitschrittes. Groot und Warren [20] zeigten, dass bei den DPD-Berechnungen mit einem Zeitschritt von  $\Delta t = 0,04$ ,  $\sigma = 3$  und dem modifizierten *Verlet-velocity*-Algorithmus ( $\lambda=1/2$ ) ein Kompromiss zwischen zügigem Erreichen des Temperaturgleichgewichts und schneller Simulation eines stabilen Systems gefunden wird. Die empirische Anpassung von  $\lambda$  erlaubt sogar größere Zeitschritte. Für  $\rho = 3$  ( $\rho$  ist die Dichte der DPD-Flüssigkeit) und  $\sigma = 3$  liegt der optimale Wert für  $\lambda$  bei 0,65. Für diese Größe kann der Zeitschritt ohne Verluste in der Temperaturkontrolle bis auf  $\Delta t = 0,06$  erhöht werden.

Marsch und Yeomans beobachteten [66], dass die Temperatur eines DPD-System bei Zeitschrittwerten  $\Delta t$ , die einen kritischen Zeitschritt  $\Delta t_C$  überschreiten, instabil wird.

$$\Delta t_C = (2A_1)/(\rho A_1^2 + A_2) \quad (11)$$

mit

$$A_1 = \frac{\gamma}{md} [\omega_D] \quad \text{und} \quad A_2 = \frac{2\gamma^2}{m^2 d} [\omega_D^2] \quad (12)$$

$\rho$  ist die Dichte,  $\gamma$  die Reibungskonstante,  $m$  die Masse des DPD-Partikels (sie wird einfach halber auf 1 gesetzt) und  $d$  die räumliche Dimension des Systems. Nach den Gleichungen 11 und 12 kann die Größe des kritischen Zeitschrittes für eine DPD-Simulation bei einem gegebenem Parametersatz ermittelt werden.

### 2.2.5 Die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters

$\mathbf{a}_{ij}$

Beim Vergleich mit den gängigen moleküldynamischen Berechnungen besteht der größte Vorteil der DPD-Methode in der Verwendung eines „weichen“ Wechselwirkungspotentials  $F^C$ . Im Gegensatz zur Moleküldynamik repräsentieren die DPD-Partikel keine Atome sondern Moleküle bzw. flüssige Elemente. Dadurch werden bei den Berechnungen viel größere Zeitschritte möglich als üblicherweise in MD-Simulationen. Die Anwendung der „weichen“ Wechselwirkungspotentiale führten Forrest und Sutter (1995) [73] ein. Das von den Autoren vorgeschlagene Verfahren startet mit Berechnungen von atomistischen Wechselwirkungspotentialen um sie später durch die effektiven Potentiale zwischen den Massenzentren der Simulationspartikel zu ersetzen. Diese effektiven Potentiale wurden systematisch durch die Mittelung des Potentialfeldes über schnell fluktuierende Atome in kurzen Zeitintervallen ermittelt. Dieses Verfahren führt zu Potentialen, die den in der DPD-Methode formulierten Kräfte ähnlich sind (s. Gleichung 3). Die Technik von Forrest und Sutter [73] hat jedoch einige Nachteile. Die Prozedur zur Ermittlung von zeitlich gemittelten effektiven Potentialen schließt komplizierte Integrale ein, die eine Ableitung des analytischen Ausdrucks für das effektive Wechselwirkungspotential sehr komplex machen. Im Weiteren werden alternative Möglichkeiten vorgestellt und diskutiert.

## 2. Grundlagen

---

Die Kräfte, die auf atomarer Ebene in physikalischen Systemen wirken, werden in DPD-Simulationen durch den Abstoßungsparameter  $a_{ij}$  der konservativen Kraft  $\mathbf{F}^C$  ausgedrückt. Um den thermodynamischen Zustand der Flüssigkeit korrekt zu beschreiben, müssen Dichtefluktuationen der Flüssigkeit exakt wiedergegeben werden. Im DPD-Modell wird die dimensionslose reziproke Kompressibilität (s. Gleichung 13) so gewählt, dass der makroskopische Zustand korrekt dargestellt wird.

$$k^{-1} = \frac{1}{nk_B T k_T} = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \quad (13)$$

$n$  definiert in Gleichung 13 die numerische Dichte der Moleküle und  $k_T$  die isotherme Kompressibilität der Flüssigkeit. Groot und Warren [20] zeigten, dass für geringe Dichten von DPD-Flüssigkeiten (3 – 10 Partikel pro Volumeneinheit der Simulationsbox) und Wechselwirkungsparametern von  $a = 15 - 30$  (s. Gleichung 3) die Zustandsgleichung der DPD-Flüssigkeit mit Gleichung 14 beschrieben werden kann.

$$p = \rho k_B T + \alpha a \rho^2 \quad (14)$$

$\rho$  ist die numerische Dichte der DPD-Flüssigkeit,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur,  $a$  der Wechselwirkungsparameter und  $\alpha$  ( $0,101 \pm 0,001$ ) eine Konstante. Für Wasser bei Raumtemperatur (300K) beträgt die dimensionslose Kompressibilität  $k^{-1} = 15,9835$ . Nach Differenzieren der Zustandsgleichung (Gleichung 14)

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = k_B T + 2\alpha a \rho \quad (15)$$

und anschließendem Vergleich mit der dimensionslosen Kompressibilität des Wassers (Gleichung 13) konnte beobachtet werden, dass der Wechselwirkungsparameter von reinen Flüssigkeiten ( $a_{ij}$ ) reziprok zur Dichte der DPD-Flüssigkeit ist (Gleichung 16).

$$a_{ii} = \frac{75k_B T}{\rho} \quad (16)$$

Gleichung 16 ermöglicht das Errechnen der Wechselwirkungsparameter zwischen gleichen DPD-Partikeln.

Um das Verhalten von komplexen Flüssigkeiten zu modellieren, benötigt die DPD-Methode außerdem den Wechselwirkungsparameter  $a_{ij}$  zwischen ungleichen DPD-Partikeln. In der Polymerchemie werden Wechselwirkungen zwischen zwei Polymersegmenten durch den Flory-Huggins Parameter  $\chi$  ausgedrückt [74]. Dieser Parameter repräsentiert den Überschuss der freien Mischungsenergie in dem Flory-Huggins-Modell. Um eine Verbindung zwischen der DPD-Methode und dem Phasenverhalten von realen Flüssigkeiten herzustellen, wird im Folgenden die freie Energie der DPD-Flüssigkeit mit derjenigen der Flory-Huggins-Theorie verglichen.

### 2.2.6 Anpassung der DPD Wechselwirkungsparameter an die Flory-Huggins-Theorie

Eine der bekanntesten Theorien für thermodynamische Mischungen und die Phasentrennung in binären Systemen ist die Flory-Huggins-Gittertheorie [74]. Nach der Flory-Huggins Theorie lautet die Gleichung für die freie Mischungsenergie ( $F_{\text{misch}}$ ) für ein binäres System bestehend aus den Komponenten  $A$  und  $B$ :

$$\frac{F_{\text{misch}}}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (17)$$

$\phi_B$  und  $\phi_A$  sind die Molenbrüche der Komponenten  $A$  und  $B$ ,  $N_A$ ,  $N_B$  geben die Anzahl der Segmente im jeweiligen Molekül  $A$  und  $B$  wieder und  $\chi$  ist der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Bei einem voll besetzten Gitter ist  $\phi_B + \phi_A = 1$ . Der Gleichgewichtszustand der Mischung wird durch die Minimierung der freien Energie

## 2. Grundlagen

---

bei  $\frac{\partial F}{\partial \phi_A} = 0$  und bei  $N_A = N_B$  ermittelt. Die Lokalisierung der Minima wird explizit durch Gleichung 18 bestimmt.

$$\chi N_A = \frac{\ln[(1-\phi_A)/\phi_A]}{1-2\phi_A} \quad (18)$$

Die Änderung des  $\chi$ -Parameters von negativen zu positiven Werten führt zur Phasentrennung des Systems. Der kritische  $\chi$ -Wert, an dem die Phasentrennung beginnt, wird ebenso durch die Minimierung der freien Energie ermittelt. In Analogie zur Gastheorie ist dies dann der Fall, wenn die erste und die zweite Ableitung der freien Energie gleich null sind.

So ist der kritische Punkt:

$$\chi^{crit} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2 \quad (19)$$

Die Dichte der freien Energie einer Einkomponenten-DPD-Flüssigkeit ist:

$$\frac{f_v}{k_B T} = \rho \ln \rho - \rho + \frac{\alpha a \rho^2}{k_B T} \quad (20)$$

und für ein Zweikomponenten-DPD-System:

$$\frac{f_v}{k_B T} = \frac{\rho_A}{N_A} \ln \rho_A + \frac{\rho_B}{N_B} \ln \rho_B - \frac{\rho_A}{N_A} - \frac{\rho_B}{N_B} + \frac{\alpha(a_{AA}\rho_A^2 + 2a_{AB}\rho_A\rho_B + a_{BB}\rho_B^2)}{k_B T} \quad (21)$$

Wenn  $a_{AA} = a_{BB}$  ist, sowie  $x = \rho_A/(\rho_A + \rho_B)$  und davon ausgegangen wird, dass die Summe  $\rho_A + \rho_B$  konstant ist, kann Gleichung 21 in die Form

## 2. Grundlagen

---

$$\frac{f_v}{(\rho_A + \rho_B)k_B T} \approx \frac{x}{N_A} \ln x + \frac{(1-x)}{N_B} \ln(1-x) + \chi x(1-x) + K \quad (22)$$

umgeschrieben werden.  $K$  ist dabei eine Konstante.

$\chi$  ist als

$$\chi = \frac{2\alpha(a_{AB} - a_{AA})(\rho_A + \rho_B)}{k_B T} \quad (23)$$

definiert.

Beim Vergleich der freien Mischungsenergie nach Flory-Huggins (Gleichung 17) mit Gleichung 22, die die Dichte der freien Energie für das aus zwei Komponenten bestehende DPD-System beschreibt, ist es offensichtlich, dass beide Theorien korrespondieren, wenn der Parameter  $\chi$  nach Gleichung 23 dem DPD-Wechselwirkungsparameter  $a$  proportional ist.

Groot und Warren (1997) ermittelten, dass zwischen dem Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter  $\chi$  und dem DPD-Wechselwirkungsparameter  $a_{AB}$  ein linearer Zusammenhang besteht [20]:

$$a_{AB} = a_{AA} + K_D(\rho)\chi_{AB} \quad (24)$$

Wobei die Proportionalitätskonstante  $K_D(\rho)$  in der Dichte nicht linear ist ( $K_D(3) = 3,27$ ,  $K_D(5) = 1,45$ ).

Im folgenden Abschnitt wird die Bestimmung des Flory-Huggins-Parameters  $\chi$  für DPD-Partikel erläutert.

## 2.3 Bestimmung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters $\chi$

### 2.3.1 Möglichkeiten zur Ermittlung des Parameters $\chi$

Der Flory-Huggins-Parameter  $\chi$  kann durch verschiedene Methoden ermittelt werden z. B. durch Anpassung an experimentelle Daten (Kompressibilität reiner Flüssigkeiten, Solubilitätsparameter, Mischungsenthalpien oder Schallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten). Eine Alternative dazu bieten die Berechnungen durch Computersimulationen. Es gibt unterschiedliche Simulationen, die für die Berechnungen des  $\chi$ -Parameters geeignet sind:

- Moleküldynamische Simulationen auf atomarem Niveau
- Quantitative-Struktur-Wechselwirkungsbeziehungen (QSPR)
- Monte Carlo-Simulation der Paarkontaktwechselwirkungsenergien zwischen Molekülen

Moleküldynamische Simulationen erlauben Berechnungen von freien Energien für Mischungen. Es werden dabei die kohesiven Energien von beiden Komponenten im reinen Zustand und der Mischung berechnet. Ein Vergleich der kohesiven Energien mit der Energie jeder Komponente in der Gasphase erlaubt die Berechnung der freien Mischungsenergie und damit die Bestimmung des Parameters  $\chi$ . Es werden dabei alle atomistischen Details und Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt. Die Moleküldynamik-Simulation ist die genaueste Technik zur Berechnung von  $\chi$  im Vergleich zu den anderen Methoden mit dem erheblichen Nachteil, dass größere Computerressourcen und längere Simulationszeiten benötigt werden.

In der QSPR Methode werden die Strukturen von bekannten Molekülen mit experimentell gemessenen Eigenschaften korreliert. Aus diesen Korrelationen werden die Eigenschaften von Molekülen, deren Struktur bekannt ist, vorhergesagt [75].

Die letzte Computersimulationsmethode basiert auf der Ermittlung der freien Mischungsenergie von Zweikomponenten-Systemen durch die Paarkontaktenergien. Die Methode basiert auf der Flory-Huggins-Theorie und nimmt an, dass der Parameter  $\chi$  einer Mischung, die aus den Komponenten  $A$  und  $B$  besteht, die abstoßende Energie des  $AB$ -Molekülpaars repräsentiert. Es wird angenommen, dass das Paar nur durch das gemittelte energetische Feld ausgehend von allen Molekülen in der Bulk-Phase beeinflusst wird. Die Berechnungen der Paarkontaktenergien werden mit Hilfe der Monte Carlo-Simulation durchgeführt. Diese Methode hat im Vergleich zur Moleküldynamik den entscheidenden Vorteil, dass sie weniger Computerressourcen benötigt, und so die Berechnungen in erheblich kürzerer Zeit durchgeführt werden können.

### 2.3.2 Berechnung der Wechselwirkungsenergien durch Kombination der Flory-Huggins-Theorie und Monte Carlo-Simulationen

Der Zusammenhang zwischen  $\chi$  und  $\Delta E_{AB}$  ist als

$$\chi = \frac{Z\Delta E_{AB}}{RT} \quad (25)$$

definiert [74].  $Z$  ist die Koordinationszahl im Modellgitter,  $R$  die Gaskonstante und  $\Delta E_{AB}$  die Paarwechselwirkungsenergie zwischen den Komponenten  $A$  und  $B$  und wird direkt aus den Berechnungen der vier Paarkontaktenergien [76] ermittelt.

## 2. Grundlagen

---

$$\Delta E_{AB} = 1/2(E_{AB} + E_{BA}) - 1/2(E_{AA} + E_{BB}) \quad (26)$$

$E_{AB}$  ist die Paarkontaktenergie der Komponenten A und B .

Für die Ermittlung von Wechselwirkungsparametern zwischen unterschiedlichen Molekülfragmenten in DPD-Berechnungen wird eine Kombination aus der modifizierten Flory-Huggins-Theorie und Monte Carlo-Computersimulationstechnik verwendet. Der Algorithmus wurde von Fan *et al* 1992 eingeführt [76]. Im Gegensatz zur klassischen Flory-Huggins-Theorie wird eine *off-lattice*-Berechnung verwendet, was bedeutet, dass die Moleküle nicht in einem regulären Gitter geordnet sind. Die Koordinationszahlen werden für jede mögliche Paarkombination explizit berechnet. Es wird zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters  $\chi$  berücksichtigt.

$\chi$  wird dabei an verschiedene analytische Modelle (z.B.  $\chi(T) = A + B \cdot T + C/T^2$ ) angepasst. Die Gleichung für die freie Mischungsenergie (Gleichung 17) nimmt folgende Form an:

$$\frac{F_{\text{misch}}(T)}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi(T) \phi_A \phi_B \quad (27)$$

Wie in jeder molekularen Simulationsmethode hängen die Resultate von der Genauigkeit des Kraftfeldes ab. Für die Berechnungen die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird das *COMPASS*-Kraftfeld benutzt [77].

### 2.3.3 Monte Carlo-Berechnungen der Paarkontaktenergien

Die für die Ermittlung des DPD-Wechselwirkungsparameters  $a_{ij}$  (s. Gleichung 24) notwendige Paarwechselwirkungsenergien ( $\Delta E_{ij}$ ) (s. Gleichung 26) werden mit Hilfe der Paarmethode bestimmt. Dabei werden durch die Monte Carlo-Simulation hunderttausende von unterschiedlichen molekularen Orientierungen erzeugt und deren Paarwechselwirkungsenergien berechnet. Dieses Verfahren berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit. Bei der in dem Verfahren angewendeten *excluded-volume constraints*-Methode handelt es sich um eine modifizierte Version des Blanko-Algorithmus [78]. Diese Technik erlaubt die Molekülfragmente so anzuordnen, dass deren van-der-Waals-Oberflächen sich gerade berühren. Auf diese Art und Weise werden nur physikalisch relevante Konfigurationen erzeugt. Die Computerzeit für die Berechnungen kann signifikant reduziert werden. Die Paarkontaktenergie wird nach folgendem Schema bestimmt (Abbildung 4):

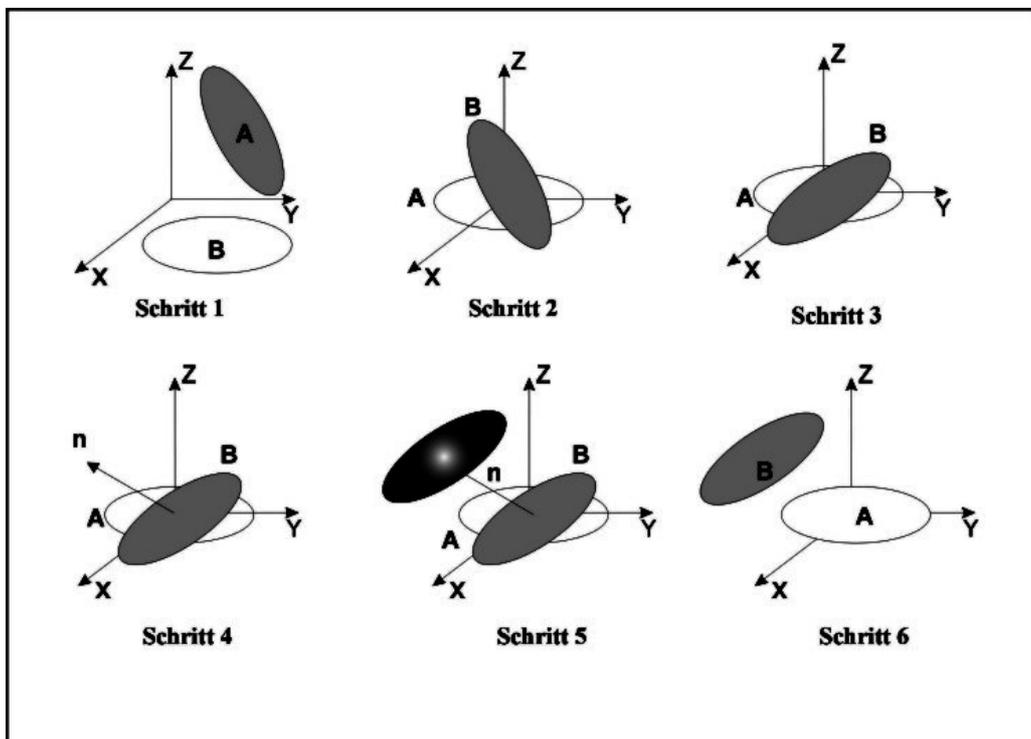


Abbildung 4: Berechnung der Paarkontaktenergie

## 2. Grundlagen

---

1. Zwei Moleküle oder Molekülteile  $A$  und  $B$  werden konstruiert und minimiert. Die van-der-Waals-Oberfläche wird berechnet.
2. Die geometrischen Zentren der Moleküle werden in den Ursprung des kartesischen Koordinatensystem verschoben.
3. Die Orientierung des Moleküls  $B$  wird durch die zufällig gewählten drei Euler-Winkel bestimmt.
4. Nach dem Zufallsprinzip wird ein Vektor  $n$  ausgewählt.
5. Das Molekül  $A$  bleibt im Ursprung des kartesischen Koordinatensystems fixiert, und  $B$  wird entlang des Vektors  $n$  bewegt bis die van-der-Waals-Oberflächen der beiden Moleküle sich gerade berühren.
6. Die paarweise Wechselwirkungsenergie dieser Konfiguration wird berechnet und gespeichert .
7. Die Schritte 1-6 werden mehrere hunderttausendmal wiederholt, und die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(E_{AB})$  wird gebildet.

Der Temperatureinfluss wird durch die Gewichtung der Verteilung mit dem Boltzmann–Faktor ( $\exp(-E_{AB}/kT)$ ) in die Berechnung einbezogen. Der mittlere Wert  $E_{AB}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $\langle E_{AB}(T) \rangle$  wird nach Gleichung 28 berechnet.

$$\langle E_{AB}(T) \rangle = \frac{\int dE_{AB} P(E_{AB}) E_{AB} \exp\left(\frac{-E_{AB}}{kT}\right)}{\int dE_{AB} P(E_{AB}) \exp\left(\frac{-E_{AB}}{kT}\right)} \quad (28)$$

Die Boltzmann-Verteilung der jeweiligen Paarkontaktenergien  $E_{AA}$ ,  $E_{AB}$ ,  $E_{BA}$  und  $E_{BB}$  wurde bei den Monte Carlo-Simulationen durch die Energieberechnung mehrerer hunderttausend Paare unterschiedlicher molekularer Orientierungen und Konformationen der Molekülfragmente generiert. Die daraus gewonnenen mittleren Paarkontaktenergien werden für die Berechnungen  $\Delta E_{AB}$  sowie der  $\chi$ -Parameter (siehe Gleichungen 25 und 26) verwendet.

### 2.3.4 Berechnung der Koordinationszahl

Bei der Berechnung der Koordinationszahl wird die Anzahl der nächsten Nachbarn explizit für jede mögliche molekulare Paarkombination bestimmt. Überlappungen der van-der-Waals-Oberflächen sind dabei nicht erlaubt. Bei binären Mischungen sind vier verschiedene Paarkombinationen möglich:

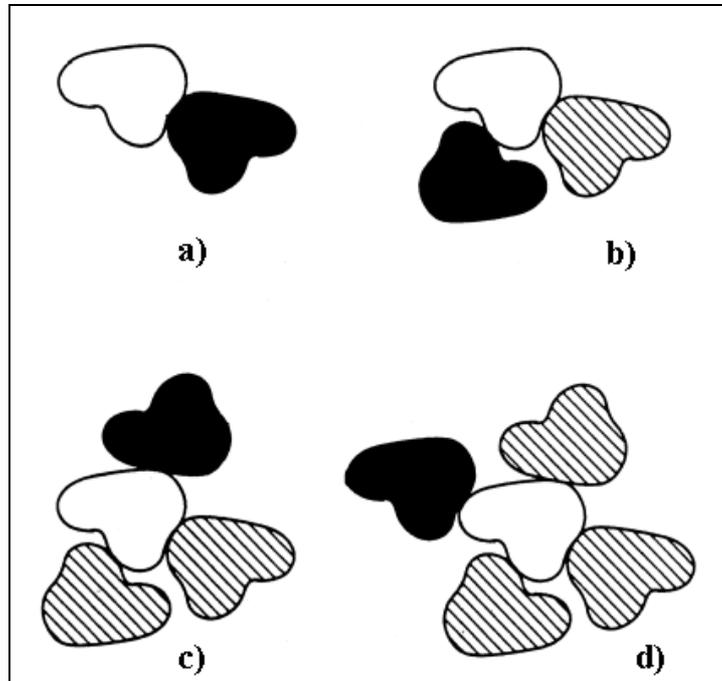
Koordinationszahl	Zentrales Molekül	Nachbarmolekül
$Z_{AA}$	Komponente <i>A</i>	Komponente <i>A</i>
$Z_{AB}$	Komponente <i>A</i>	Komponente <i>B</i>
$Z_{BA}$	Komponente <i>B</i>	Komponente <i>A</i>
$Z_{BB}$	Komponente <i>B</i>	Komponente <i>B</i>

**Tabelle 1: Koordinationszahlen**

Wie oben beschrieben, unterscheidet sich die Methode der Berechnung der direkten Paarwechselwirkungsenergien von der Flory-Huggins-Theorie darin, dass sogenannte *off-lattice*-Berechnungen durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass die Komponenten im Gegensatz zur Flory-Huggins-Theorie nicht in einem regulären Gitter angeordnet sind. Die Koordinationszahlen werden daher explizit für jede mögliche molekulare Paarkombination berechnet. Die Simulationstechnik erzeugt Cluster, in denen die nächsten Nachbarn um ein zentrales Molekül maximal dicht gepackt werden.

Abbildung 5 zeigt ein Beispiel zur Berechnung der Koordinationszahl. Es wird bei diesen Berechnungen berücksichtigt, dass Überlappungen der van-der-Waals-Oberflächen vermieden werden, wobei alle nächsten Nachbarmoleküle einen Kontakt zu dem Zentralmolekül haben müssen. Das schwarze Fragment stellt das Nachbarmolekül dar. Die gestrichelten Moleküle stellen die bereits existierenden Nachbarn dar. Die Oberfläche der Moleküle wird durch die van-der-Waals-Oberflächen repräsentiert. a) mit einem Nachbarn; b) mit zwei Nachbarn; c) mit drei Nachbarn; d) mit vier Nachbarn. Nach d) ist die Packung weiterer Moleküle um das Zentralmolekül

nicht mehr möglich. Die genauere Beschreibung des Berechnungsalgorithmus kann Fan *et al* [76] entnommen werden.



**Abbildung 5: Berechnung der Koordinationszahl  $Z_{AB}$  durch das Packen von nächsten Nachbarn um das Zentralmolekül (nicht schraffiert)**

Die gemittelten Koordinationszahlen werden in die Gleichung für die Berechnung des temperaturabhängigen Parameters  $\chi$  eingesetzt.

$$E_{Mix}^{AB}(T) = \frac{[Z_{AB} \langle E_{AB}(T) \rangle + Z_{BA} \langle E_{BA}(T) \rangle - Z_{AA} \langle E_{AA}(T) \rangle - Z_{BB} \langle E_{BB}(T) \rangle]}{2} \quad (29)$$

$\chi(T)$  wird nach Gleichung 30 berechnet:

$$\chi(T) = \frac{E_{mix}^{AB}(T)}{RT} \quad (30)$$

$E_{Mix}^{AB}(T)$  wird aus den Paarkontaktenergien und Koordinationszahlen für beide Komponenten berechnet und anschließend an eine mathematische Funktion angepasst. Es

## 2. Grundlagen

---

erlaubt eine genaue Bestimmung von Ableitungen erster, zweiter und höherer Ordnung der freien Mischungsenergie (unter Einbeziehung des Molenbruchs) als Funktion der Temperatur (s. Gleichung 27). Diese Ableitungen werden zur Lokalisierung von Koexistenzkurven (binodal) und Stabilitätskurven (spinodal) im Phasendiagramm verwendet. Mit Hilfe von Gleichung 30 wird der temperaturabhängige Parameter  $\chi$  und daraus nach Gleichung 24 der DPD-Wechselwirkungsparameter  $a_{AB}(T)$  berechnet.

Bei der Anwendung dieser Methode stellt sich die Frage, ob die Berechnung der Mischungsenergie durch einfache Paarkontaktenergien ausreichend genau für die Beschreibung der Wechselwirkungen in kondensiertem Zustand ist. Um die Zuverlässigkeit dieser Berechnungen zu erhöhen muss eine große Anzahl an relativen Konfigurationen berechnet werden. Bei der Berechnung einer Boltzmann-Verteilung der Paarkontaktenergien aus einer großer Anzahl an Konfigurationen liefert diese Simulationstechnik sehr gute Resultate [76].

## 2.4 Das COMPASS-Kraftfeld

Bei der Berechnung von molekularen Ensembles sind die interatomaren Wechselwirkungen die wesentlichen und ausschlaggebenden Parameter, die die Genauigkeit der Berechnungsergebnisse beeinflussen [79]. Früher wurden Kraftfelder für die Vorhersage von Strukturen und Schwingungsfrequenzen, sowie der Konformation der einzelnen isolierten Moleküle eingesetzt. Durch die schnelle Entwicklung der Computerhardware wurde es möglich, Kraftfeldmethoden für große molekulare Systeme und Systeme im kondensierten Zustand (von einigen tausend bis zu Millionen Atomen) zu verwenden.

Die Kraftfeldmethoden benutzen einen Satz von einfachen Gleichungen zur Darstellung von interatomaren Wechselwirkungen [70, 79]. Atome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen werden dabei in verschiedene Atomtypen unterteilt. Die Details über Elektron-Elektron- und Elektron-Atomkern- Wechselwirkungen werden in den entsprechenden Kraftfeldberechnungen vernachlässigt. Daher kann diese Methode bei Problemen eingesetzt werden, bei denen die Berechnung der Elektronenverteilungsfunktionen zur Beschreibung der zu untersuchenden Eigenschaften nicht notwendig ist. Ein Molekül ist in diesem Modell eine Ansammlung geladener Massepunkte, die durch Bindungspotentiale (z.B. Potentiale für Bindungslängen, -winkel oder -diederwinkel) zusammengehalten werden. Darüber hinaus können intermolekulare Kräfte durch Potentiale, welche die van-der-Waals- und Coulomb-Kräfte beschreiben, berechnet werden (Gleichung 31).

$$E_{ges} = E_{intra} + E_{inter} \quad (31)$$

$E_{ges}$  ist die potentielle Energie des Systems,  $E_{intra}$  die Summe der Bindungspotentiale und  $E_{inter}$  die Summe der nichtbindenden Potentiale.

Die modernen sogenannten Klasse2-Kraftfelder schließen auch zusätzliche Kopplungsterme mit ein. Diese beschreiben Kopplungen zwischen Bindungslängen und

## 2. Grundlagen

---

Bindungswinkeln bzw. zwischen zwei Bindungswinkeln und dem Torsionswinkel, sie erhöhen nicht nur die Genauigkeit des Kraftfeldes, sondern auch die Übertragbarkeit der Kraftfeldparameter auf neue chemische Umgebungen.

Die richtige Wahl des Kraftfeldes hat eine große Bedeutung für die Relevanz der ermittelten DPD-Wechselwirkungsparameter. Bei den Monte Carlo-Berechnungen zur Ermittlung der  $a_{ij}$  Parameter (s. Gleichung 24) wurde das *COMPASS*- (condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulations studies) Kraftfeld angewendet. Das *COMPASS*-Kraftfeld ist das gegenwärtig genaueste [77,80] Kraftfeld zur Berechnung molekularer Wechselwirkungen in wässrigen Systemen. Es ist ferner ein Klasse2-Kraftfeld und wurde mit Hilfe von quantenchemischen *ab initio* sowie empirischen Parametrisierungstechniken entwickelt [80]. Die Valenz-Parameter sowie atomaren Partialladungen wurden durch die Anpassung an *ab initio*-Daten abgeleitet. Die van-der-Waals-Parameter wurden durch Anpassungen von kohesiven Energien und Gleichgewichtsdichten von Flüssigkeiten an experimentelle Daten ermittelt. Diese kombinierte Parametrisierungsprozedur hat wesentlich zur Verbesserung der Qualität des Kraftfeldes und so zur universellem Anwendbarkeit für die Berechnungen im kondensierten Zustand beigetragen. In Gleichung 32 ist die funktionale Form des Terms zur Berechnung der Gesamtenergie beim *COMPASS*-Kraftfeld dargestellt.

Die ersten vier Terme (1 – 4) repräsentieren die bindenden Wechselwirkungen in Abhängigkeit von internen Koordinaten wie Bindung ( $b$ ), Winkel ( $\phi$ ), Torsionswinkel ( $\theta$ ) und Schwingung aus einer Ebene ( $\vartheta$ ). Die darauffolgenden fünf Terme (5 – 9) sind die Kopplungsterme, die die Kombination aus mehreren internen Koordinaten wie Bindung-Bindung, Bindung-Winkel, Bindung-Torsionswinkel, Torsionswinkel-Torsionswinkel und Winkel-Torsionswinkel beinhalten.

## 2. Grundlagen

---

$$\begin{aligned}
 E_{ges} = & \sum_b \underbrace{\left[ k_2(b-b_0)^2 + k_3(b-b_0)^3 + k_4(b+b_0)^4 \right]}_1 + \\
 & \sum_\theta \underbrace{\left[ k_2(\theta-\theta_0)^2 + k_3(\theta-\theta_0)^3 + k_4(\theta+\theta_0)^4 \right]}_2 + \\
 & \sum_\phi \underbrace{\left[ k_1(1-\cos\phi) + k_2(1-\cos 2\phi) + k_3(1+\cos 3\phi) \right]}_3 + \\
 & \sum_x \underbrace{k_2 \vartheta^2}_4 + \sum_{b,b'} \underbrace{k(b-b_0)(b'-b_0')}_5 + \sum_{b,\theta} \underbrace{k(b-b_0)(\theta-\theta_0)}_6 + \\
 & \underbrace{\sum_{b,\phi} (b-b_0) \left[ k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi \right]}_7 + \\
 & \underbrace{\sum_{\theta,\phi} (\theta-\theta_0) \left[ k_1 \cos\phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi \right]}_8 \\
 & \sum_{\theta,\theta'} \underbrace{k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta_0') \cos\phi}_9 + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}}_{10} + \underbrace{\sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]}_{11} \quad (32)
 \end{aligned}$$

Die nichtbindenden Wechselwirkungen werden durch das Lennard-Jones 9-6 Potential (Term 11) [81, 82] für die van-der-Waals- und eine Coloumbsche Funktion (Term 10) für die elektrostatischen Wechselwirkungen in den letzten zwei Termen (10 und 11) beschrieben.

Die Validierungsstudien, die auf 178 isolierten Molekülen, 102 Flüssigkeiten sowie 69 molekularen Kristallen basierten, haben gezeigt, dass das *COMPASS*-Kraftfeld in der Lage ist, unterschiedliche Eigenschaften für eine große Anzahl von isolierten Molekülen und kondensierten Phasen genau vorherzusagen [80]. Zu solchen Eigenschaften gehören molekulare Strukturen, Schwingungsfrequenzen, Konformationsenergien, Dipolmomente, flüssigkristalline Phasen, Kristallstrukturen, Zustandsgleichungen und die kohesive Energie-Dichte [80, 82-83].

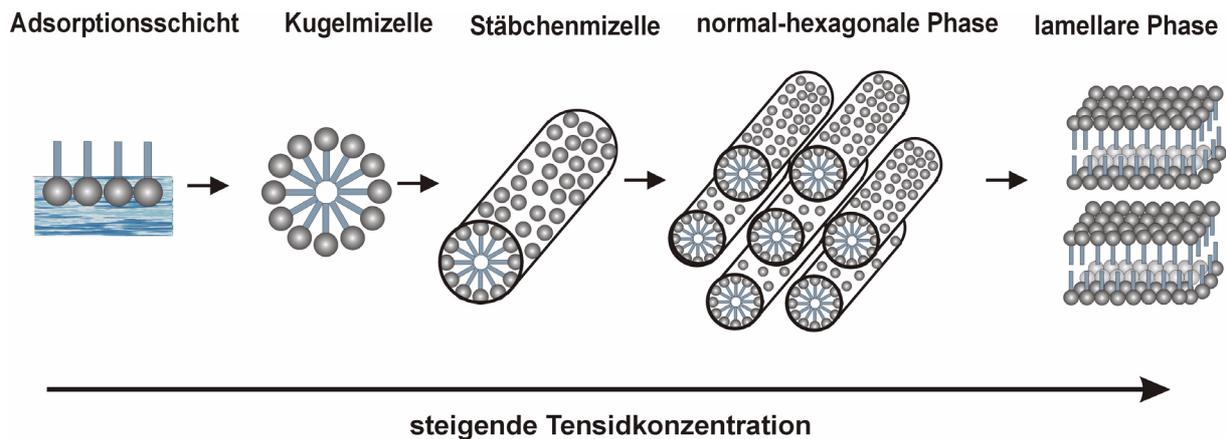
## 2.5 Phasenverhalten von Tensiden

### 2.5.1 Eigenschaften von Tensiden

Amphiphile Verbindungen sind dem Menschen in Form von Seifen schon seit alters her von großem Nutzen. Jedoch begann man erst vor wenigen Jahrzehnten zu verstehen, welche Vorgänge auf molekularer Ebene zu dieser Nützlichkeit führen. Das Konzept der Amphiphile ist allerdings nicht vom Menschen erfunden und wesentlich älter. Die Natur gebraucht die Eigenschaften amphiphiler Moleküle, um aus ihnen Zellmembranen zu bilden. Die Kombination von einem hydrophilen (polaren) und einem hydrophoben (unpolaren) Bereich kennzeichnet die amphiphile Eigenschaft. Amphiphile Verbindungen werden auch als Tenside sowie in der Biochemie als Lipide bezeichnet. Die hydrophile Kopfgruppe wird von geladenen (kationische, anionische oder zwitterionische Tenside) oder neutralen polaren (nichtionische Tenside) Gruppen gebildet. Den unpolaren Teil bilden langkettige Alkyl- oder Arylalkylketten. Das Verhalten der Tenside wird auf molekularer Ebene stark von der Länge und der Flexibilität des hydrophoben Kohlenwasserstoffrestes bestimmt. Die molekulare Struktur besitzt einen bestimmenden Einfluss auf das Gleichgewicht bei der Aggregation von Tensidmolekülen. Weitere Parameter wie die Tensidkonzentration, die Temperatur und die Anwesenheit von anderen organischen Molekülen sowie Ionen sind entscheidend für die Gleichgewichtsstruktur von Tensidaggregaten. Durch eine Variation der unterschiedlichen Einflußgrößen lässt sich eine Vielzahl definierter Assoziate beobachten, an deren Bildung die Tensidmoleküle beteiligt sind. Dazu gehören Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen, Flüssigkristalle sowie Mono- und Doppelschichten.

## 2.5.2 Phasenstrukturen von Tensiden

Die komplexen Eigenschaften der Tenside bezüglich ihres Aggregations- und Strukturverhaltens können laut H. D. Dörfler [1] in einem vereinfachten Schema (Abbildung 6) zusammengefasst werden.



**Abbildung 6:** Die Strukturbildung und Aggregationsformen in Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration

Bei der Zugabe eines Tensides in Wasser löst es sich im ersten Schritt zu Einzelmolekülen auf. Diese lagern sich im zweiten Schritt an der Grenzfläche (z. B. Wasser/Luft) als Adsorptionsschicht an. Dieser Vorgang läuft bei Konzentrationen unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (*cmc*) ab. Oberhalb der *cmc* bilden Tensidmoleküle kugelförmige, stäbchenförmige oder scheibchenartige Mizellen. Der Typ der Mizellen (kugel-, stäbchen- oder diskförmig) kann mit Hilfe des Packungsparameters  $P$  vorhergesagt werden. Der Packungsparameter wurde von Israechwili *et al.* definiert als der Quotient aus dem Volumen der Alkylkette des Tensides ( $V$ ) zur Länge der Alkylkette ( $L$ ) und Kopfgruppenplatzbedarf des Tensides ( $A$ ) [86].

$$P = V / (L \cdot A) \quad (33)$$

Tenside mit  $P$  kleiner als  $1/3$  tendieren zur Ausbildung kugelförmiger Mizellen, bei  $P$  zwischen  $1/3$  und  $1/2$  werden in der Regel Stäbchen erhalten und für die  $P$  Werte, die größer sind als  $1/2$ , werden bevorzugt scheibchenförmige Mizellen gebildet.

## 2. Grundlagen

---

Tenside mit einem höheren  $P$  Wert ( $P > 1$ ) neigen zur Ausbildung von lamellaren Aggregaten oder inversen Mizellen. Die Form der Mizellen bestimmt auch die lyotrope Mesophase (kubische, hexagonale oder lamellare), die bei Erhöhung der Tensidkonzentration ausgebildet wird. Daher stellt der Packungsparameter einen der wichtigsten Faktoren zur Vorhersage des Phasenverhaltens von Tensiden dar.

Mit der Existenz der Mizellen sind die Solubilisierungseigenschaften verbunden, die beispielweise bei den Wasch-, Reinigungs- und Färbeprozessen eine dominierende Rolle spielen. Bei weiterer Konzentrationserhöhung des Tensides entstehen kubische bzw. nematische, hexagonale und lamellare Mesophasen. Die Aggregationsformen bilden sich nacheinander aus und kennzeichnen auf diese Weise die Vielfalt der möglichen Strukturen und damit die mit diesen Strukturen verbundene Eigenschaften der Tenside.

Wie bei allen spontan ablaufenden Prozessen, ist auch bei der Tensidaggregation die Abnahme der Gibbschen freien Energie  $G$  des betrachteten Systems die treibende Kraft. Nach den Hauptsätzen der Thermodynamik lässt sich für den Fall der isotherm-isobaren Versuchsführung die Änderung der freien Energie eines Systems in einen enthalpischen und einen entropischen Beitrag zerlegen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (34)$$

Die Mizellbildungsenthalpie ist in wässrigen Tensidsystemen meistens positiv, so dass ein negativer Wert für  $\Delta G$  nur durch eine überkompensierende Zunahme der Entropie zustande kommt. Der entropische Beitrag rührt dabei nahezu ausschließlich von den Wassermolekülen her, die ihre hochgeordnete Käfigstruktur um die in Lösung isolierten hydrophoben Bereiche der Tensidmoleküle aufgeben. Flüssiges Wasser besitzt eine mittlere Struktur, die durch ein raumfüllendes isotropes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet ist [111, 112]. Wenn ein nicht-polarer Stoff, z. B. eine Kohlenwasserstoffkette in Wasser überführt wird, ändert sich die Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen jedoch nur lokal. In Erweiterung des klassischen Bildes einer *clathrat*-artigen Struktur von Wasser an einer apolaren Oberfläche scheint darüber hinaus auch der Größenunterschied zwischen Wasser

## 2. Grundlagen

---

und dem gelösten Stoff [114] sowie die Veränderung der Dipoleigenschaften der Wassermoleküle an der Grenzfläche [116] einen Einfluss zu besitzen. Dieser Zusammenhang ist unter dem Namen *hydrophober Effekt* bekannt [110]. Der hydrophobe Effekt bei Edelgasatomen in Wasser [115] konnte durch Modelle der Wahrscheinlichkeit der Hohlrumbildung in der Wasserstruktur quantitativ beschrieben werden. Die Anziehung zwischen den Kohlenwasserstoffketten spielt bei der Aggregation von realen amphiphilen Molekülen (bei mäßigen Temperaturen) in wässriger Umgebung nur eine geringe Rolle [111-113].

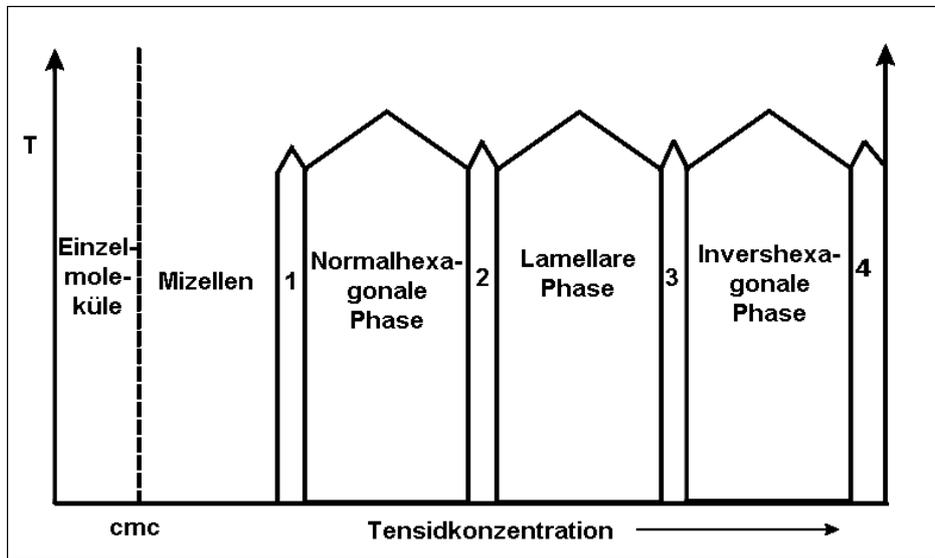
Über das Phasenverhalten binärer Tensid/Wasser-Systeme liegt bereits ein großer Erfahrungsschatz vor, der mit zahlreichen experimentellen Methoden erarbeitet wurde. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Untersuchungsmethoden und Strukturmerkmale der unterschiedlichen Phasen zusammengefasst. Das Zustandsdiagramm in Abbildung 7 ist ein hypothetisches Bild über die theoretisch möglichen Mesophasen und deren Abfolge, wie sie sich in binären Tensid/Wasser-Systemen ausbilden können.

<b>Methode</b>	<b>Information</b>
Kalorimetrie	Zustandsdiagramme
Röntgendiffraktion	Überstruktur; Konformation der Kohlenwasserstoffketten
Polarisationsmikroskopie	Identifikation der Phasen
Elektronenmikroskopie	Überstruktur (lamellar, hexagonal, kubisch); Bilschichtstruktur
IR-, Raman-, Fluoreszenzspektroskopie	Kopfgruppenkonformation; Konformation der Kohlenwasserstoffketten
NMR-Spektroskopie	Kopfgruppenkonformation; Molekülrotation; Komplexbildung; Ionen/Kopfgruppen-Wechselwirkungen
ESR-Spektroskopie	Phasenübergänge; laterale Molekülabstände; laterale Diffusion; Zustandsdiagramme

**Tabelle 2** Die experimentellen Methoden zur Untersuchung lyotroper Mesophasen.

## 2. Grundlagen

Mit steigender Tensidkonzentration ergibt sich eine regelmäßige Phasenfolge. Bei Variation des Tensidtypes wird immer nur ein Teil dieser Zustandsgebiete in den Tensid/Wasser-Systemen ausgebildet.



**Abbildung 7** Hypothetisches Zustandsdiagramm eines binären Tensid/Wasser-Systems

Welche Phasen ausgebildet werden, hängt vom chemischen Aufbau des Tensids ab. Insbesondere nehmen die Kopfgruppenstruktur sowie die Kettenlänge des Tensids Einfluß. Auch das Lösungsmittel oder Zusätze von Drittkomponenten (Alkohole, Kohlenwasserstoffe) bzw. Elektrolytzusätze beeinflussen ganz entscheidend die Phasensequenz und die Position der Existenzgebiete im Zustandsdiagramm. Zwischen den Zustandsgebieten der Mizellen, der normalhexagonalen Phase, der lamellaren Phase und der invershexagonalen Phase können sich in Abhängigkeit vom chemischen Aufbau der Tenside weitere lyotrope Mesophasen (1, 2, 3 und 4) bilden.

Dank ihrem vielfältigen Phasenverhalten finden Tenside Anwendungen in so unterschiedlichen Bereichen wie der organischen und physikalischen Chemie, Biochemie, Polymerchemie, Pharmazie, Erdölgewinnung, Bergbau, Kosmetik, Nahrungsmittel und Umweltchemie. Die praktische Bedeutung von Amphiphilen spiegelt sich in einer unüberschaubaren Vielzahl von experimentellen und theoretischen Studien zu dieser Klasse von Molekülen wieder. Eine umfassende Theorie,

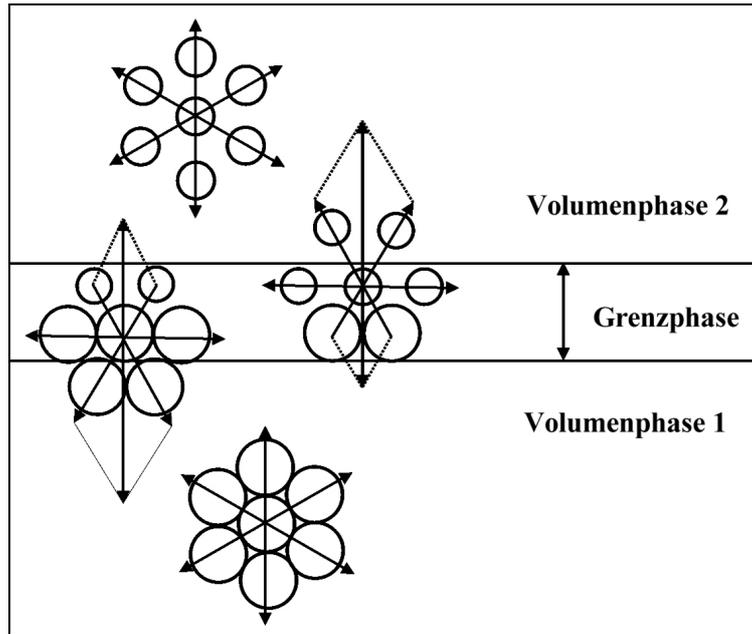
die das Verhalten der Assoziationskolloide vollständig beschreiben kann, ist trotz des großen Interesses an dieser Substanzklasse bisher nicht entstanden.

### 2.5.3 Grenzflächen

Neben der Selbstorganisation in der Volumenphase ist die Anreicherung (Adsorption) an Grenzflächen eine weitere Eigenschaft von Amphiphilen. Auch dieses Phänomen ist ein kooperativer Vorgang, bei dem zum einen die solvophoben Wechselwirkungen minimiert werden und zum anderen attraktive Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen entstehen. Die Adsorption von gelösten Molekülen an Grenzflächen geht mit Änderungen in der physikalischen Eigenschaften einher, insbesondere mit einer Abnahme der Grenzflächenspannung  $\gamma$ .

Die Moleküle in Grenz- bzw. Oberflächenschichten befinden sich in einem spezifischen energetischen Zustand, was aus der vektoriellen Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen erklärt werden kann. Wie in Abbildung 8 gezeigt wird, kompensieren sich die zwischenmolekularen Kräfte im Inneren der Flüssigkeit vektoriell. In der Oberflächenschicht werden sie nicht mehr kompensiert. So werden die Oberflächenmoleküle einer in das Innere der Flüssigkeit ausgerichteten Kraft ausgesetzt.

Bei Grenzflächen zweier nichtmischbarer kondensierter Phasen besteht die Grenzphase aus den Oberflächenschichten der beiden Phasen. Zur Vergrößerung der Oberfläche müssen die Moleküle aus dem Innern an die Oberfläche gebracht werden; dabei muss Arbeit gegen die Kohäsionskräfte der Flüssigkeit geleistet werden.



**Abbildung 8: Vektorielle Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen in der Volumen- und Grenzphase**

Thomas Young zeigte 1805, dass die mechanischen Eigenschaften einer Oberfläche denen einer über die Oberfläche gespannten hypothetischen Membran entsprechen [1]. Bei einer ebenen Oberfläche entspricht die Oberflächenspannung der Kraft die parallel zur Oberfläche und senkrecht zu einer gedachten Linie in dieser Oberfläche wirkt, bezogen auf die Länge dieser Linie. Es gilt

$$\gamma = \left( \frac{\partial G_0}{\partial A} \right)_{P,T} \quad (35)$$

$\gamma$  ist die Grenzflächenspannung,  $G_0$  die freie Grenzflächenenthalpie und  $A$  die Fläche. Bei Computersimulationen wird die Grenzfläche senkrecht zu der  $x$ -Achse des Systems gebildet, und die Grenzflächenspannung wird durch den Drucktensor nach Gleichung 36 berechnet.

$$\gamma = \int p_{xx}(x) - \frac{1}{2}(p_{yy}(x) + p_{zz}(x)) dx = A^{-1} \sum_{i < j} (F_{ij,x} x_{ij} - \frac{1}{2}(F_{ij,y} y_{ij} + F_{ij,z} z_{ij})) \quad (36)$$

$A$  ist die Fläche in  $yz$ -Ebene,  $p$  der Druck,  $x, y, z$  sind die kartesischen Koordinaten und  $F_{ij}$  ist die Kraft zwischen den Partikeln  $i$  und  $j$ .

## 3. Ergebnisse

### 3.1 Berechnung des Phasenverhaltens durch ein dimeres DPD Modell

#### 3.1.1 Simulationsbedingungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse des Systems Dodecyldimethylaminoxid (DDAO) (s. Abbildung 10) in wässriger Lösung zeigen erstmalig, dass die Methode der Moleküldynamik-Computersimulation in Form der Dissipativen-Partikel-Dynamik (DPD) zukünftig entscheidend zur Strukturaufklärung von Tensidaggregaten in wässriger Lösung beitragen kann. Dieses wird durch einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit dem experimentellen Phasendiagramm des DDAO/Wasser-Systems [22] dargestellt.

Das experimentell ermittelte Phasendiagramm des DDAO/Wasser-Systems (Abbildung 9) weist in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und Temperatur fünf verschiedene Phasenbereiche auf: mizellar ( $L_1$ ), hexagonal ( $H$ ), viskos-isotropisch ( $Q_b$ ), lamellar ( $L_\alpha$ ) und kristallin ( $S_w$ ). Die von Lutton [22] als viskos-isotropische bezeichnete Phase hat einen Existenzbereich zwischen einer Tensidkonzentration von  $x_{DDAO}=0,65$  bis  $x_{DDAO}=0,70$  und wurde von dem Autor nicht genauer (z.B. als kubische Phase) definiert. Diese Phase wurde jedoch in weiteren Arbeiten [34] mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten als biokontinuierliche kubische Phase identifiziert.

### 3. Ergebnisse

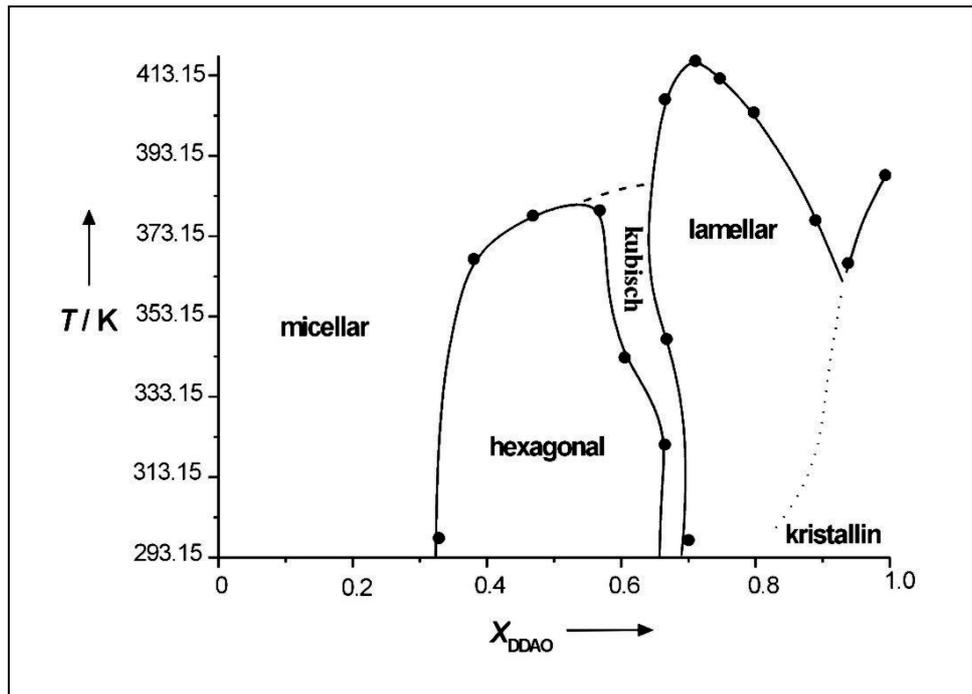


Abbildung 9: Experimentell ermitteltes Phasendiagramm des DDAO/Wasser-Systems

Der Begriff Aminoxide ist eine Sammelbezeichnung für eine Gruppe nichtionischer Tenside. Sie verhalten sich bei niedrigen pH-Werten wie kationische Tenside, bei neutralen pH-Werten zeigen sie die Eigenschaften typischer nichtionischer Tenside.

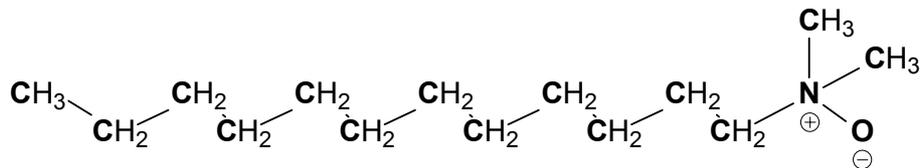
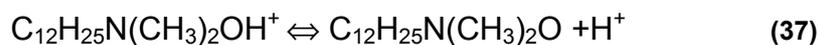


Abbildung 10: Strukturformel des Dodecyldimethylaminoxides

Dodecyldimethylaminoxid (Abbildung 10) kann in nichtionischer Form (DDAO) bei  $pH \geq 7$  und in kationischer Form ( $DDHA^+$ ) bei  $pH \leq 3$ , sowie einer Mischung aus kationisch-anionischen Formen bei pH-Werten zwischen 3 und 7 vorliegen. Diese zwei Formen sind durch den in der Gleichung 37 beschriebenen Gleichgewichtszustand verbunden.

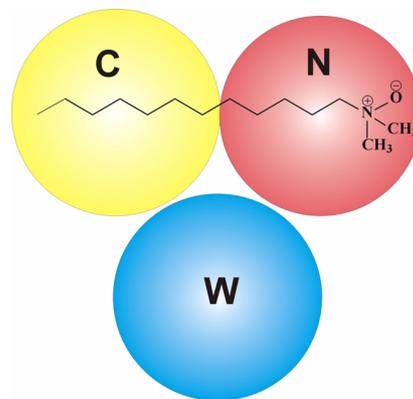


### 3. Ergebnisse

Die Gleichgewichtskonstante  $K_A$  für die Reaktion ist  $7,94 \cdot 10^{-4}$ .

Bei der Durchführung der DPD-Berechnungen wurde davon ausgegangen, dass die zu simulierenden Lösungen bei pH-neutralen Bedingungen vorliegen und dass es sich um die nichtionische Form des Dodecyldimethylaminoxides handelt.

Für die DPD-Phasenberechnungen wurde im ersten Schritt das amphiphile Dodecyldimethylaminoxid-Molekül durch ein einfaches dimeres Modell dargestellt, das aus einem hydrophoben Partikel C ( $C_7H_{15}$ ) und einem hydrophilen Partikel N ( $C_5H_{10}N(CH_3)_2O$ ) besteht. Wasser wird als separates DPD-Partikel W eingeführt.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung des Simulationsmodells. Aufteilung des Dodecyldimethylaminoxid-Moleküls in zwei DPD-Partikel. Partikel C (gelb) und N (rot) sind durch eine harmonische Feder verbunden. Wasser wird als isoliertes DPD-Partikel W (blau) behandelt

Es werden insgesamt 40.000 DPD-Partikel in eine kubische Box ( $20d \times 20d \times 20d$ ,  $d=r_c$ ) isotropisch plaziert und bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen sowie Temperaturen unter periodischen Randbedingungen berechnet. Die Tensidkonzentration ( $x_{DDAO}$ ) wird bei der Simulation als Volumenbruch vorgegeben:

$$x_{DDAO} = \frac{N_C^S + N_N^S}{N_C^S + N_N^S + N_W} \quad (38)$$

### 3. Ergebnisse

---

$N_C^S, N_N^S, N_W$  - sind jeweils die Anzahl an Tensid und Wasser DPD-Partikel vom Typ C, N und W. Die numerische Dichte  $\rho$  ( $\rho = N/V$ , Anzahl der DPD-Partikel pro Volumeneinheit ) wird auf 5 und die Reibungskonstante  $\gamma$  gemäß [20] gleich 4,5 gesetzt. Die Zeitschrittgröße betrug auf Grund der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Überlegungen in allen Simulationen 0,05 DPD-Zeiteinheiten. Die Federkonstante C wurde nach [77] auf 4 gesetzt. Nach Erreichen des Gleichgewichts des Systems wurden die Dichteprofile, Diffusionskoeffizienten sowie die Bindungslängen für jede DPD-Komponente berechnet.

### 3.1.1.1 Wechselwirkungsparameter für ein dimeres DDAO-Modell

Die Wechselwirkungsparameter zwischen den *C*, *N* und *W* DPD-Partikeln wurden nach den in Kapitel 3 beschriebenen Methoden berechnet. In Abbildung 12 sind die Arbeitsschritte schematisch dargestellt.

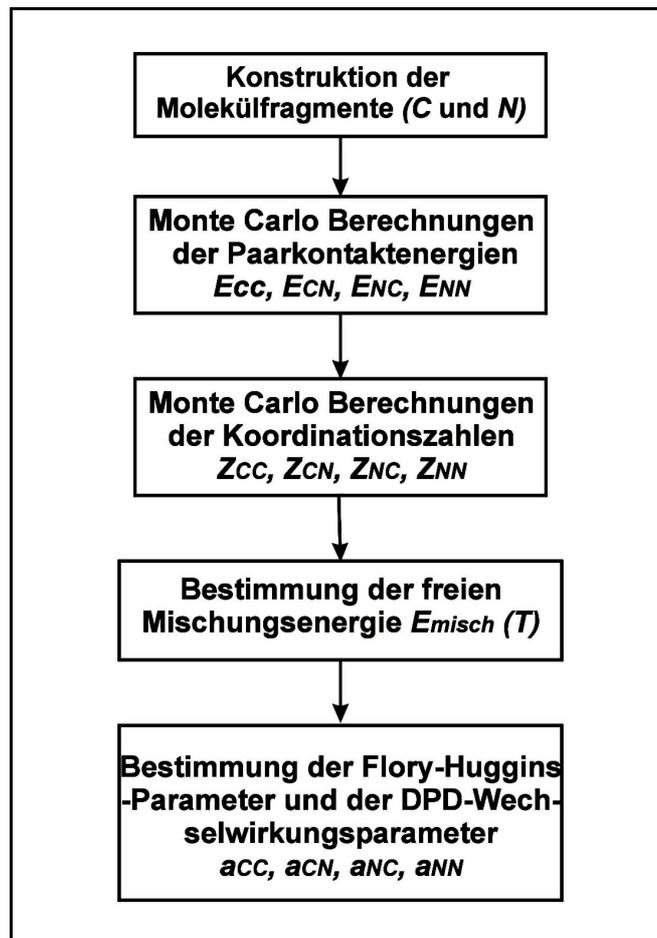
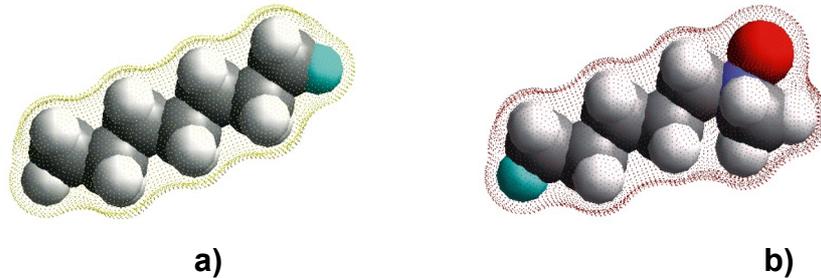


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte für die Berechnung der DPD-Wechselwirkungsparameter am Beispiel der C und N Partikel

Die Tensidfragmente wurden mit Hilfe des 3D-Builders aus dem Cerius 2\_4.0 Programm [85] gebildet, die Atomtypen sowie Ladungen wurden mit dem COMPASS-Kraftfeld [80] zugewiesen und eine molekülmechanische Simulation zur Minimierung der potentiellen Energien durchgeführt.

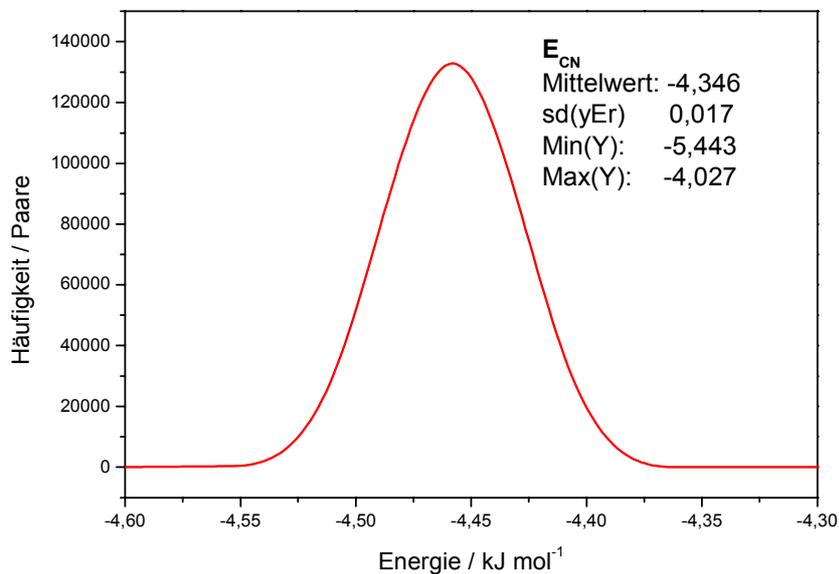
### 3. Ergebnisse

Die van-der-Waals-Oberflächen der Molekülfragmente sind in Abbildung 13 dargestellt. Sogenannte *non-contact* Atome sind türkis gezeichnet. Die Kontaktenergien dieser Atome werden in den Berechnungen nicht berücksichtigt, da sie die Verbindungsstellen zwischen den Molekülfragmenten bilden.



**Abbildung 13: Die DPD-Fragmente von Dodecyldimethylaminoxid repräsentiert durch die van-der-Waals-Oberflächen. a) hydrophobes C Partikel; b) hydrophiles N Partikel**

In der Abbildung 14 sind die Energieverteilungskurven aus den Berechnungen der Paarkontaktenergien zwischen C und N Partikeln dargestellt.



a)

### 3. Ergebnisse

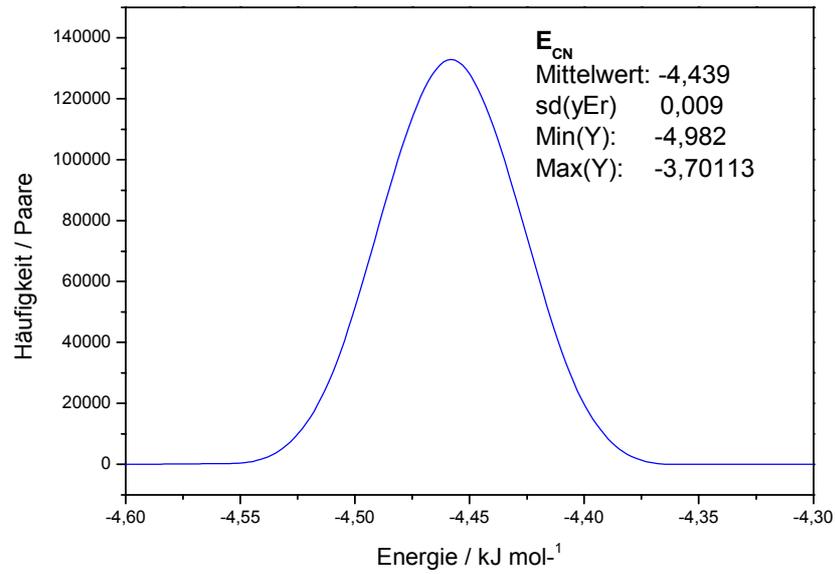
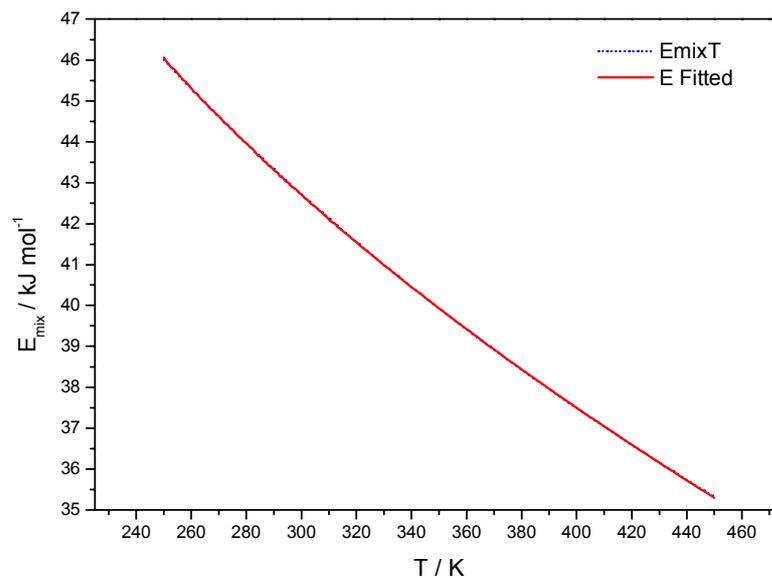


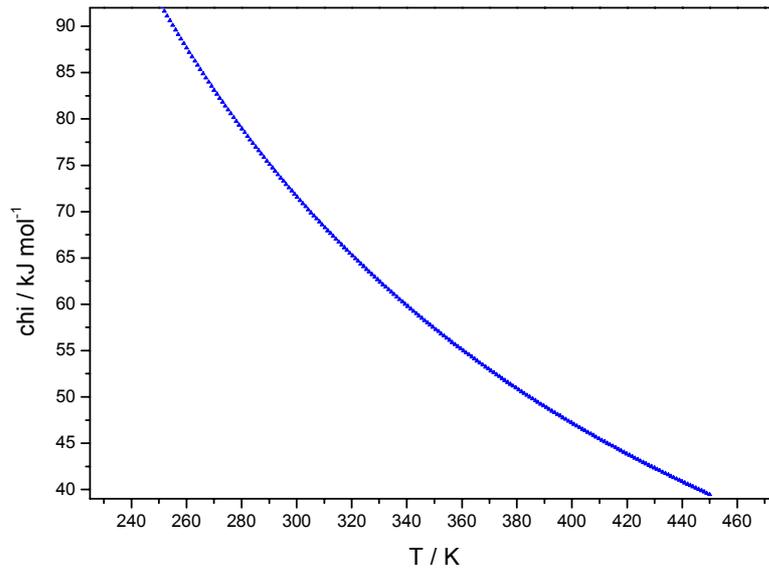
Abbildung 14: Paarkontaktenergieberechnungen zur Ermittlung des Wechselwirkungsparameters  $a_{CN}$  (b) und  $a_{NN}$  (a)

Es wurden 200.000 Paare für jede der vier möglichen Paarkombinationen (CC, NC, CN und NN) erzeugt und minimiert. Nach den Gleichungen 29 und 30 wurden die Mischungsenergien  $E_{\text{misch}}(T)$  und die Flory-Huggins-Parameter  $\chi(T)$  berechnet.



a)

### 3. Ergebnisse



b)

Abbildung 15: Die  $E_{\text{misch}}$  (a)- und  $\chi$ -Werte (b) für das C-N-Paar

Die Abbildung 16 zeigt für das NC-Paar die berechneten  $E_{\text{misch}}$ - und  $\chi$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur. Die  $E_{\text{misch}}(T)$  wurde an die analytische Funktion

$$E_{\text{misch}}(T) = D + F \cdot T + \frac{G}{T} \quad (39)$$

angepasst. Die Standardabweichung ( $S$ ) betrug  $8,357 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$ . Auf gleiche Weise wurden auch die Mischungsenergien für die anderen Partikelpaare  $CW$  und  $NW$  ermittelt. Die jeweiligen Anpassungskoeffizienten  $D$ ,  $F$  und  $G$  und die Standardabweichungen ( $S$ ) sind in Tabelle 3 dargestellt.

Partikelpaare	$D$	$F$	$G$	$S(\text{kJ mol}^{-1})$
<b>CN</b>	9,5740	-0,0115	222,400	$8,357 \cdot 10^{-3}$
<b>CW</b>	7,6780	-0,0059	500,500	$3,768 \cdot 10^{-3}$
<b>NW</b>	-51,000	0,0638	1890,000	$9,818 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3: Die Anpassungskoeffizienten  $D$ ,  $F$  und  $G$  aus Gleichung 39 und die Standardabweichungen für die Mischungsenergien von  $CN$ -,  $CW$ -, und  $NW$ -Partikelpaaren

### 3. Ergebnisse

Die temperaturabhängigen  $\chi$ -Werte (s. Gleichung 30) sowie die daraus folgenden DPD-Wechselwirkungsparameter für die *CN*-, *CW*- und *NW*-Paare wurden berechnet (s. Gleichung 24). Die daraus ermittelten Werte sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Partikel	W	C	N
W	54	72	0
C	72	54	81
N	0	81	54

**Tabelle 4** Die Matrix der Wechselwirkungsparameter. Die Wechselwirkungen sind in  $k_B T$  Einheiten angegeben (s. Abschnitt 3.1.1.2).

#### 3.1.1.2 Umrechnung von DPD-Einheiten in physikalische Größen

Im Gegensatz zur Moleküldynamik, bei der die Partikel Atome mit gegebener Masse darstellen, entsprechen die DPD-Partikel nicht realen Atomen und Molekülen. Zur Vereinfachung der Berechnung wurden die DPD-Partikelmassen sowie deren Durchmesser (der auch der Reichweite der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen entspricht) auf eins skaliert. Somit können die Größen mit Massen- oder Längeneinheiten bei den Berechnungen dimensionslos gehalten werden. Um die Ergebnisse von DPD-Berechnungen auf physikalische Systeme übertragen zu können, müssen die Länge ( $r$ ), die Geschwindigkeit ( $v$ ) sowie die Zeit ( $t$ ) in physikalische Einheiten umgerechnet werden. Die entsprechenden Größen in dimensionslose DPD-Einheiten ( $\bar{r}, \bar{v}, \bar{t}$ ) sind durch die Gleichungen:

$$\bar{r} = \frac{r}{r_c}, \quad \bar{v} = \frac{v}{\sqrt{k_B \frac{T}{m}}}, \quad \bar{t} = \frac{t}{\sqrt{\frac{m r_c^2}{k_B T}}} \quad (40)$$

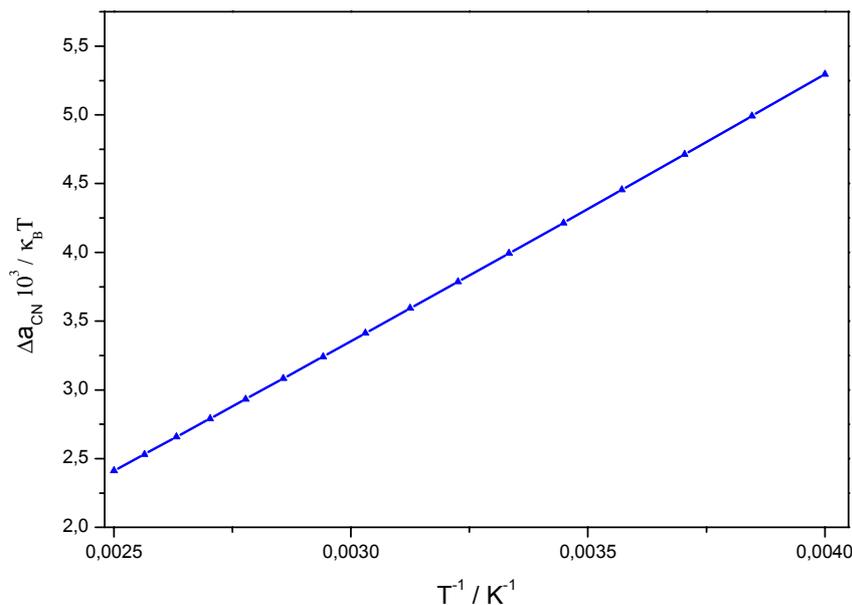
gegeben.

### 3. Ergebnisse

Die Umrechnungsprozedur von DPD-Einheiten in physikalische Einheiten für das dimere Teilungsmodell ist detailliert im Anhang 7.2.1 beschrieben. Die Umrechnungsgrößen für die Länge ( $r_c$ ), die Masse ( $m$ ) und die Zeit ( $\Delta t$ ) betragen:

$$\begin{aligned}r_c &= 0,643nm \\ m &= 141,1 \cdot 10^{-27} kg \\ \Delta t &= 0,187 \cdot 10^{-12} s\end{aligned}$$

Bei den Berechnungen des  $\chi$ -Parameters für die DPD-Partikelpaare wird die Temperatur, bei der die DPD-Simulationen durchgeführt werden sollen, festgelegt. In ihr ist die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters ( $\Delta a_{AB} = a_{AB} - a_{AA}$  aus Gleichung 24) des CN-Partikelpaars dargestellt.



**Abbildung 16: DPD-Wechselwirkungsparameter  $\Delta a_{AB}$  in Abhängigkeit von der Temperatur**

Die Simulationstemperatur wird auf 1 skaliert und die Wechselwirkungsparameter in  $\kappa_B T$  Einheiten dargestellt. Der Temperaturwert der DPD-Simulationsbox stellt das Verhältnis der DPD-Temperatur zur Parametrisierungstemperatur dar. Wird z. B. der DPD-Wechselwirkungsparameter ( $a_{ij}$ ) durch die Monte Carlo-Berechnung bei einer Temperatur von  $T=298,15 K$  ermittelt und die Morphologie des DPD-Systems soll bei

dieser Temperatur berechnet werden, wird die DPD-Simulationsboxtemperatur auf  $T_{\text{dpd}}=1$  gesetzt. Die Wechselwirkungsparameter sind temperaturabhängig, so dass bei den Untersuchungen der unterschiedlichen Temperaturbereiche im Phasendiagramm die Wechselwirkungsparameter bei den entsprechenden Temperaturen verwendet werden.

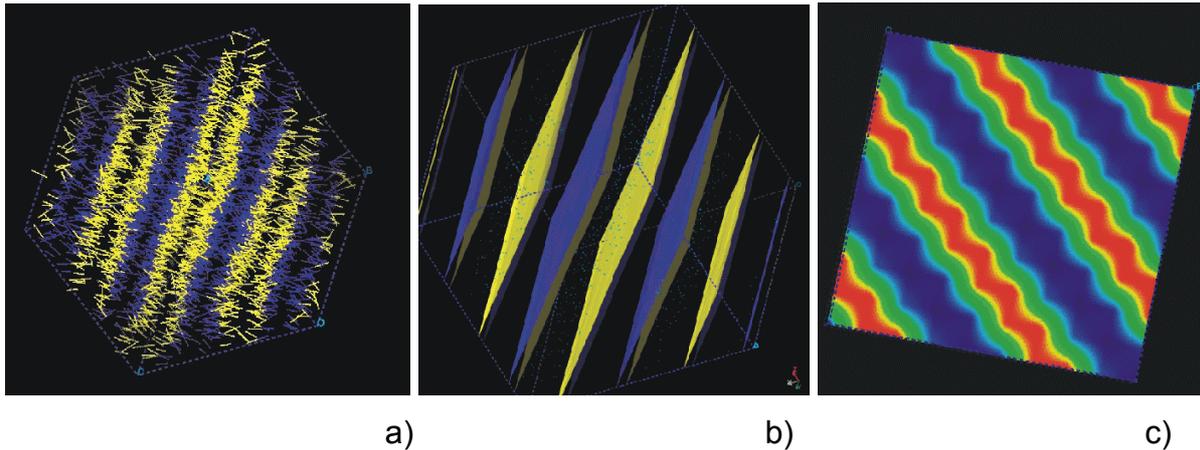
#### 3.1.2 Visualisierung der Phasenstrukturen

Ein großer Vorteil von Computersimulationen im Vergleich zu anderen Methoden ist, dass sie nach Durchführung der Berechnungen ein unmittelbares Bild auf mikroskopischem Niveau liefern. Visualisierte Ergebnisse der Berechnungen ermöglichen den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen und zeigen neue allgemeingültige Resultate. Neben der Möglichkeit, das betrachtete System in Echtzeit aus verschiedenen Blickwinkeln betrachten zu können, ist es mit einer geeigneten 3D-Optik außerdem möglich, ein dreidimensionales Bild darzustellen. Somit wird ein ganz neues Begreifen auf molekularer Ebene ermöglicht.

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen DPD-Berechnungen handelt es sich um dreidimensionale Simulationen. Dies erlaubt eine detaillierte Untersuchung und Auswertung von komplizierten Strukturen und Phasen. Bei der DPD-Methode werden außer dreidimensionalen Darstellungen der Simulationsergebnisse weitere Visualisierungswerkzeuge für die Daten-Analyse angewendet.

Abbildung 17 stellt unterschiedliche Visualisierungsmöglichkeiten für die mit der DPD berechneten lamellare Phase dar. In Abbildung 17 a) ist das sogenannte dreidimensionale „Stäbchen-Modell“ der Phase dargestellt. Die unterschiedlichen DPD-Partikel werden dabei mit verschiedenen Farben abgebildet und die Bindungen zwischen Partikeln durch Stäbchen gekennzeichnet. Mit diesem Modell kann die Gesamtstruktur von Phasen, sowie die Ausrichtung von einzelnen Molekülen erfasst werden.

### 3. Ergebnisse



**Abbildung 17:** a) „Stäbchen-Modell“ – blau sind die hydrophilen und gelb sind die hydrophoben Partikel dargestellt; b) Isodichtedarstellung von hydrophilen (gelb) und hydrophoben (blau) Partikeln; c) Isodichteprofil von hydrophilen Partikeln mit farbkodierter Dichteverteilung (rot sind die konzentriertesten und blau die konzentrationsarmen Bereiche)

Bei der Isodichtedarstellung werden nicht die einzelnen DPD-Partikel, sondern die Bereiche mit gleicher Partikeldichte dargestellt. Die Partikeldichte  $\rho_{\text{part}} = N_{\text{part}}/V_1$  wird aus der Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit berechnet und entspricht im physikalischen Sinn der Konzentration von gleichen DPD-Teilchen. In Abbildung 17 b) sind zwei verschiedene Isodichten gezeichnet: blau ist die Isodichte von hydrophoben (C) Teilchen bei  $\rho_C = 2,5$  und gelb von hydrophilen (N) Teilchen bei  $\rho_N = 1,5$  dargestellt. Die Isodichtedarstellung erlaubt die Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit der simulierten Aggregate dreidimensional darzustellen, sowie die Entwicklung von Phasen in Abhängigkeit von der Zeit zu analysieren.

Eine weitere Visualisierungs- und Auswertungsmöglichkeit der DPD-Daten stellen die Isodichteprofile dar. Diese werden im Querschnitt durch die Simulationsbox berechnet und stellen die Dichteverteilung von DPD-Partikeln in einer variablen Schnittebene dar. Abbildung 17 c) zeigt ein Isodichteprofil im Querschnitt durch die Simulationsbox für hydrophile Partikel (N). Die Dichten sind dabei farblich kodiert: blau gekennzeichnet sind hydrophilarme und rot die hydrophilreichen Regionen mit steigender Dichte. Die Isodichteprofile erlauben einen ausführlichen Einblick in die Phasenstruktur, sowie direkte quantitative Auswertungen z.B. die Berechnungen der mittleren Durchmesser von Mizellen, Lammellendicke und zwischenlamellare Abstände.

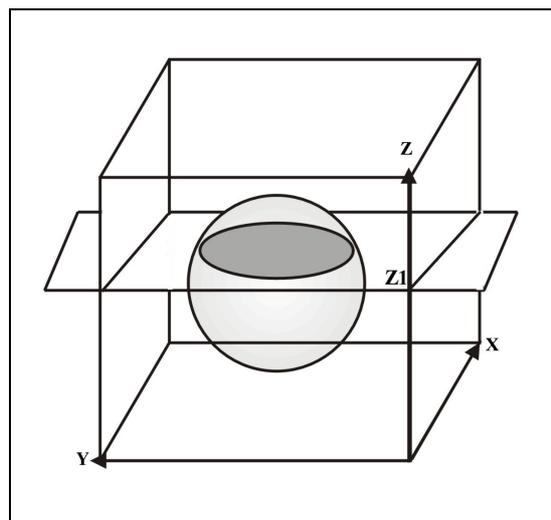
### 3. Ergebnisse

---

Bei der Auswertung der Simulationsergebnisse wurde nach folgendem Schema vorgegangen. Zunächst erfolgt eine Darstellung als „Stäbchen-Modell“, dabei wird ein erster Überblick über die Struktur gewonnen. Daraufhin werden die Isodichteprofile von jedem Partikeltyp ermittelt. Daraus lässt sich die Konzentrationsverteilung ableiten. Aus der Konzentrationsverteilung können repräsentative Dichten abgelesen werden. Diese werden zur Darstellung der Isodichteoberflächen verwendet. Die Isodichtedarstellung ermöglicht das Betrachten und Analysieren der zeitlichen Entwicklung des Systems.

Da es sich bei den Isodichteprofilen um zweidimensionale Querschnitte von dreidimensionalen Aggregaten handelt, ist es wichtig bei den Auswertungen die exakte Querschnittsebene für die quantitative Bestimmungen anzuwenden. Bei der Ermittlung der mittleren Größe von kugelförmigen Aggregaten müssen vorerst die Hauptachsen der Mizellen bestimmt werden und anschließend der Querschnitt durch die Hauptachse gelegt werden. Die Auswertungen von kugelförmigen Aggregaten wurden in folgenden Schritten durchgeführt.

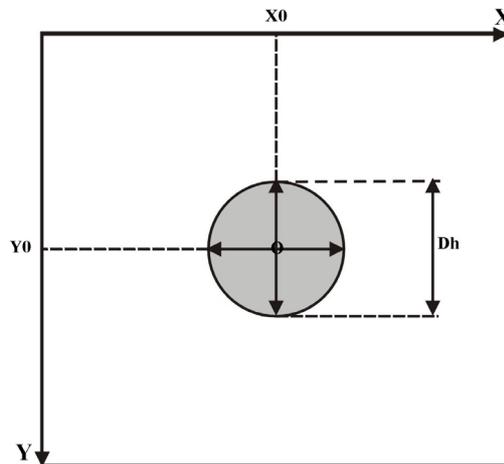
Nehmen wir an, dass sich in einer dreidimensionalen Box nur ein kugelförmiges Aggregat befindet. Einen Querschnitt durch die Box mit den Koordinaten der Querschnittsebene ( $x=0, y=0, z=z_1$ ) zeigt Abbildung 18.



**Abbildung 18: Schematische Abbildung der Querschnittsebene mit den Koordinaten ( $x=0, y=0, z=z_1$ ) durch die Simulationsbox mit einem kugelförmigen Aggregat**

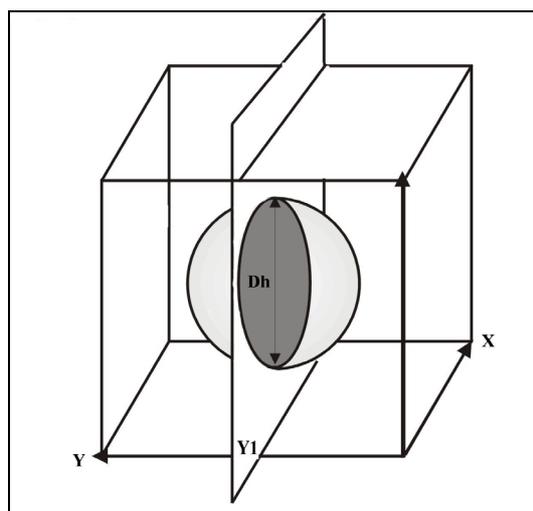
### 3. Ergebnisse

Eine Kugel kann mit einer Ebene an unterschiedlichen Stellen durchgeschnitten werden (s. Abbildung 18). Die daraus resultierende Darstellung der Querschnittsebene (s. Abbildung 19) stellt nicht unbedingt den Querschnitt durch die Mitte der Kugel dar.



**Abbildung 19: Darstellung des Querschnittes in der Ebene, Ermittlung der Hauptachsen des Kreises**

Um die Position der Kugelmitte herauszufinden, werden zuerst die Hauptachsen des in dem Querschnitt abgebildeten Kreises ermittelt und anschließend ein weiterer Querschnitt senkrecht zur vorhandenen Ebene mit einer der Koordinaten der Hauptachsen (entweder  $x=x_0$ , oder  $y=y_0$ ) durchgeführt (s. Abbildung 20).



**Abbildung 20: Schematische Abbildung der Querschnittsebene mit den Koordinaten ( $x=0, y=Y_1, z=0$ ) durch die Simulationsbox, die das kugelförmige Aggregat in der Mitte durchschneidet**

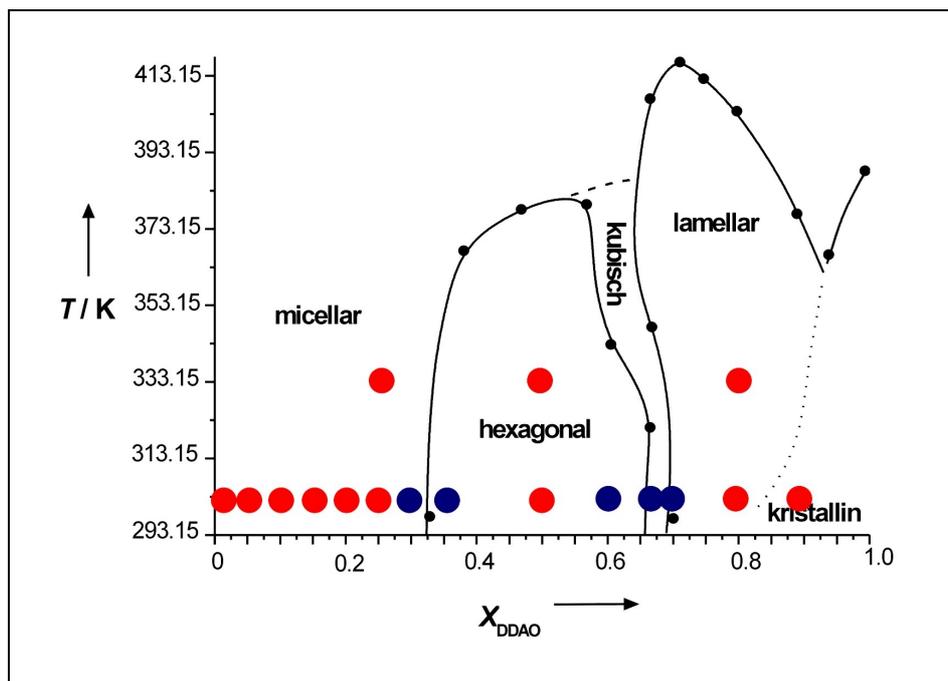
### 3. Ergebnisse

---

Das beschriebene Verfahren gilt nur für den vereinfachten Fall. In der Praxis befindet sich in einer Simulationsbox eine große Anzahl an Mizellen, was die Auswertung wesentlich komplizierter macht.

### 3.1.3 Simulationsergebnisse aus unterschiedlichen Phasenbereichen

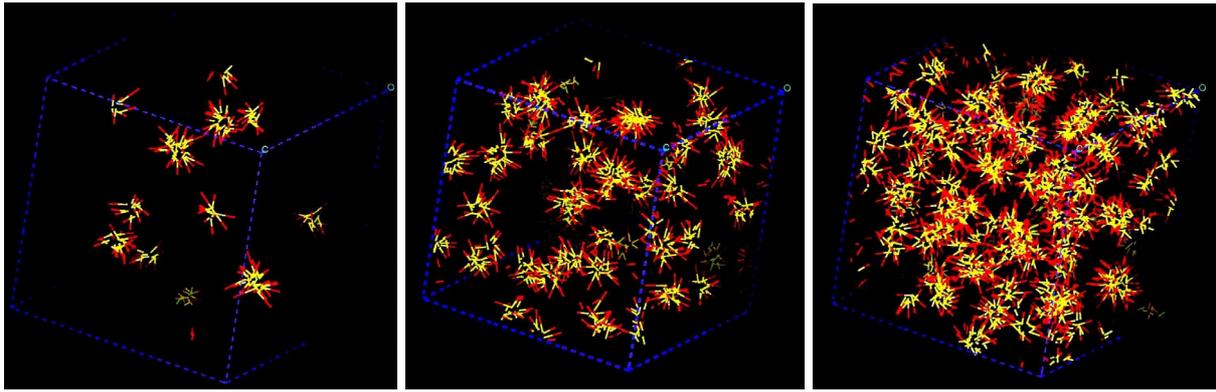
Für die DPD-Simulationen der Phasenstrukturen von DDAO wurden verschiedene Punkte aus dem gemessenen Phasendiagramm [22] (s. Abbildung 21) ausgewählt.



**Abbildung 21:** Das experimentelle Phasendiagramm der DDAO/Wasser-Systeme [22]. Die roten und blauen Punkte sind die berechneten Werte

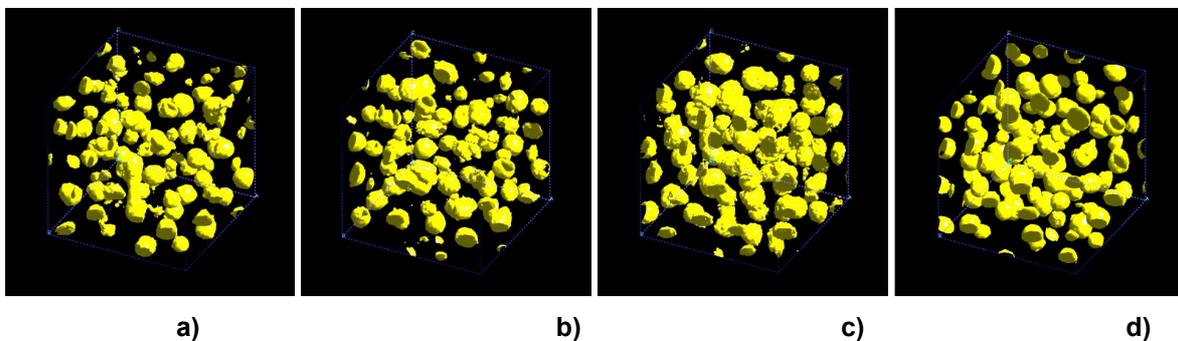
Bei den Simulationen der Mischungen mit  $x_{DDAO}=0,01$  (200 Tensidmoleküle),  $x_{DDAO}=0,05$  (1.000 Tensidmoleküle),  $x_{DDAO}=0,10$  (2.000 Tensidmoleküle),  $x_{DDAO}=0,15$  (3.000 Tensidmoleküle) und  $x_{DDAO}=0,25$  (5.000 Tensidmoleküle) wurde die mizellare Phase durch direkte Visualisierung der Simulationsergebnisse identifiziert. In Abbildung 22 sind die Stäbchen-Modelle der mizellaren Phasen bei  $x_{DDAO}=0,01$ ,  $x_{DDAO}=0,05$  und  $x_{DDAO}=0,10$  dargestellt. Die hydrophoben (C) DPD-Partikel sind gelb und die hydrophilen (N) sind rot dargestellt. Wasser Partikel sind nicht abgebildet. Die Simulationen wurden über 100.000 Zeitschritte (18,7 ns) durchgeführt.

### 3. Ergebnisse



**Abbildung 22:** Die berechneten mizellaren Phasen mit steigender Tensidkonzentration über jeweils 100.000 Zeitschritte: 1)  $x_{DDAO}=0,01$ , 2)  $x_{DDAO}=0,05$ , 3)  $x_{DDAO}=0,10$

In Abbildung 23 ist die zeitliche Entwicklung der mizellaren Phase bei  $x_{DDAO}=0,25$  und  $T=303,15K$  dargestellt. Die Isodichten ( $\rho_c=2,5$ ) der hydrophoben Teilchen sind gelb gezeichnet. Es haben sich kugelförmige Mizellen ausgebildet, die nach insgesamt 100.000 Simulationsschritten (d) im Vergleich zu den Simulationsergebnissen nach 20.000 Zeitschritten (a) deutlich an Homogenität gewonnen haben.



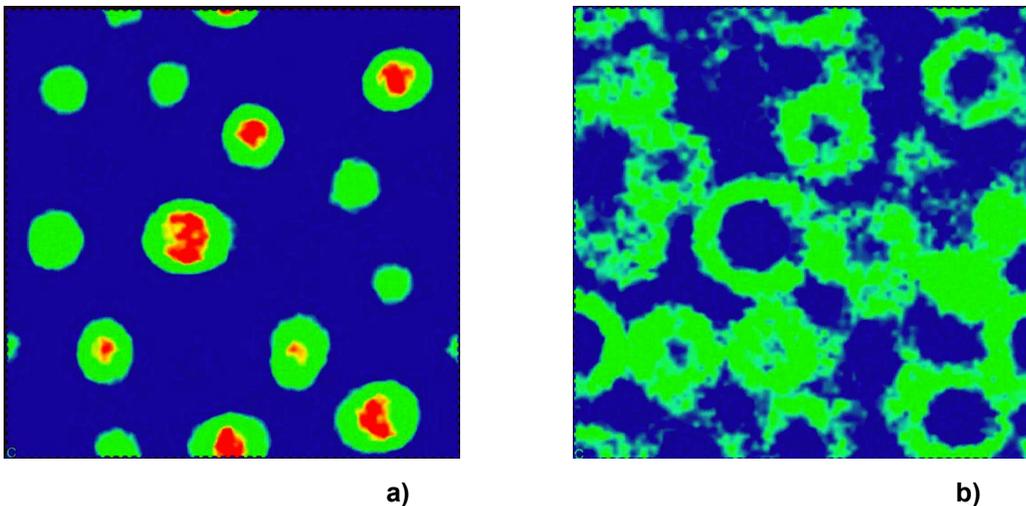
**Abbildung 23:** Zeitaufgelöste Darstellung der berechneten mizellaren Phase bei  $x_{DDAO}=0,25$  und  $T=303,15K$ : a) nach 20.000 Zeitschritten (3,7ns), b) nach 40.000 Zeitschritten (7,5ns), c) nach 60.000 Zeitschritten (11,2ns), d) nach 100.000 Zeitschritten (18,7ns)

Die Isodichteprofile der hydrophoben- (C), hydrophilen- (N) und Wasser-Partikel (W) nach 100.000 Zeitschritten sind in Abbildung 24 dargestellt. Alle folgenden Isodichteprofile sind, wie in Abschnitt 3.1.2. beschrieben, berechnet worden. In dem Isodichteprofil des hydrophoben C-Partikel (Abbildung 24 a) ist deutlich zu erkennen, dass die hydrophoben Teilchen kugelförmig aggregiert sind. Die Bereiche mit der größten Konzentration an hydrophoben Teilchen (C) sind in der Abbildung 24 a) rot

### 3. Ergebnisse

---

dargestellt und blau die hydrophobarmen Bereiche. Der Farbverlauf von rot nach blau kennzeichnet die unterschiedlichen Konzentrationen der C-Partikel mit abnehmender Dichte. Abbildung 24 a) ist zu entnehmen, dass die hydrophoben Aggregate keine perfekte Kugelform aufweisen, sondern leicht elliptisch geformt sind. Solche Abweichungen von der Kugelform sind bei höheren Konzentrationen aufgrund des Übergangs von Kugel- zu Stäbchen-Mizellen zu erwarten [86]. Die Abbildung 24 b) zeigt das Isodichteprofil der hydrophilen N-Teilchen, die um den hydrophoben Kern der Mizelle dem Wasser zugewandt sind. Die hydrophilen Teilchen weisen nicht so hohe lokale Dichten wie die hydrophoben Partikel in Abbildung 24 a) auf.

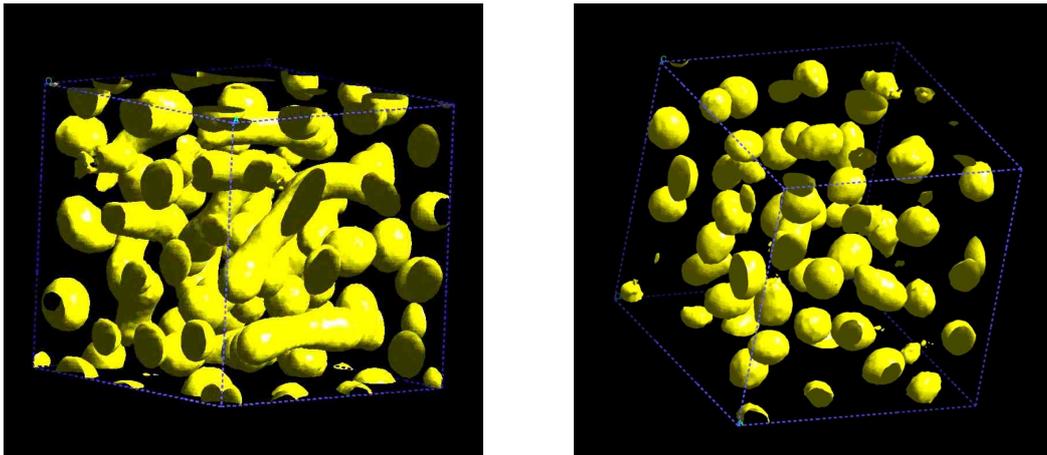


**Abbildung 24:** Die Isodichteprofile im Querschnitt durch die Simulationsbox für die Mizellare Phase bei  $x_{DDAO}=0,25$  und  $T=303,15\text{K}$ . a) für die hydrophoben C-Partikel, b) für hydrophile N-Partikel

Ein Vergleich der Mizellaren Strukturen in Abbildung 23 und Abbildung 24 mit den Strukturen aus Abbildung 22 macht deutlich, dass die Konzentrationserhöhung von  $x_{DDAO}=0,01$  auf  $x_{DDAO}=0,25$  zur Bildung einer geordneteren Mizellaren Phase mit strukturierteren Mizellen führt. In der Abbildung 25 a) sind die Ergebnisse der DPD-Berechnung bei  $x_{DDAO}=0,30$ ,  $T=303,15\text{K}$  dargestellt. Es haben sich neben den kugelförmigen- ebenfalls stäbchenförmige Mizellen gebildet. Generell sind die Mizellaren Aggregate in verdünnten Lösungen kugelförmig und erfahren einen „Kugel zu Stäbchen“-Strukturübergang bei Erhöhung der Tensidkonzentration [86]. Die Anwesenheit von stäbchenförmigen Mizellen führt in physikalischen Systemen zur Erhöhung der Viskosität der Lösung. Experimentell findet man, dass bei Erwärmung

### 3. Ergebnisse

dieser Lösungen die Viskosität abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass sich bei Temperaturerhöhung kugelförmige Mizellen ausbilden. Die Bildung von stäbchenförmigen Mizellen ist also konzentrations- und temperaturabhängig. Es wurden weitere DPD-Berechnungen für das in Abbildung 25 a) dargestellte System ( $x_{DDAO}=0,30$ ,  $T=303,15$  K) bei doppelter Simulationstemperatur ( $2k_B T$ ) durchgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 25 b) dargestellt.



a)

**Abbildung 25:** Darstellung der mizellaren Phase bei  $x_{DDAO}=0,30$ : a) Isodichtemodell bei  $\rho=2,5$  von hydrophoben DPD-Teilchen bei  $T=303,15$  K b) Isodichtemodell bei  $\rho=2,5$  von hydrophoben DPD-Teilchen bei  $T=363,15$  K

Die bei höherer Temperatur berechnete Phase besteht aus kugelförmigen Mizellen. Das bestätigt das oben beschriebene beobachtete Phänomen der Temperaturabhängigkeit.

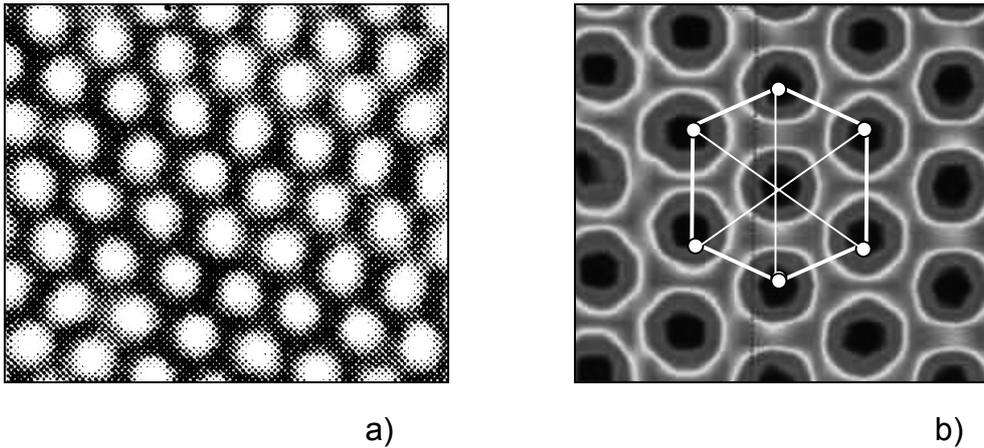
Durch Auswertung der Isodichteprofile (siehe Abschnitt 3.1.2) bei  $x_{DDAO}=0,25$  konnte die mittlere Mizellgröße sowie die mittlere Aggregationszahl der Mizellen,  $Z_{DPD}$ , zu  $Z_{DPD}=71$  ermittelt werden. Die berechnete mittlere Aggregationszahl ist in guter Übereinstimmung mit Neutronen-Kleinwinkelstreuungs-Messungen von wässrigen DDAO-Lösungen oberhalb der *cmc* ( $Z_{SANS}=78\pm 2$ ) [23].

Die ungeordneten stäbchenförmigen Mizellen gehen bei einer Tensidkonzentration von  $x_{DDAO}=0,50$  (10.000 Tensidmoleküle) in eine geordnete hexagonale Struktur über. Die hexagonale Phase besteht aus geordneten Stäbchenmizellen, die sich

### 3. Ergebnisse

---

parallel zueinander in eine hexagonal dicht gepackte Struktur anordnen. In Abbildung 26 sind zwei Beispiele dieser Phase dargestellt: a) zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme [87] und b) eine durch die DPD ermittelte Struktur. In einer Ebene, senkrecht zur Längsachse der Stäbchenmizelle, liegen die Zentren der kreisförmigen Querschnitte der benachbarten Mizellen in den Winkeln von gleichseitigen Dreiecken. Sechs anliegende Dreiecke, die alle eine gemeinsame Winkelspitze haben bilden eine hexagonale Form (s. Abbildung 26 b).



**Abbildung 26:** Die elektronenmikroskopische Aufnahme (a) [87] und ein Querschnitt durch die hexagonale Phase nach der DPD-Simulation b)

Abbildung 27 gibt die Aggregation der Stäbchenmizellen zur hexagonalen Struktur gut wieder. Die Bildung von Gleichgewichtsstrukturen erfordern längere Simulationszeiten, die jedoch durch eine Erhöhung der Simulationstemperatur verkürzt werden können.

### 3. Ergebnisse

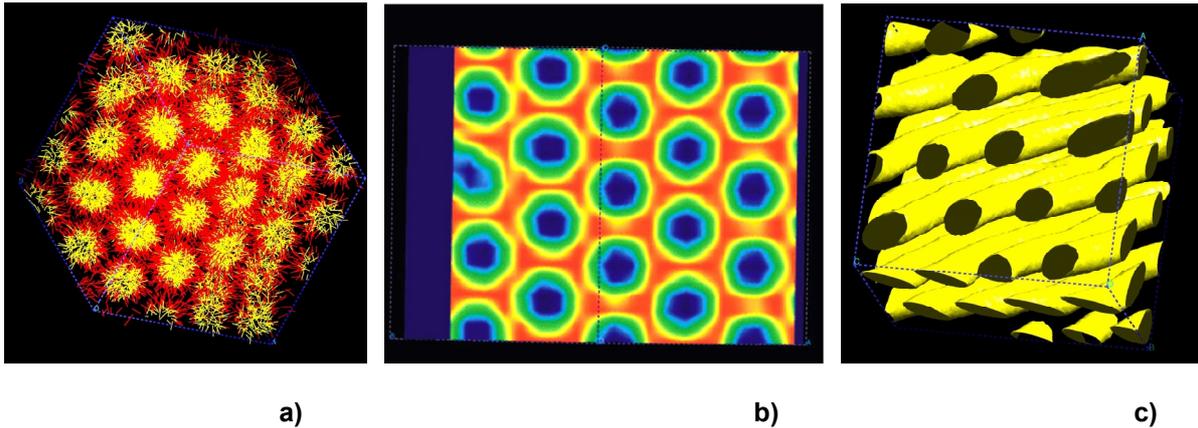


Abbildung 27: Darstellung der hexagonalen Phase ( $x_{DDAO}=0,50$ ,  $T=303,15$  K): a) Stäbchenmodell: Rot sind die hydrophilen und gelb die hydrophoben DPD-Teilchen dargestellt; b) Isodichteprofil des Wassers im Querschnitt durch die Simulationsbox (rot sind wasserreiche- und blau wasserarme Bereiche mit abnehmender Dichte dargestellt); c) Isodichtemodell bei  $\rho=2,5$  von hydrophoben DPD-Teilchen

Die in Abbildung 28 dargestellten Aggregate zeigen die zeitliche Entwicklung des Systems während der Simulation.

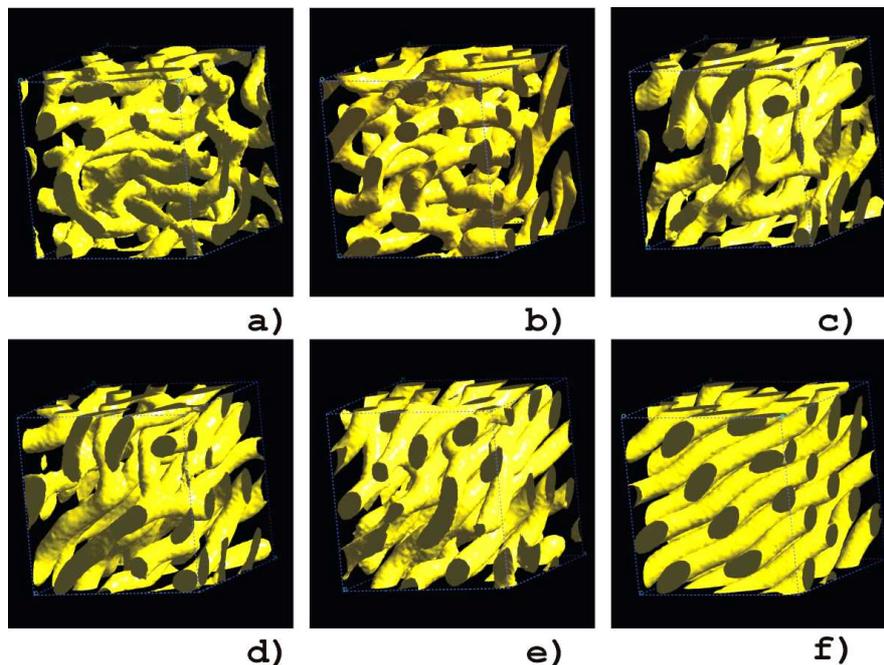


Abbildung 28: Simulierte hexagonale Phase ( $X_{DDAO}=0,50$ ;  $T=333,15$ K) bei unterschiedlichen Simulationszeiten(a: 1,9 ns, b: 9,3 ns, c:18,7 ns, d: 28,0 ns, e: 33,6 ns f: 37,4 ns)

Zunächst entsteht eine gyroide Phase (a, b), die im weiteren Verlauf der Simulation an Symmetrie gewinnt und sich nach insgesamt 37,4 ns in eine hexagonale Phase ordnet (f). In ihrer Arbeit haben Fukada *et al* mit Hilfe von Röntgenbeugungs- sowie

### 3. Ergebnisse

Kalorimetrie-Experimenten festgestellt, dass es sich bei der hexagonalen Phase des DDAO/Wasser-Systems um stäbchenförmige Mizellen mit einer definierten Längenverteilung handelt [34]. Bei Betrachtung der visualisierten Ergebnisse der DPD-Simulationen (s. Abbildung 27 und Abbildung 28) konnten keine Enden der stäbchenförmigen Mizellen beobachtet werden. Ein Grund dafür könnte die geringe Größe der Simulationsbox sein.

Nach Miller *et al* beträgt der Radius des hydrophoben Kerns der Mizelle ( $R_{hc}$ ) in der hexagonalen Phase  $R_{hc}=1,71\text{nm}$  [23]. Nach Auswertung der Dichteprofile im Querschnitt durch die Simulationsbox (siehe Abschnitt 3.1.2) der berechneten hexagonalen Phase betrug der mittlere Radius des hydrophoben Mizellkernes im Querschnitt ( $R_{hc}^{\text{DPD}}$ )  $1,84\text{nm}$ . Dieser Wert wurde als Mittel aus dem  $R_{hc}^{\text{DPD}}$  bei maximalen (s. Abbildung 29,  $(R_{hc}^{\text{DPD}})_{\text{max}}$ ) und minimalen Dichten (s. Abbildung 29,  $(R_{hc}^{\text{DPD}})_{\text{min}}$ ) der hydrophoben DPD-Partikel ( $C$ ) bei der Auswertung der Dichteprofile im Querschnitt durch die Simulationsbox (senkrecht zu der längsten Achse der Stäbchenmizellen) gebildet. In Abbildung 25 ist ein solcher Dichtequerschnitt bei den Koordinaten  $(0,56; 0,51; 0,48)$  entlang des Vektors  $(-0,56; 0,51; 0,48)$  durch die Simulationsbox dargestellt. Rot ist das  $R_{hc}^{\text{DPD}}$  bei maximalen- und blau bei minimalen Dichten der hydrophoben Partikel aufgezeichnet.

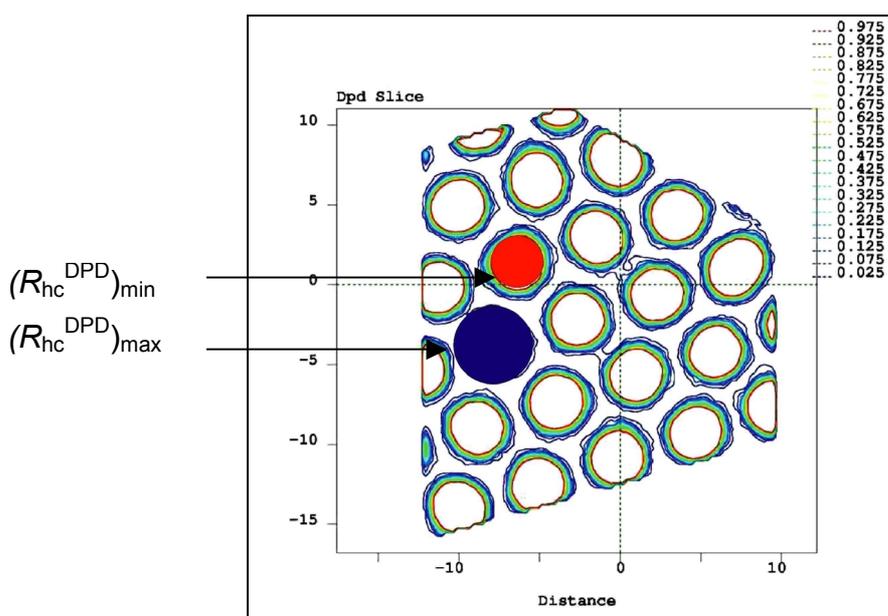
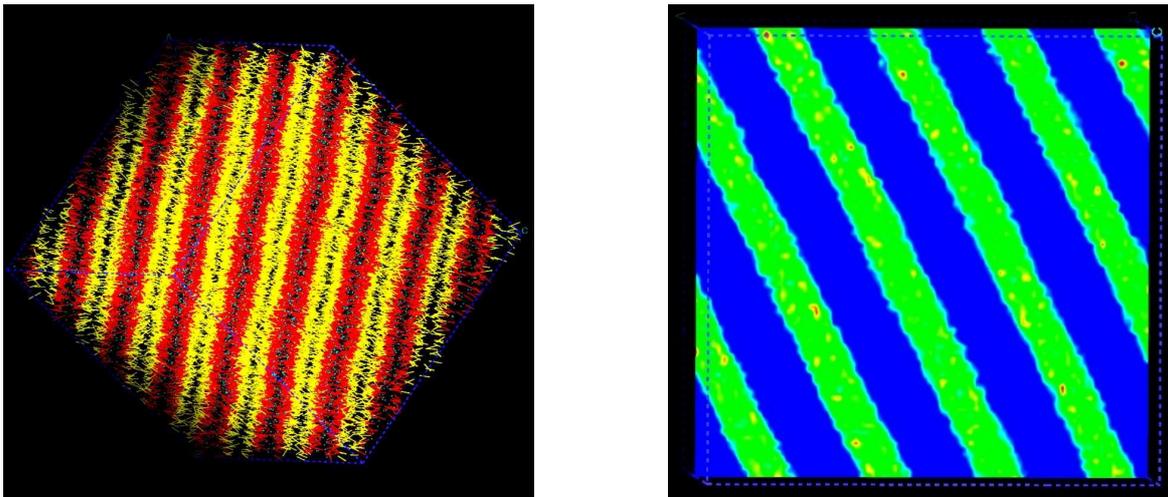


Abbildung 29: Isodichteprofil der Simulationsbox (Dichteprofil von hydrophoben Teilchen)

### 3. Ergebnisse

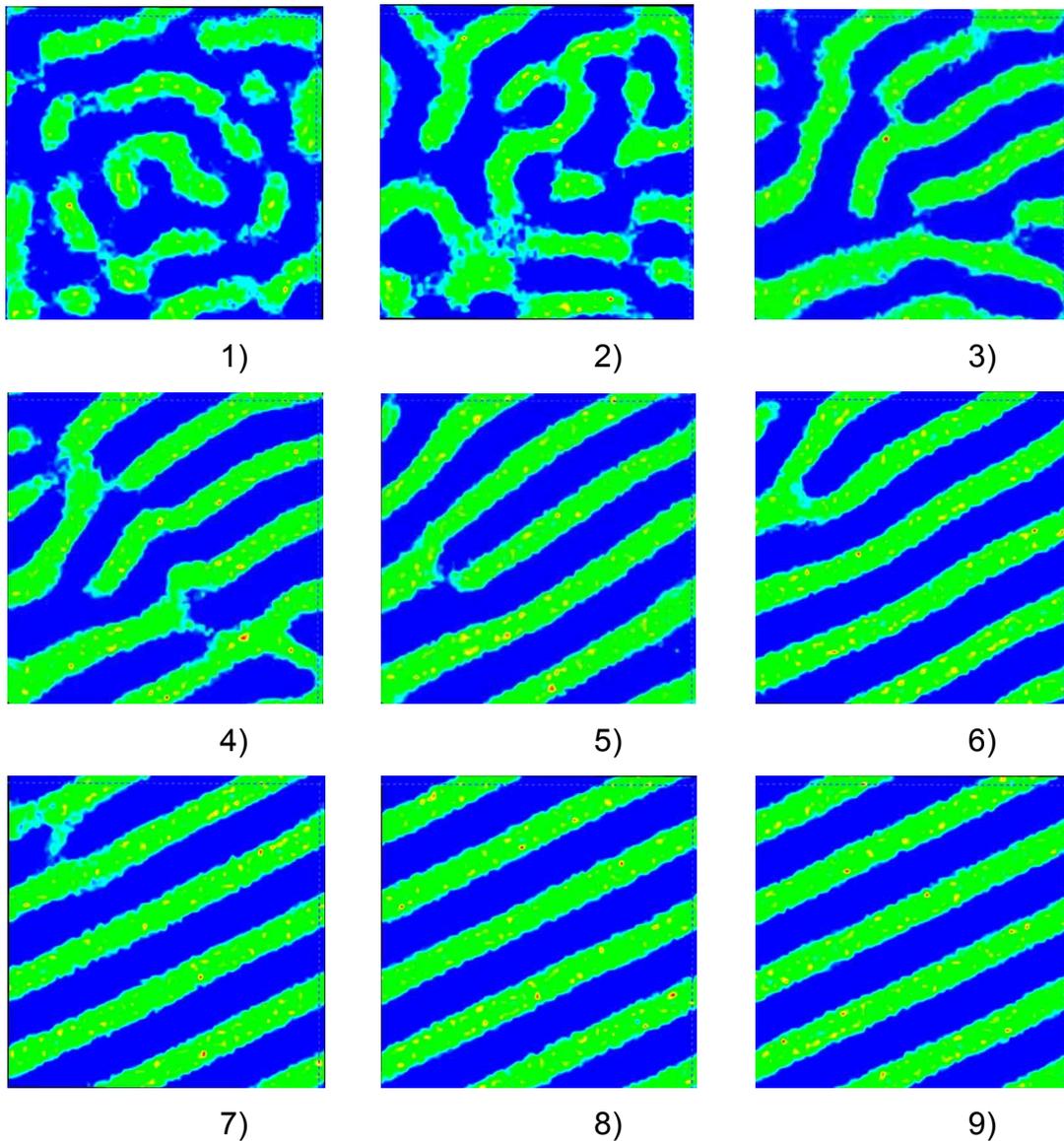
---

Bei einer Erhöhung der Tensidkonzentration auf  $x_{DDAO}=0,8$  bildet sich eine lamellare Phase. Diese Phase besteht aus Doppelmembranen, die abwechselnd aus Tensid- und Wasserlamellen aufgebaut sind, wobei die Tensidlamellen aus zwei Schichten von Tensidmolekülen bestehen, deren hydrophobe Gruppen im Inneren der Lamelle aggregiert sind. Die hydrophilen Gruppen sind zum Wasser orientiert. In Abbildung 30 b) ist das zwischen den Lamellen eingelagerte Wasser (grün) sehr gut zu erkennen.



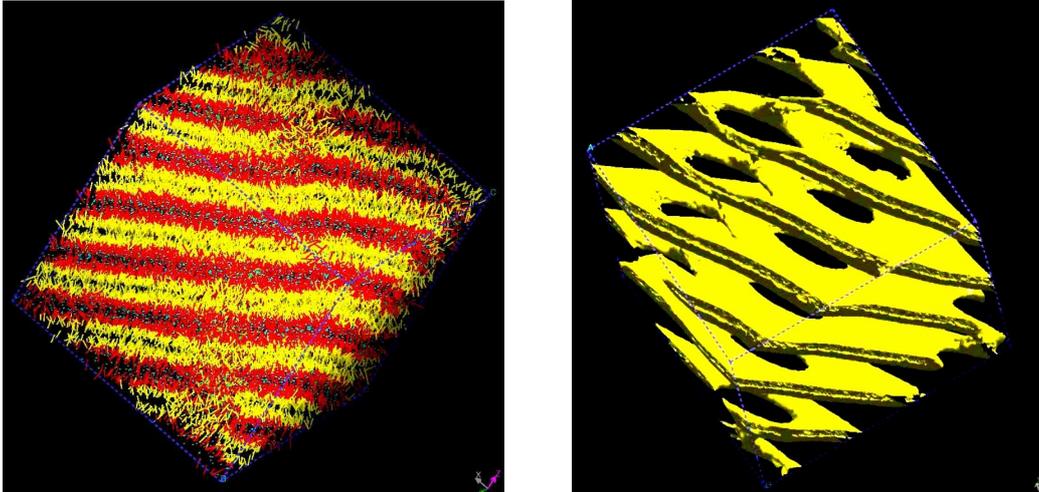
**Abbildung 30: Durch DPD berechnete lamellare Phase: a) Stäbchen-Modell: gelb-hydrophob, rot-hydrophil. b) Isodichteprofil im Querschnitt der Simulationsbox: rot sind die wasserreichen blau die wasserarmen Bereiche dargestellt**

Abbildung 31 zeigt die zeitliche Entwicklung der lamellaren Phase bei  $x_{DDAO}=0,80$  und  $T=303,15$  K. Es sind die Dichteprofile des Wassers im Querschnitt der Simulationsbox dargestellt. Die wasserreichen Bereiche sind grün dargestellt und die wasserarmen blau. Die Bilder 1) bis 3) lassen erkennen, dass die wasserreichen Bereiche inhomogen verteilt sind und sich die Tensidmoleküle noch nicht zu Lamellen organisiert haben. Im weiteren Verlauf der Simulation 4) bis 9) bilden sich geordnete lamellare Schichten. Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, verändern sich die Strukturen nach 8.000 Zeitschritten nur minimal, was auf Erreichen des Gleichgewichtszustandes schließen lässt.



**Abbildung 31:** Isodichteprofile im Querschnitt der Simulationsbox, Entwicklung der lamellaren Phase nach a) 1.000 (0,19 ns), b) 2.000 (0,38 ns), c) 3.000 (0,56 ns), d) 4.000 (0,75ns), e) 5.000 (0,93 ns) Integrationsschritte. Grün stellt wasserreiche, blau wasserarme Bereiche dar

Bei den Berechnungen mit einer Tensidkonzentration von  $x_{DDAO}=0,75$  ist eine weitere lamellare Phase gebildet worden (s. Abbildung 32). Bei der Analyse der Dichteverteilungen und der Isodichteprofile der hydrophoben Teilchen wurde ein Defekt in Form von durchgehenden Löchern in den Lamellen festgestellt (s Abbildung 32 b).

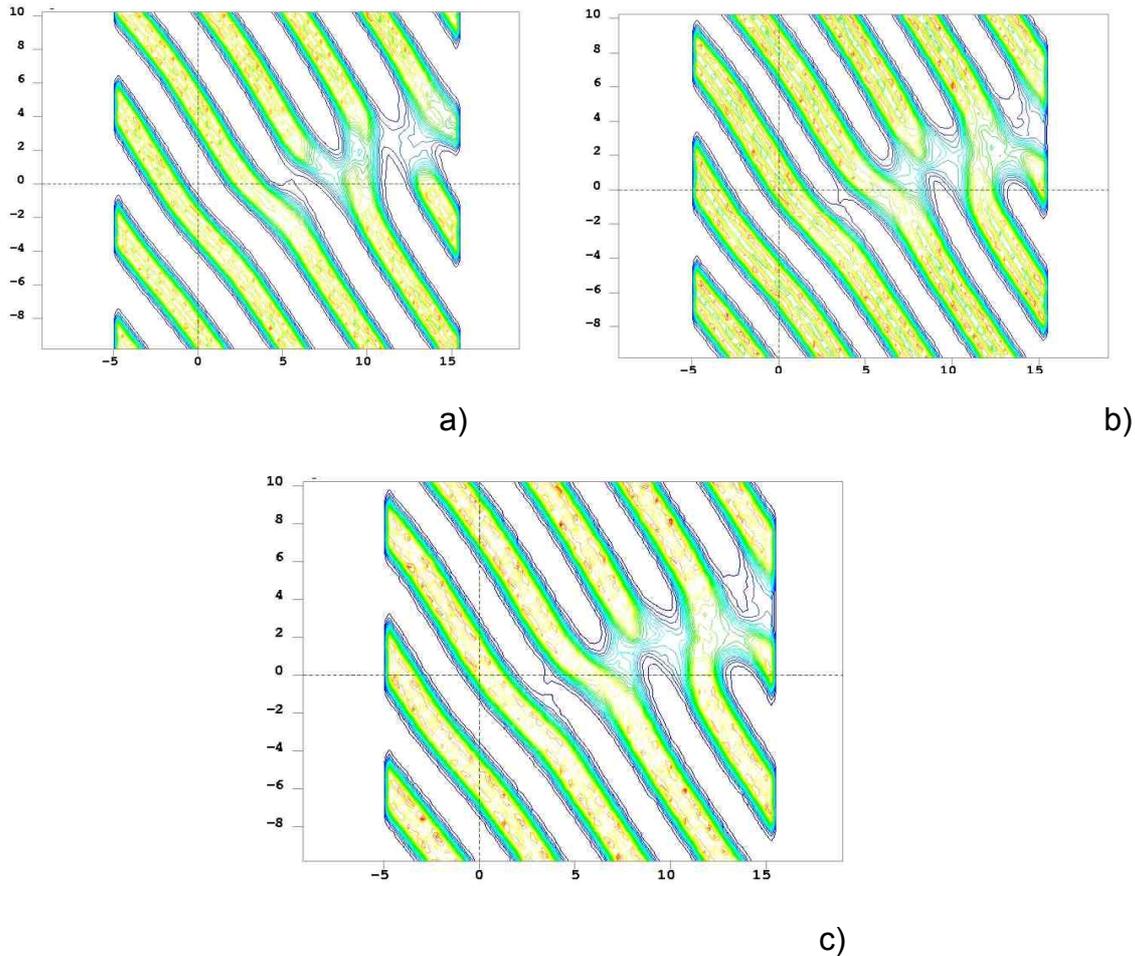


**Abbildung 32:** a) „Stäbchen-Darstellung“ der lamellaren Phase; b) Isodichtedarstellung von hydrophoben (C) Partikeln bei  $\rho_c=2,0$

Es hat sich eine perforierte lamellare Phase gebildet. Bei einer DDAO-Konzentration von  $x_{\text{DDAO}}=0,75$  befindet sich das System in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs von der lamellaren zur kubischen Phase (s. Abbildung 21) Daher lassen sich in diesem Bereich die Perforationen in den Schichten nachweisen. Die Lamellen weisen wie in Abbildung 32 b) gut sichtbar ist, große lokale Durchbrüche auf, die sich im weiteren Simulationsverlauf wieder schließen.

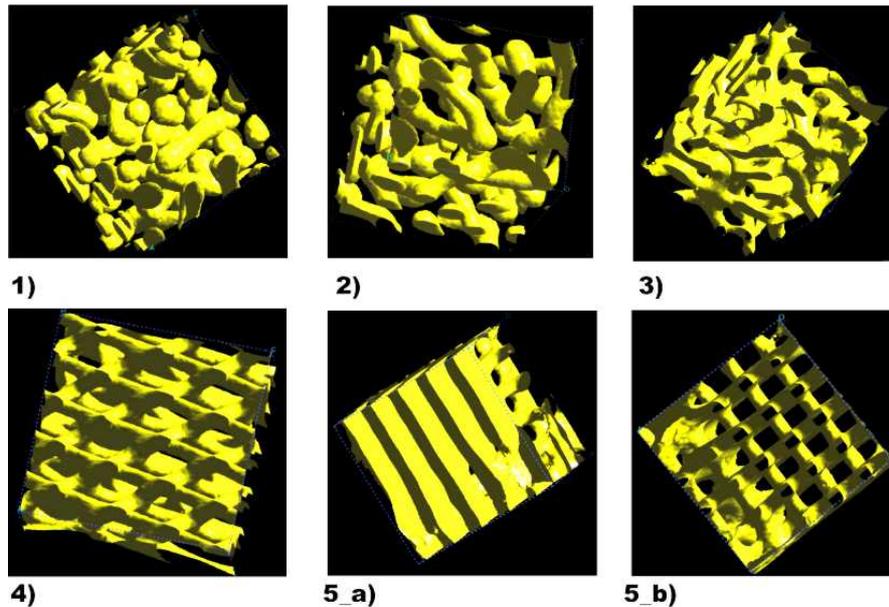
In Abbildung 33 sind die Isodichteprofile im Querschnitt durch die Simulationsbox für hydrophobe- (a), hydrophile- (b) und Wasser-Partikel (c) dargestellt. Die Querschnitte wurden bei den Koordinaten  $x=0,49$ ;  $y=0,82$  und  $z=0,49$  in Richtung des Vektors  $(0;0,64;0,73)$  durchgeführt. Die Partikeldichten sind farbkodiert. Die konzentriertesten Bereiche sind blau- und die konzentrationsarmen orange gekennzeichnet. Auf allen drei Querschnitten sind die Unterbrechungen in den Lamellen gut identifizierbar. Die Dicke der entsprechenden Schicht ließ sich anhand des Wasserdichteprofiles über die x, y, und z-Richtung der Simulationsbox bestimmen. Da das Molekülmodell keine internen Konformationsmöglichkeiten besitzt, liegt die Schichtdicke bei der doppelten Moleküllänge.

### 3. Ergebnisse



**Abbildung 33: Isodichteprofile der hydrophoben- (a), hydrophilen-(b) und Wasser-Partikel (c). Die Partikeldichten sind farbkodiert: blau sind konzentrationsarme und braun sind Bereiche mit hoher Konzentration abgebildet**

Es wurden weitere Simulationen in den Phasengrenzbereichen vorgenommen. Alle Berechnungen erfolgten bei gleicher Temperatur  $T=303,15\text{ K}$  und gleicher Zeitspanne von  $9,34\text{ ns}$  ( $50.000$  Zeitschritte), aber unterschiedlichen Tensidkonzentrationen. Die berechneten Tensidkonzentrationen sind in Abbildung 21 mit blauen Punkten gekennzeichnet: 1)  $x_{DDAO}=0,30$ , 2)  $x_{DDAO}=0,35$ , 3)  $x_{DDAO}=0,60$ , 4)  $x_{DDAO}=0,65$ , 5)  $x_{DDAO}=0,70$ . Die resultierenden Strukturen sind in Abbildung 34 dargestellt.

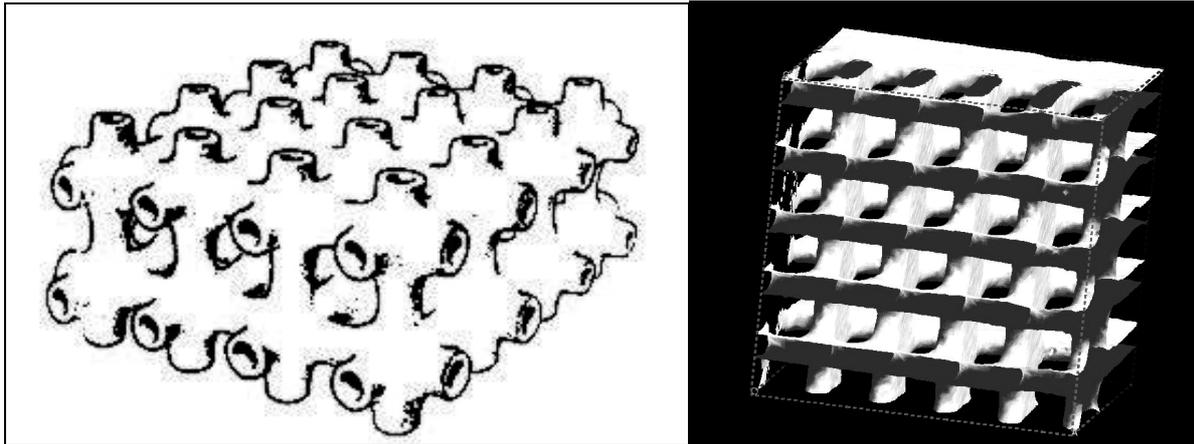


**Abbildung 34:** Darstellung der berechneten Phasen in Phasengrenzbereichen bei  $T=303,15\text{K}$  und einer Tensidkonzentration von: 1)  $x_{DDAO}=0,30$ ; 2)  $x_{DDAO}=0,35$ ; 3)  $x_{DDAO}=0,60$ ; 4)  $x_{DDAO}=0,65$ ; 5\_a) und 5\_b)  $x_{DDAO}=0,70$

Wie die Bilder zeigen, wird selbst eine Änderung der Tensidkonzentration von 5% in dem Grenzbereich zwischen zwei Phasen in den Resultaten der DPD-Berechnungen wiedergegeben.

In Abbildung 34.1 sieht man kugel- und stäbchenförmigen Mizellen. Die Bilder 34.2 und 34.3 zeigen deutlich eine gyroide Phase, die sich im weiteren Verlauf der Simulation zu einer hexagonalen Phase ordnet. Das Bild 34.4 stellt eine bikontinuierlich-kubische [34] Phase dar. Struktur 34.5 wird aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln dargestellt (34.5\_a und 34.5\_b). In Bild 34.5\_a erkennt man eine lamellare Anordnung und Bild 34.5\_b zeigt eine kubische Anordnung auf der gegenüberliegenden Seite der Simulationsbox. Es lässt sich also ein Phasenkoexistenzbereich feststellen.

Die Berechnungen bei Tensidkonzentrationen von  $x_{DDAO}=0,65$  und  $x_{DDAO}=0,70$  ergaben die Bildung einer bikontinuierlich-kubischen Phase. Diese Struktur zeigt schematisch Abbildung 35 a) [86].



**Abbildung 35: a) Schematische Darstellung einer bikontinuierlich-kubischen Phase [86], b) durch die DPD-Berechnungen ermittelte kubische Phase bei  $x=0,70$**

Diese Phase stellt ein dreidimensionales Netzwerk mit einer kubischen Symmetrie dar. Die bikontinuierliche Grenzfläche teilt die Wasserphase in zwei diskrete und nichtverbundene Regionen auf. Die Grenzfläche ist gekrümmt und in jedem Punkt ist die Krümmung positiv sowie negativ (Sattelpunkt). So ist die Netto-Krümmung in jedem Punkt gleich null. Die in Abbildung 35 a) dargestellte Struktur zeigt die einfachste Struktur aus einer großen Anzahl von „periodisch minimalen Strukturen“. Sie ist mathematisch beschrieben und existiert nicht nur in Tensidphasen, sondern auch in polymeren Systemen und Mikroemulsionen [89]. Die mathematische Beschreibung und Computersimulation dieser Phase können als Verbindung zwischen der theoretischen Behandlung und der Analyse von elektronenmikroskopischen Aufnahmen [90] dienen. Die Relevanz zu biologischen Prozessen, bei denen kubische Mesophasen beteiligt sind, und deren potenzielle Bedeutung für pharmazeutische Präparate, stellt einen weiteren Grund des großen Interesses an bikontinuierlich-kubischen Phasen dar.

Es wurden mehrere DPD-Berechnungen bei unterschiedlichen Simulationsbedingungen mit dem dimeren Tensidmodell durchgeführt. Wie die Analysen der Simulationsergebnisse zeigten, wurden alle im experimentell ermittelten Phasendiagramm dargestellten Phasen trotz des einfachen Modells des Tensides richtig berechnet. Zudem wurden wichtige strukturelle Details einzelner Phasen ermittelt, die durch experimentelle Methoden nicht zugänglich sind (z.B. der Aufbau der bikontinuierlich-kubischen Phase).

## 3.2 Berechnungen mit dem Mehrteilchen DPD-Modell

### 3.2.1 Simulationsbedingungen

Für die im weiterem beschriebenen Simulationen wurde ein Mehrteilchen-DPD-Modell für Tensid/Wasser sowie Tensid/Wasser/Öl Systeme verwendet. Im 1. Kapitel wurden bereits die unterschiedlichen Möglichkeiten bei der Aufteilung eines Systems für DPD-Berechnungen angesprochen. Um verschiedene Systeme mit dem gleichen Parametersatz simulieren zu können, wird folgende Teilung vorgenommen: die Tensidmoleküle (Aminoxide mit unterschiedlich langen Alkylketten) werden aus zwei Typen von DPD-Partikeln zusammengesetzt: *N*-hydrophil und *C*-hydrophob. Wasser wird durch ein separates *W*-Partikel beschrieben. Die Kohlenwasserstoffmoleküle werden ebenfalls aus den hydrophoben *C*-DPD-Partikeln gebildet. Die unterschiedlich langen Alkylketten der Aminoxide (C<sub>14</sub>DAO, C<sub>12</sub>DAO, C<sub>9</sub>DAO) werden wie die Kohlenwasserstoffmoleküle aufgebaut (s. Abbildung 36).

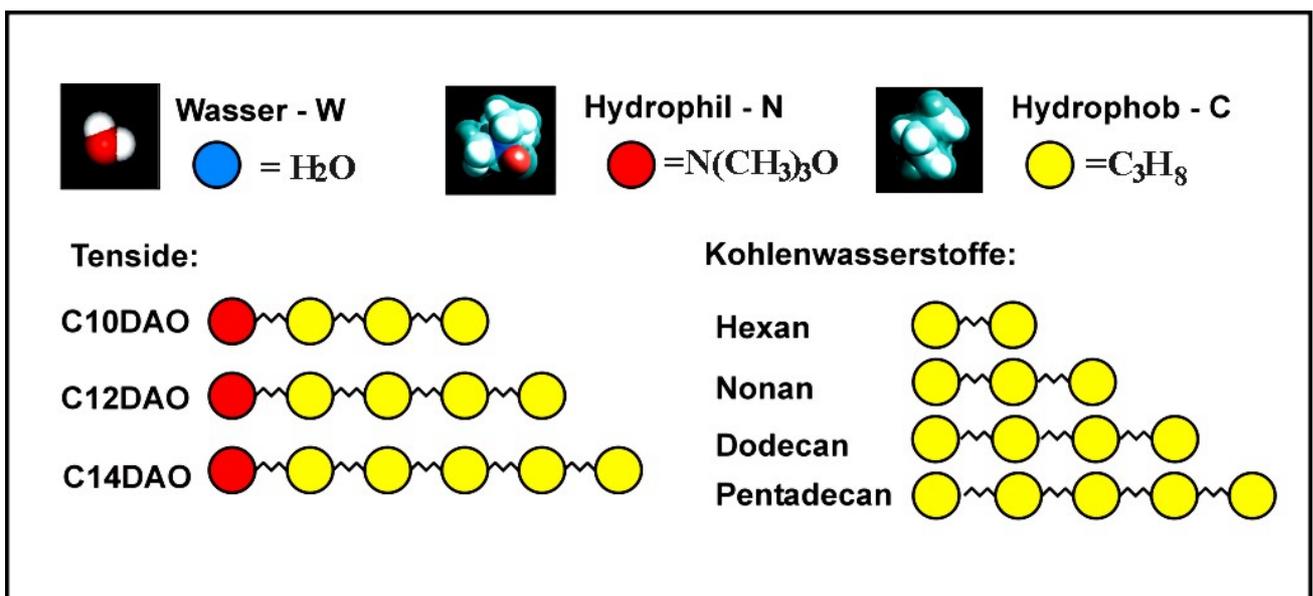


Abbildung 36: Schematischer Aufbau der Tenside sowie der Kohlenwasserstoffmoleküle durch unterschiedliche DPD-Partikel

### 3. Ergebnisse

In Abbildung 36 ist der schematische Aufbau von C<sub>14</sub>DAO-, C<sub>12</sub>DAO-, C<sub>9</sub>DAO-Tensidmolekülen sowie von Hexan, Nonan, Dodekan und Pentadekan im Mehrteilchen-Modell dargestellt.

Für die Simulationen wurde eine Box mit 10.000 DPD-Partikel konstruiert und unter periodischen Randbedingungen berechnet. Die Kantenlängen der Simulationsbox betragen bei den Berechnungen 20d x 10d x 10d ( $d=r_C$ ). Die Öl- und Tensidkonzentration wurde als Volumenbruch vorgegeben (siehe Gleichung 41).

$$x_{oil} = \frac{N_c^o}{N_c^o + N_c^s + N_N^s + N_w}; \quad x_{surf} = \frac{N_C^s + N_N^s}{N_C^s + N_N^s + N_C^o + N_w} \quad (41)$$

$N_C^o, N_C^s, N_N^s, N_w$  sind die Anzahl der Öl-, Tensid- und Wasser-Partikel vom Typ C, N und W. Die Umrechnung von DPD-Konzentrationen in physikalische Einheiten wird im Anhang 7.2 dargestellt. Die DPD-Partikel werden zufällig verteilt in der Simulationsbox platziert. Die numerische Dichte  $\rho$  ( $\rho=N/V$ , Anzahl der DPD-Partikel pro Volumeneinheit) sowie die totale Partikelanzahl wurde bei allen Berechnungen konstant gehalten. Nachdem das System den Gleichgewichtszustand erreicht hatte, wurden die Komponenten des Drucktensors und die Dichteprofile berechnet. Die Grenzflächenspannungen sind durch Integration der Differenz zwischen den Normal- und Tangentialkomponenten des Drucktensors entlang der Grenzfläche [91] bestimmt worden.

$$\gamma = \int \left[ p_{zz}(z) - \frac{1}{2}(p_{xx}(z) + p_{yy}(z)) \right] dz \quad (42)$$

Für die im folgenden beschriebenen Berechnungen wurde die Gesamtpartikeldichte  $\rho$  auf 5 und die Reibungskonstante  $\gamma_{DPD}$  gemäß [23] auf 4,5 gesetzt. Die Zeitschrittgröße betrug, aufgrund der im Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Ansätze, für alle Berechnungen 0,05 DPD-Zeiteinheiten. Die Wechselwirkungsparameter zwischen den C-, N- und W-DPD-Partikel wurden nach der in Kapitel 3.1.1.1 beschriebenen Methode berechnet und werden in Tabelle 5 aufgelistet:

Partikel	W	C	N
W	54	72	0
C	72	54	81
N	0	81	54

**Tabelle 5: Die Matrix der Wechselwirkungsparameter. Die Wechselwirkungen sind in  $k_B T$ -Einheiten angegeben.**

Die Federkonstante  $K_S$  wurde nach Groot [77] auf 4 gesetzt.

Für das Mehrteilchen-Modell betragen die Umrechnungsgrößen in physikalische Einheiten:

$$r_c = 0,7714nm$$

$$m = 96,90 \cdot 10^{-27} kg$$

$$\Delta t = 0,1856 \cdot 10^{-12} s$$

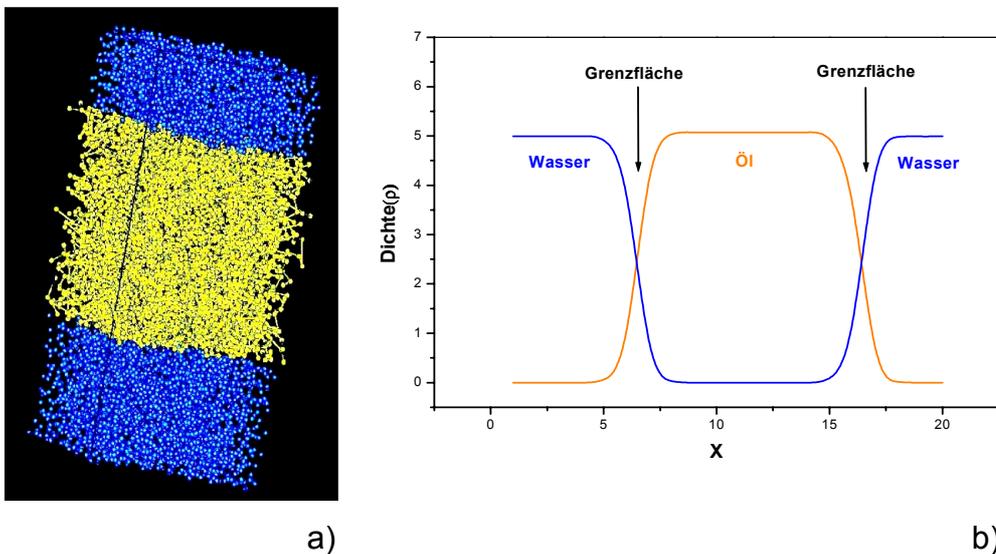
Die Umrechnung von DPD-Einheiten in physikalische Einheiten wird im Anhang 7.2 beschrieben.

#### **3.2.1 DPD-Simulationen von verschiedenen Wasser/Kohlenwasserstoff-Systemen**

Im ersten Schritt wurde das vorgeschlagene DPD-Teilungsmodell anhand von experimentell gemessenen Daten getestet. Zu diesem Zweck sind die Wasser/Kohlenwasserstoff-Systeme gut geeignet, da sie mit dem Mehrteilchen-Modell gut zu modellieren sind. Zudem sind die experimentell gemessenen Werte für die Grenzflächenspannungen dieser Systeme aus der Literatur bekannt. Dies ermöglicht den direkten Vergleich von Simulationsergebnissen mit experimentellen Daten [92].

### 3. Ergebnisse

Es wurden jeweils 5.000 Wasser-Partikel (W) und 5.000 Öl-Partikel (C) in der Simulationsbox platziert. 50.000 Zeitschritte dienten zur Erreichung des Gleichgewichtes, weitere 10.000 Schritte wurden für die Datensammlung berechnet. Abbildung 37 a) zeigt die aus 1.250 Ölmolekülen und 15.000 Wassermolekülen bestehende Simulationsbox. Das Wasser (blau) und das Öl (gelb) haben sich in zwei Phasen aufgetrennt. Zwischen den Wasser- und Öl-Phasen haben sich gut definierte Grenzflächen gebildet. In Abbildung 37 b) sind die Dichteprofile des Wassers und des Öls als Funktion der Distanz (X) von der Grenzfläche dargestellt.



**Abbildung 37:** a)DPD–Simulationsbox mit Wasser (blau) und Dodekan (gelb) nach 60.000 Simulationsschritten; b) Das Dichteprofil des Wassers (blau) und des Öls (orange) entlang der X-Achse der Simulationsbox

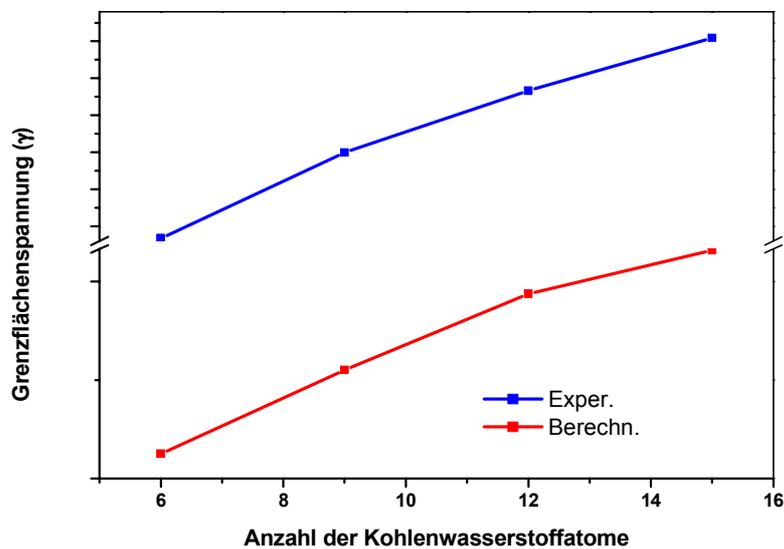
Es wurden Berechnungen für weitere Öl/Wasser Systeme (C2/W, C3/W und C5/W) durchgeführt und die Grenzflächenspannungen nach Gleichung 42 ermittelt. Die erhaltenen Grenzflächenspannungen ( $\gamma_{DPD}$ ) der Öl/Wasser-Systeme sowie die experimentell gemessenen Werte ( $\gamma_{Exp}$ ) sind in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (N) in den Ölmolekülen in Tabelle 6 aufgelistet.

### 3. Ergebnisse

$N$	$\gamma_{Exp}$ [mN m <sup>-1</sup> ]	$\gamma_{DPD}$ [DPD-Einheiten]
6	50,836	7,650
9	51,996	7,820
12	52,832	7,974
15	53,543	8,064

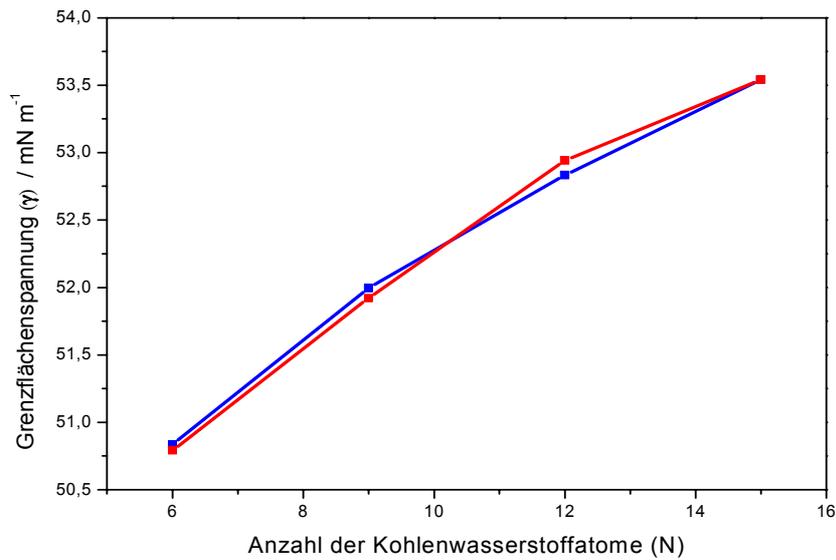
**Tabelle 6:** Experimentell ermittelte ( $\gamma_{Exp}$ ) und berechnete ( $\gamma_{DPD}$ ) Grenzflächenspannungen für Hexan-, Nonan-, Dodekan- und Pentadekan/Wasser-Systeme.  $N$  ist die Anzahl der Kohlenstoffatome

Die experimentellen Werte der Grenzflächenspannungen für Hexan/Wasser, Nonan/Wasser, Dodekan/Wasser- und Pentadekan/Wasser-Systeme sind aus der Arbeit von Demond et al [92] entnommen worden. In Abbildung 38 a) sind die Grenzflächenspannungen graphisch dargestellt.



a)

### 3. Ergebnisse



b)

**Abbildung 38: Experimentell ermittelte (blau) und berechnete (rot) Grenzflächenspannungen für verschiedene Öl/Wasser-Systeme in Abhängigkeit von der Länge der Kohlenwasserstoffkette (a) nicht umgerechnet, (b) umgerechnet**

In Abbildung 38 a) wird der Verlauf der experimentellen Grenzflächenspannungen mit dem aus den Simulationen gewonnenen (in DPD-Einheiten) verglichen. Es zeigt sich, dass der Verlauf sehr gut wiedergegeben wird. Wie in Abschnitt 3.1.1.2 beschrieben, werden die DPD-Berechnungen mit dimensionslosen Größen durchgeführt. Um die Ergebnisse in physikalischen Größen wiederzugeben, wird ein Umrechnungsfaktor benötigt. Eine Möglichkeit besteht darin, diesen Faktor anhand von Längen- und Zeiteinheiten zu berechnen. Dies ist exemplarisch in Anhang 7.3 aufgeführt. Ein anderer Weg ist, diesen Faktor aus experimentellen Daten zu ermitteln. Für die Umrechnung der dimensionslosen Grenzflächenspannung beträgt der Faktor  $Q=6,630 \text{ mN m}^{-1}$ . Der Vorteil besteht darin, dass die aus den DPD-Berechnungen resultierenden Ergebnisse direkt an reale Systeme gekoppelt werden können. In Abbildung 38 b) werden die experimentell ermittelten und berechneten Grenzflächenspannungen für verschiedene Kohlenwasserstoff/Wasser-Systeme gegenübergestellt.

Ein Vergleich beider Kurven zeigt, dass das Modell und die ausgewählten Wechselwirkungsparameter, eine gute Beschreibung von makroskopischen

Eigenschaften wie z.B. der Grenzflächenspannung bei den Öl/Wasser Systemen ermöglichen. Sie können daher für weitere Berechnungen ternärer Tensid/Öl/Wasser Systeme angewendet werden.

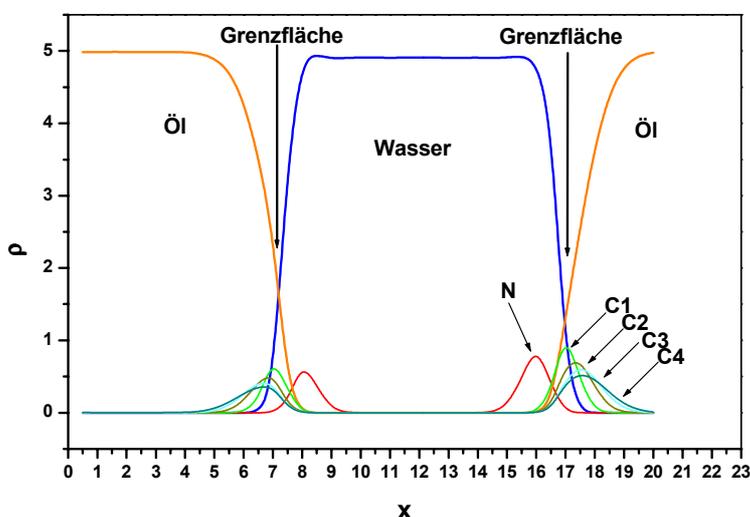
#### **3.2.4 Berechnungen zum Tensidverhalten an Wasser/Öl-Grenzflächen**

Wenn zu zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen (z. B. Dodekan und Wasser) eine grenzflächenaktive und in beiden Phasen unlösliche oder nur teilweise lösliche Substanz (Tensid) zugegeben wird, adsorbiert diese Substanz an der Grenzfläche. Sie wird sich so orientieren, dass sich der hydrophilen Teil des Moleküls bevorzugt in der Wasser und der hydrophobe Teil in der Ölphase befinden. Die Grenzflächenspannung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen wird dadurch reduziert. Ähnlich zu monomolekularen Filmen an der Luft/Flüssigkeit-Oberfläche bilden die Tensidmoleküle an der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche Monoschichten mit unterschiedlich dichten Packungen aus, von relativ lose gepackten (gasanaloger und flüssiger Filmzustand) bis zur dicht gepackten Anordnung (kondensiertfester Filmzustand). Um die Reproduzierbarkeit des Verhaltens der Tenside an der Wasser/Öl-Grenzfläche mit der Dissipativen Partikel Dynamik zu überprüfen, wurden mit Hilfe des Mehrteilchen-DPD-Modells mehrere DPD-Berechnungen von Tensid/Wasser/Öl-Systemen bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen durchgeführt.

Die Gesamtanzahl der DPD-Partikel wurde in allen Simulationen konstant gehalten. Die Menge der DPD-Partikel setzte sich aus 5.000 Wasser- (*W*) und 5.000 Öl-Partikeln (*C*) zusammen. Bei Zugabe der Tensidmoleküle wurden die Wasser-Partikel durch die Tensid-Partikel ersetzt. Die Ölmoleküle (Dodekan) und die Tensidmoleküle (DDAO) wurden nach dem in Abbildung 30 abgebildeten Schema modelliert. Die Simulationstemperatur betrug  $T=1k_B T$ . In Abbildung 39 wird ein Dichteprofil des Dodekan/Wasser/DDAO-Systems aus der DPD-Simulation mit 160 DDAO-Molekülen gezeigt. Wie der Grafik zu entnehmen ist, adsorbieren die Tensidmoleküle

### 3. Ergebnisse

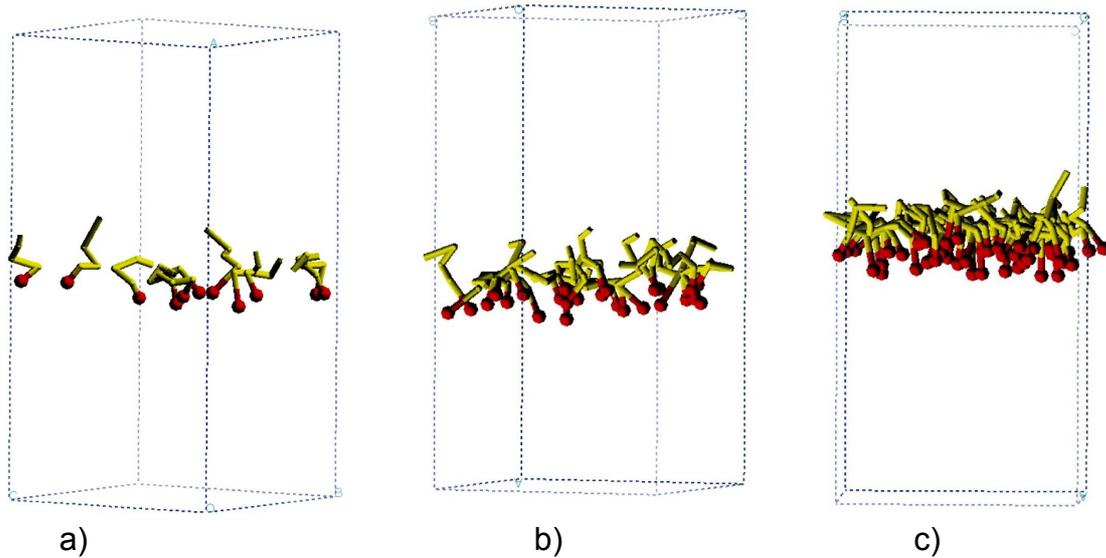
als Monoschicht an der Grenzfläche zwischen der Wasser- und Öl-Phase. Alle hydrophoben Tensid-Partikel (C) haben eine endliche Wahrscheinlichkeit mit der Wasserphase in Kontakt zu treten. Abbildung 39 ist deutlich zu entnehmen, dass das erste, mit dem hydrophilen Tensidpartikel verbundene hydrophobe Segment C1, sowie das zweite Segment C2 eine schmale Dichteverteilung aufweisen. Die anderen zwei hydrophoben Tensidsegmente (C3 und C4) haben eine breitere Dichteverteilung. Diese beobachtete Dichteverteilung von Alkylkettensegmenten in Tensidmonoschichten an der Grenzfläche stimmt mit den *mean-field* Berechnungen von Szleifer *et al* [93] überein.



**Abbildung 39:** Dichteprofile im Querschnitt durch die Simulationsbox (senkrecht zur Y-Achse) des berechneten DDAO/Wasser/Dodekan-Systems. Die Gesamtzahl der Tensidmoleküle beträgt 160. Das Dichteprofil der Wasser-Partikel ist mit blauen- und der Öl-Partikel mit der orangenen Linie dargestellt. Hydrophile (N) Partikel sind rot und hydrophobe: C1 - hellgrün, C2 – dunkel gelb, C3 – hellblau, und C4 – dunkelgrün gezeichnet

In Abbildung 40 sind die berechneten Dodekan/Wasser/DDAO-Systeme, die 11, 20 und 50 Tensidmoleküle pro Grenzfläche enthalten, dargestellt. Die Öl- und Wasser-Partikel sind in der Abbildung nicht dargestellt. In Übereinstimmung mit den theoretischen Beschreibungen nach Rosen [94] zeigen die Simulationsergebnisse, dass die Tensidmoleküle sich bevorzugt auf der Grenzfläche zwischen zwei Phasen aufhalten und mit zunehmender Konzentration an Tensid dichter gepackte Schichten bilden.

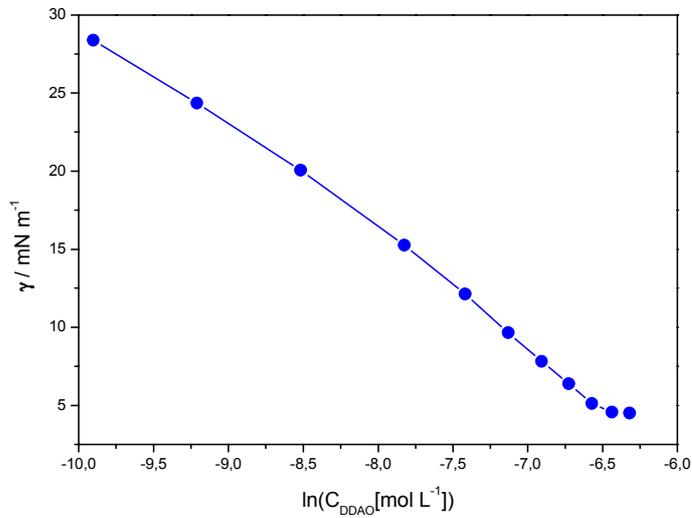
### 3. Ergebnisse



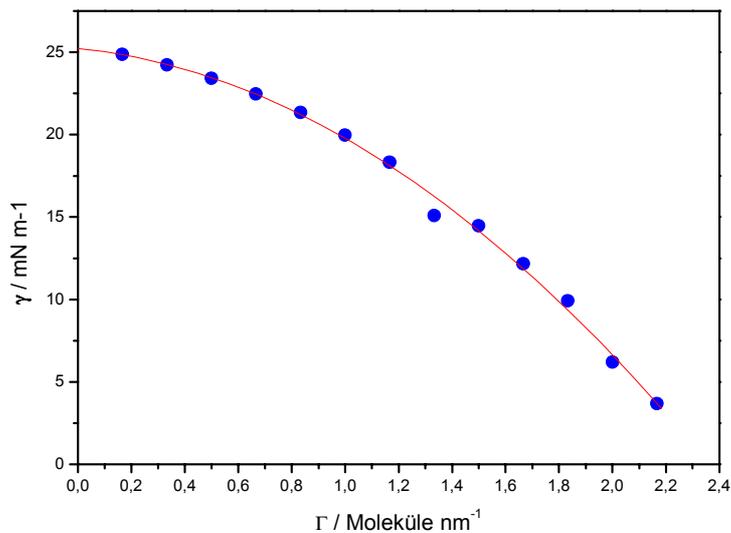
**Abbildung 40: Tensidmoleküle an der Wasser/Öl-Grenzfläche (Wasser- und Öl-Partikel sind nicht gezeichnet). Die hydrophilen Kopfgruppen sind durch die roten Kugeln und der hydrophobe Teil des Tensides durch die gelbe zylindrische Linie dargestellt: a) 11; b) 25 und c) 50 Tensidmoleküle**

Bei der Berechnung der Grenzflächenspannungen  $\gamma$  unterhalb der *cmc* konnte eine deutliche Abnahme der Werte zwischen der Öl- und Wasser-Phase bei Erhöhung der Tensidkonzentration beobachtet werden. Die Ergebnisse für die Berechnung der Grenzflächenspannungen als Funktion der Anzahl der Tensidmoleküle sind in Abbildung 41 dargestellt. Die experimentell gemessenen Daten für dieses System sind in Abbildung 41 a) wiedergegeben. Informationen und weitere Details zu diesen experimentellen Messungen sind im Anhang 7.4 beschrieben. Die berechneten Grenzflächenspannungen für ein Hexan/Wasser/DDAO-System sind in Abbildung 41 b) graphisch dargestellt. Die Anzahl von Tensidmoleküle pro Grenzfläche wurde nach  $N/A_{\text{DPD}} = \Gamma$  berechnet.  $N$  ist die Anzahl der Tensidmoleküle pro Grenzfläche in der Simulationsbox,  $A_{\text{DPD}}$  die Grenzfläche und  $\Gamma$  die Grenzflächenkonzentration des Tensides. Der Abfall der Grenzflächenspannungswerte bei Erhöhung der Tensidkonzentration wird in der berechneten Kurve gut wiedergegeben. Für die Umrechnung der Grenzflächenspannungen von DPD-Einheiten in physikalische Einheiten wurde der im Abschnitt 3.2.1 ermittelte Umrechnungsfaktor  $Q=6,630 \text{ mN m}^{-1}$  angewendet. Anzumerken ist, dass sich bei den Berechnungen jeweils zwei Grenzflächen in der Simulationsbox gebildet haben. Dies ist auf die Abwesenheit der Gravitationskraft zurückzuführen. Die in Abbildung 41 b) dargestellten Werte beziehen sich auf eine Grenzfläche.

### 3. Ergebnisse



a)



b)

**Abbildung 41:** a) Experimentell gemessene Grenzflächenspannungen ( $\gamma_{\text{Exp}}$ ) des DDAO/Wasser-Hexan-Systems in Abhängigkeit der Tensidkonzentration ( $\ln C_{\text{DDAO}}$ ); b) Berechnete Grenzflächenspannungen für das DDAO/Wasser/Hexan-System ( $\gamma_{\text{PD}}$ ) als Funktion der Grenzflächenkonzentration ( $\Gamma$ ) des Tensides (blaue Punkte). Rot ist die polynomiale Anpassungskurve

Aus den experimentell ermittelten Daten der Grenzflächenspannungen des DDAO/Wasser/Hexan-Systems wurde nach den Gleichungen 43 und 44 eine mittlere

### 3. Ergebnisse

---

Fläche pro DDAO-Molekül in der Adsorptionsschicht berechnet. Gleichung 43 stellt die Gibbs-Isotherme dar, die thermodynamisch die Adsorption an geladenen oder nichtgeladenen Grenzflächen beschreibt.

$$\Gamma_{tens} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln C_{tens}} \right) \quad (43)$$

$\Gamma_{tens}$  ist die Grenzflächenüberschusskonzentration des Tensides,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $\gamma$  die Grenzflächenspannung und  $C_{tens}$  die Konzentration des Tensides. Aus dem Anstieg der  $\gamma/\ln C_{tens}$ -Kurve wurde eine Korrelation zur maximalen Grenzflächenüberschusskonzentration  $\Gamma_m$  hergestellt. Entsprechend Gleichung 44 [94] wurde die mittlere Fläche  $A_{tens}$  pro DDAO-Molekül berechnet.

$$A_{tens} = \frac{10^{23}}{N_A \Gamma_m} \quad (44)$$

$N_A$  ist die Avogadro-Konstante. Der berechnete Wert betrug  $0,58 \text{ nm}^2$  pro Tensidmolekül. Durch Extrapolieren der polynominal angepassten berechneten Grenzflächenspannungskurve auf den Nullpunkt der Y-Achse wurde die mittlere Fläche eines DDAO-Moleküls ermittelt. Dieser Wert betrug nach den DPD-Berechnungen  $0,46 \text{ nm}^2$  pro Tensidmolekül. Der aus Rosen [94] entnommene, experimentelle Wert an der Wasser/Luft-Grenzfläche ergibt  $0,47 \text{ nm}^2$  pro Tensidmolekül. Für die Abweichung der Ergebnisse aus Gleichung 44 und der extrapolierten Werte gibt es zwei Gründe. Das DPD-Modell, wie es in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurde, verzichtet auf atomistische Details bei der Beschreibung des Systems. Aufgrund dieser starken Vereinfachungen ist es nicht möglich genauere Ergebnisse für physikalische Werte zu erzielen. Ein weiterer Grund könnten Verunreinigungen der gemessenen Systeme sein (s. Anhang 7.4). Bei den DPD-Berechnungen wurden keine Verunreinigungen berücksichtigt.

Die in Abbildung 41 b) dargestellten berechneten Grenzflächenspannungen für die DDAO/Wasser/Hexan-Systeme wurden mit nach der *self-consistent-field* (SCF)

### 3. Ergebnisse

---

Theorie erhaltenen Werte verglichen [103]. Nach SCF kann die Grenzflächenspannung zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten bei Zugabe an Tensid durch die Gleichung

$$\gamma_{SCF} = \gamma_0 - \frac{3k_B T N}{5\sigma^{5/3}} \left( \frac{\pi v_0 \omega}{2l} \right)^{2/3} \quad (45)$$

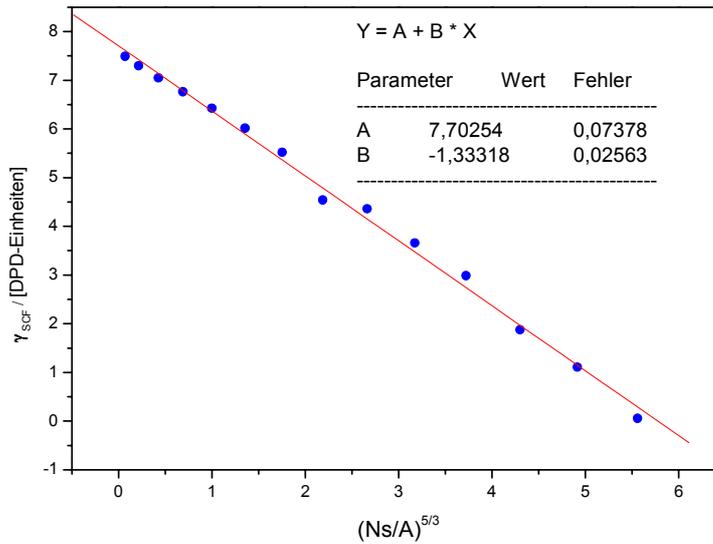
beschrieben werden.  $\gamma_{SCF}$  ist die totale Grenzflächenspannung,  $\gamma_0$  die Grenzflächenspannung zwischen den reinen Flüssigkeiten ohne Tensid,  $\sigma=A/M$  bezeichnet den Flächenbedarf pro Tensidmolekül ( $A$  die Adsorptionsfläche und  $M$  die Anzahl der Tensidmoleküle pro Fläche),  $N$  die Anzahl der hydrophoben Segmente in der Alkylkette,  $v_0$  das Volumen eines einzelnen Segments (in DPD:  $v_0=1/\rho$ ),  $\omega$  der Virialkoeffizient (für DPD nach [20]:  $\omega \approx (\pi a_{ij})/30 \approx 0,01a_{ij}$ ) und  $l$  die Bindungslänge zwischen zwei Segmenten. In DPD-Einheiten formuliert nimmt Gleichung 45 folgende Form an:

$$\gamma_{SCF} = \gamma_0 - N \left( \frac{\sqrt{3}\pi^2 a_{ij}}{400\sqrt{10}\rho} \right)^{2/3} \left( \frac{2}{\sigma} \right)^{5/3} \quad (46)$$

Die durch DPD berechneten Grenzflächenspannungen (s. Abbildung 41 b) für das DDAO/Wasser/Hexan-System wurden gegen  $(2/\sigma)^{5/3}$  aufgetragen und an eine lineare Kurve angepasst.

Ein Vergleich der Kurve mit den Werten aus Gleichung 46 zeigt, dass die Grenzflächenspannungen nach SCF sehr gut mit den DPD-Berechnungen übereinstimmen. Die Grenzflächenspannung zwischen Hexan und Wasser ohne Zugabe an Tensid  $\gamma_0$  betrug nach Berechnungen mit dem DPD-Modell 7,65 DPD-Einheiten. Nach SCF beträgt der Wert 7,70 DPD-Einheiten.

### 3. Ergebnisse



**Abbildung 42:** Die aus DPD-Berechnungen (s. Abbildung 41 b) ermittelten Grenzflächenspannungen des DDAO/Wasser/Hexan-Systems in Abhängigkeit von der Anzahl Tensidmoleküle pro Grenzfläche ( $A$ ) in der SCF-Skalierung (blaue Punkte) sowie die lineare Anpassung (rote Linie)

Die Steigung der Kurve in Abbildung 42 entspricht dem Koeffizienten  $(2/\sigma)^{5/3}$  in Gleichung 46 und beträgt nach SCF 1,116 und nach DPD Berechnungen 1,333. Somit zeigten beide Modelle (DPD und SCF) eine gute Übereinstimmung bei Grenzflächenspannungen zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten in Anwesenheit von amphiphilen Verbindungen.

### 3.2.5 Auswirkung der Alkylkettenlänge von Tensiden auf die Grenzflächenspannung

Die Effizienz von Tensiden ist mit der Adsorption an der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration verbunden. In Abbildung 43 ist die Grenzflächenspannung gegen den natürlichen Logarithmus der Tensidkonzentration für unterschiedliche Kettenlängen aufgetragen. Mit steigender Alkylkettenlänge verringert sich die benötigte Konzentration an Tensid zur Reduzierung der Grenzflächenspannung. Die Verlängerung der Alkylkette um z.B. zwei Methylgruppen reduziert die *cmc* bei nichtionischen Tensiden um ein Zehntel [94]. Ein idealisiertes Beispiel für homologe Reihen ist in Abbildung 43 dargestellt.

Die Tensideffizienz steigt mit Erhöhung seines hydrophoben Charakters. Dieser Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit für ein Modell-Tensid untersucht. Als Modell-Tensid wurden Aminoxid-Tenside verwendet.

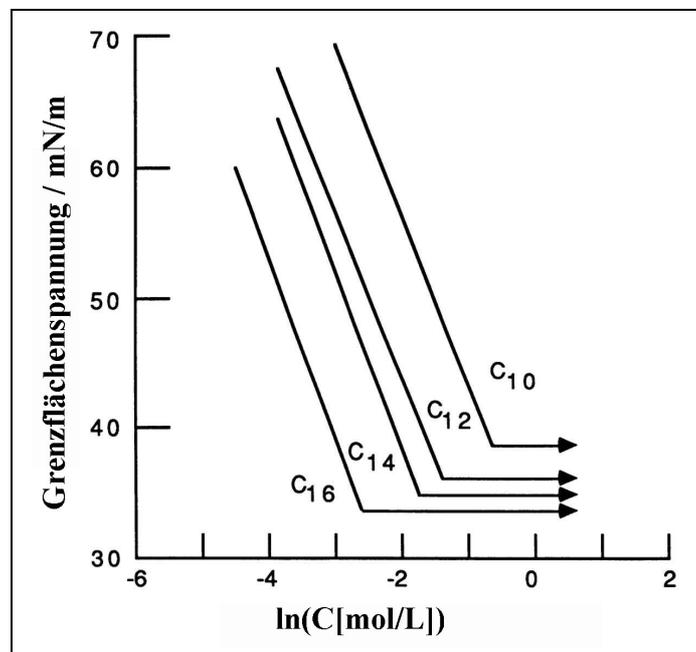
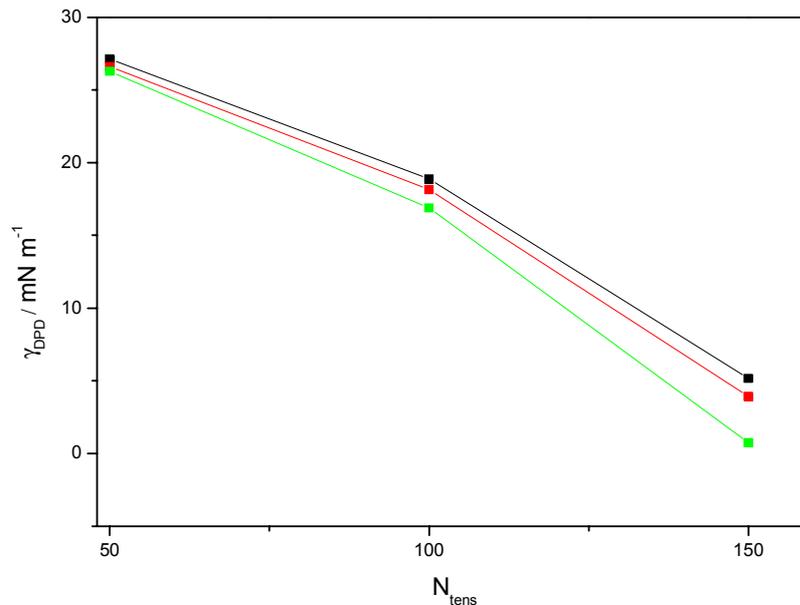


Abbildung 43: Schematische Darstellung des Effektes der Länge der hydrophoben Ketten auf die *cmc* und die Grenzflächenspannung

### 3. Ergebnisse

Die Aminoxide mit unterschiedlich langen Alkylketten wurden, wie in Abbildung 36 dargestellt, durch die Verbindung von einer unterschiedlichen Anzahl an hydrophoben C Partikeln modelliert. In Abbildung 44 sind die berechneten Werte der Grenzflächenspannungen für Tenside mit unterschiedlich langen Alkylketten in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration (Anzahl von Tensidmolekülen) dargestellt.



**Abbildung 44:** Nach Gleichung 36 berechnete Grenzflächenspannungen ( $\gamma_{\text{DPD}}$ ) in Abhängigkeit von der Anzahl der Tensidmoleküle ( $N$ ) mit unterschiedlichen Kettenlängen (C5 - grün, C4 - rot, C3 - schwarz)

Wie aus theoretischen Vorhersagen und experimentell gewonnenen Erkenntnissen hervorgeht [96], zeigen auch die DPD Simulationen, dass Tensidmoleküle mit längeren Alkylketten die Grenzflächenspannung stärker herabsetzen. Dies stimmt mit den Berechnungen von Szleifer *et al* [93] überein. Die Simulationen wurden nach der *mean-field* Theorie für den lateralen Druck in Abhängigkeit vom Kopfgruppenplatzbedarf für Tenside mit unterschiedlich langen Alkylketten durchgeführt.

#### 3.2.7 Simulation der Mizellbildung in der wässrigen Phase in Tensid/Wasser/Öl Systemen

In diesem Abschnitt werden die Simulationsergebnisse der Wasser/Öl/DDAO-Systeme beschrieben. Diese Berechnungen wurden durchgeführt um zu prüfen, ob das DPD-Modell die spontane Bildung von Mizellen in ternären Systemen vorhersagen kann. Der neue Aspekt bei diesen Berechnungen ist, dass die Grenzfläche und die Mizellen mit dem gleichen Modell beschrieben werden. Wie im Abschnitt 1 vorgestellt wurde, konzentrierten sich die vorherigen theoretischen Studien auf die Beschreibung von isolierten Mizellen oder Monoschichten [2-18]. Infolgedessen war es interessant, die Resultate der DPD-Simulationen mit den experimentellen Daten von realen, mizellaren Systemen in der Nähe der Grenzfläche zu vergleichen.

Die Simulationen wurden mit insgesamt 80.000 DPD-Partikel (2.240 DDAO- ( $C4N1$ ), 9.200 Dodekan- und 96.000 Wasser-Molekülen) durchgeführt. Die Größe der Simulationsbox betrug:  $40d \times 20d \times 20d$  ( $d=r_c$ ). Bei den DPD-Simulationen wurden die Partikel vor der Berechnung zufällig in der Simulationsbox verteilt. Ausgehend von solch einer zufälligen Partikel-Verteilung ist es schwierig und zeitaufwendig, eine definierte Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Phasen zu bilden. Daher wurde die Berechnung des Tensid/Wasser/Öl-Systems bei Tensidkonzentrationen oberhalb der  $cmc$  in zwei Schritte geteilt. Im ersten Schritt sollte eine gut definierte Grenzfläche zwischen Öl und Wasser gebildet werden. Zu diesem Zweck wurden die Tensid-Partikel in zwei Hälften aufgeteilt. Die erste Hälfte sollten sich wie „normale Tenside“ verhalten, und den C- und N-Partikel wurden entsprechenden Wechselwirkungspotentialen zugewiesen (s. Tabelle 5). Die andere Hälfte wurde als A- und B-Partikel gekennzeichnet (Tensidstruktur:  $A4B1$ ) und sollte vorerst in Wasser nicht aggregieren. Daher wurden den Partikeln A und B die Wechselwirkungspotentiale des Wasser-Partikels (W) zugewiesen. In Tabelle 7 ist die Wechselwirkungsparametermatrix für diese Simulation dargestellt. Die Eingabedatei für diese Berechnung ist in Anhang 7.3 detailliert beschrieben.

### 3. Ergebnisse

---

	A	B	W	C	N
A	53	53	53	71	0
B	53	53	53	71	0
W	53	53	53	71	0
C	71	71	71	53	78
N	0	0	0	78	53

---

**Tabelle 7: Die Wechselwirkungsparameter für Wasser/Öl/Tensid-Berechnungen unterhalb der *cmc*. Die eine Hälfte der Tensidmoleküle wird mit Wasser-Potentialen beschrieben**

Nach insgesamt 25.000 Zeitschritten hat sich eine gut definierte Grenzfläche zwischen der Öl- und der Wasser-Phase, sowie ein Emulsionströpfchen in der unteren Hälfte der Simulationsbox gebildet (siehe Abbildung 45 a). In Abbildung 45 sind die Tensidmoleküle mit rot (N) und weiß (C) dargestellt. Die Wasser-Phase mit den darin enthaltenen Tensid-Molekülen (A4B1) ist nicht dargestellt. Die Dodekan-Moleküle sind gelb abgebildet. Die DDAO-Moleküle lokalisieren sich sowohl an der planaren Grenzfläche als auch an dem Emulsionströpfchen zwischen Öl und Wasser. Die hydrophilen Tensid-Partikel sind der Wasser-Phase zugewandt und die hydrophoben der Öl-Phase.

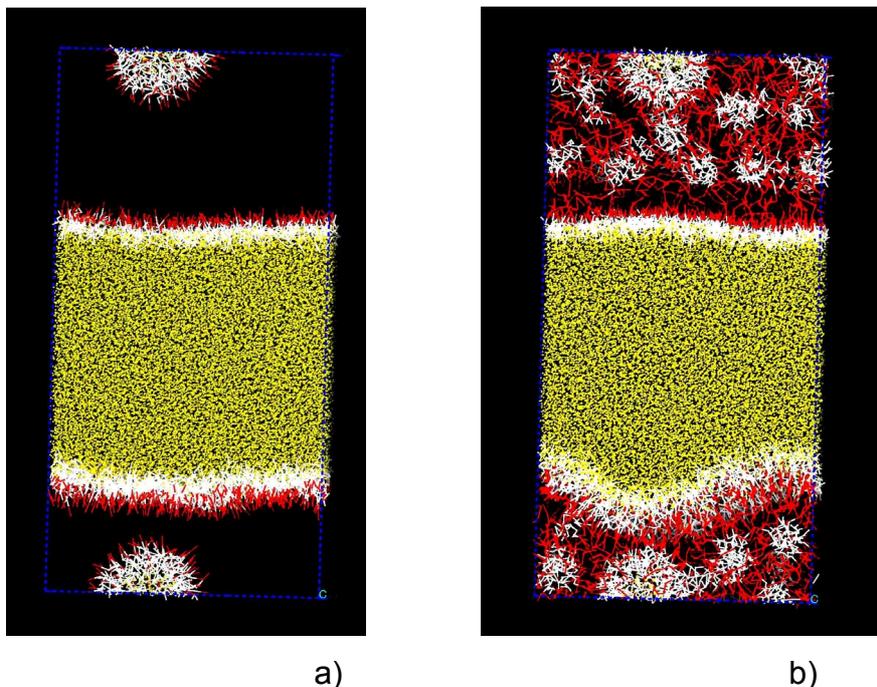
Im zweiten Schritt wurden den Tensiden in der Wasser-Phase die „richtige“ Tensid-Potentiale zugewiesen (siehe Tabelle 5). Die Input-Datei für diese Berechnung beschreibt Anhang 7.5. Die Berechnung wurde für weitere 25.000 Schritte fortgesetzt. In Tabelle 8 sind die Wechselwirkungsparameter für die zweite Berechnungsphase dargestellt:

### 3. Ergebnisse

	A	B	W	C	N
A	53	78	71	53	78
B	78	53	0	78	53
W	71	0	53	71	0
C	53	78	71	53	78
N	78	53	0	78	53

**Tabelle 8:** Die Wechselwirkungsparameter für Wasser/Öl/Tensid-Berechnungen oberhalb der *cmc*.

Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 45 b) dargestellt.

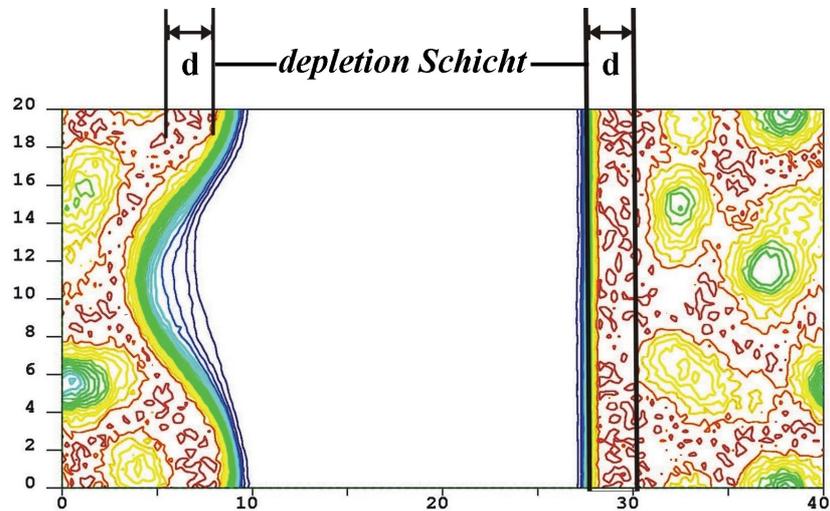


**Abbildung 45:** Ergebnisse der berechneten Tensid/Wasser/Öl-Systeme bei Tensidkonzentrationen a) unterhalb- und b) oberhalb der *cmc*. a) die Grenzfläche zwischen Öl (gelb) und Wasser (nicht dargestellt): Tensidmoleküle (rot-weiß) sind an der Grenzfläche als Monoschicht adsorbiert. b) Ausbildung von Mizellen in der Wasserphase bei weiterer Zugabe an Tensid (nach weiteren 25.000 Zeitschritten)

Abbildung 45 b) zeigt, dass die in Wasser gelösten A4B1-Tensidmoleküle spontan kugelförmige Mizellen bilden. Die untere Wasser/Öl-Grenzfläche hat sich in Richtung des Emulsionströpfchens gekrümmt. Außerdem bildet sich in der Nähe der Grenzschicht ein wasserreicher Bereich, eine sogenannte *depletion Schicht*. Diese Schicht

### 3. Ergebnisse

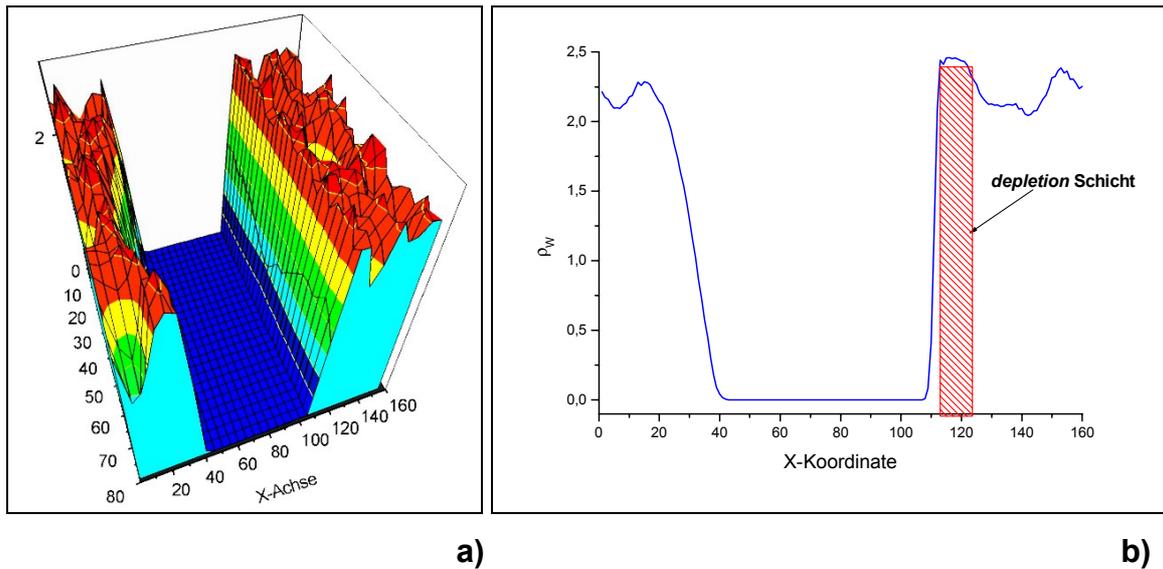
(*d*) ist in dem Dichteprofil der Wasser-Partikel im Querschnitt durch die Simulationsbox bei Tensidkonzentration oberhalb der *cmc* (Abbildung 46) deutlich erkennbar.



**Abbildung 46: Dichteprofil der Wasser-Partikel (W) im Querschnitt der Simulationsbox aus Abbildung 45 b) *d* bezeichnet die depletion Schicht**

Braun sind in Abbildung 46 wasserreiche- und grün wasserarme Bereiche mit abnehmender Dichte dargestellt. Im mittleren Bereich des Querschnittes befindet sich die Öl-Phase (im Bild weiß), rechts und links die Wasserphase mit Tensidmolekülen. Die grünen und gelben Bereiche, die die Abnahme der Wasserdichte zeigen, symbolisieren die ausgebildeten mizellaren Tensidaggregate. In Abbildung 47 sind die Dichteprofile des Wassers im Querschnitt durch die Simulationsbox zur Verdeutlichung in einer dreidimensionalen (a) sowie einer zweidimensionalen (b) Darstellung abgebildet.

### 3. Ergebnisse



**Abbildung 47: Dichteprofil des Wassers durch den Querschnitt der Simulationsbox. a) Dreidimensionale Darstellung mit Farbdifferenzierung von unterschiedlichen Dichten; b) zweidimensionale Darstellung mit nach Y gemittelten Wasserdichten**

In Abbildung 47 a) sind die Wasserdichten wie in Abbildung 46 farblich differenziert (rot sind wasserreiche- und blau wasserarme Bereiche) dargestellt. Abbildung 47 b) zeigt die über die Y-Koordinate des Dichteprofiles (a) gemittelten Werte. In beiden Abbildungen zeigt das Wasser-Dichteprofil im Querschnitt der Simulationsbox ausgeprägte Schwingungen. Die Neutronen-Reflexionsmessungen auf der Wasser/Luft-Grenzfläche von Lösungen, die ionische [97-99] sowie nichtionische [99] Tenside enthalten, haben gezeigt, dass, sobald die Konzentration des Tensids die *cmc* übersteigt - die Reflexion von  $D_2O$  größer wird. Diese experimentell beobachteten Erhöhungen der Reflexion sind bis jetzt noch nicht ausreichend erklärt worden. Die Schwingungen im Dichteprofil des Wassers, wie es in den durchgeführten Simulationen beobachtet wurde, kann eine Erklärung dieses Phänomens sein. Lee *at al* [98] haben ebenfalls festgestellt, dass die Schwingungen des Wasser-Dichteprofiles die Erhöhung der Reflexion erklären können. Sie haben diese Schwingungen auf die komplexe Schichtstruktur der Wasser- und Tensid-schichten zurückgeführt. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführte Simulationen weisen dagegen daraufhin, dass diese Schwingungen auf die Anordnung von Mizellen in die Nähe der Wasser/Öl-Grenzfläche zurückgeführt werden können. Aktuell haben Gompper und Schick die strukturellen Eigenschaften sowie die Grenzflächenaktivität der amphiphilen Systeme mit Hilfe des *Ginzburg-Landau*-Modells der freien Energie untersucht [100]. In dieser Arbeit wurden die Dichteprofil-

Schwingungen auf der Öl/Mikroemulsions-Grenzfläche beobachtet. Die Dichteschwingungen wurden nur in der Mikroemulsion und nicht in der Öl-Phase beobachtet. Außerdem hat dieses Modell die Anwesenheit einer wasserreichen Schicht (*depletion layer*) an der Öl/Mikroemulsion-Grenzfläche beschrieben. Zu dem Ergebnis, dass zwischen Wasser und Mikroemulsion eine *depletion-Schicht* ausgebildet wird, deuten darüber hinaus weitere Studien von Dawson [101] und Meunier [102] hin.

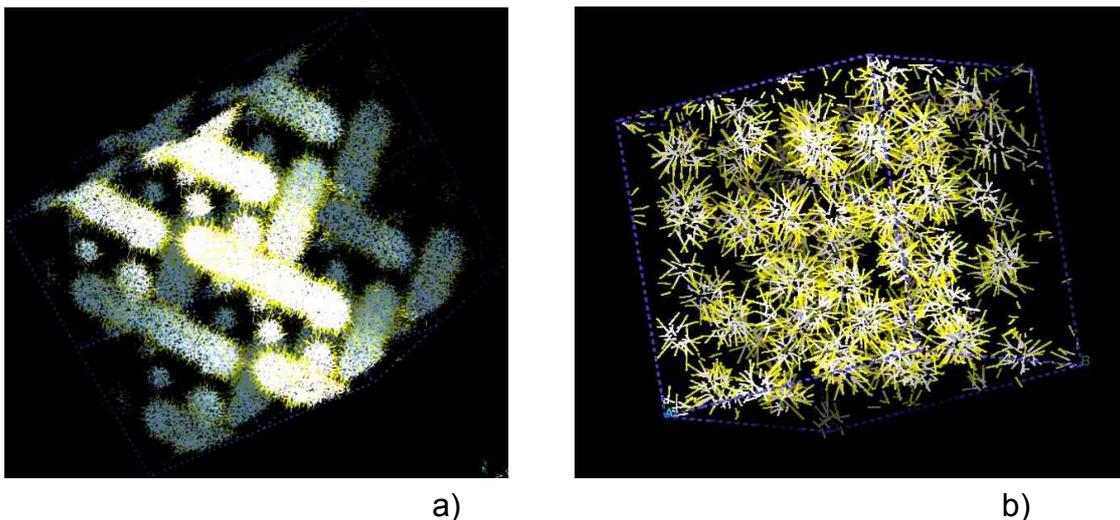
Durch die Auswertung der durchgeführten Berechnungen für die Tensid/Wasser/Öl-Systeme konnten unterschiedliche Phänomene wie die Ausbildung von Mizellen in der Wasser-Phase bei Tensidkonzentration oberhalb *cmc*, sowie die Schwingungen des Wasser-Dichteprofiles und die Anwesenheit einer *depletion* Schicht zwischen der Grenzfläche und der mizellaren Phase beobachtet werden. Die Entstehung der depletion Schicht weist darauf hin, dass die Wechselwirkungen zwischen Mizellen und Tensidmonoschichten an der Öl/Wasser-Grenzfläche eine relativ kurze Reichweite haben. Die *depletion* Schichten sind von großer Bedeutung für das Verständnis von praktischen Fragestellungen wie der Solubilisierungsanteil des Öls in mizellaren Lösungen. Daher es ist von erheblicher Bedeutung, die experimentellen Untersuchungen mit Computersimulationen zu unterstützen.

#### **3.2.8 Berechnung der mizellaren Phase des DDAO/- Wasser-Systems durch das Mehrteilchen-Modell**

Die Phasenstrukturänderungen innerhalb des mizellaren Phasenbereiches der Tenside haben eine große Bedeutung für die praktische Anwendung in der Industrie. Vor allem sind diese Vorgänge bei der Herstellung von Waschmitteln von entscheidendem Interesse. Daher liefert ein detaillierterer Einblick innerhalb der mizellaren Phase nützliche Informationen.

### 3. Ergebnisse

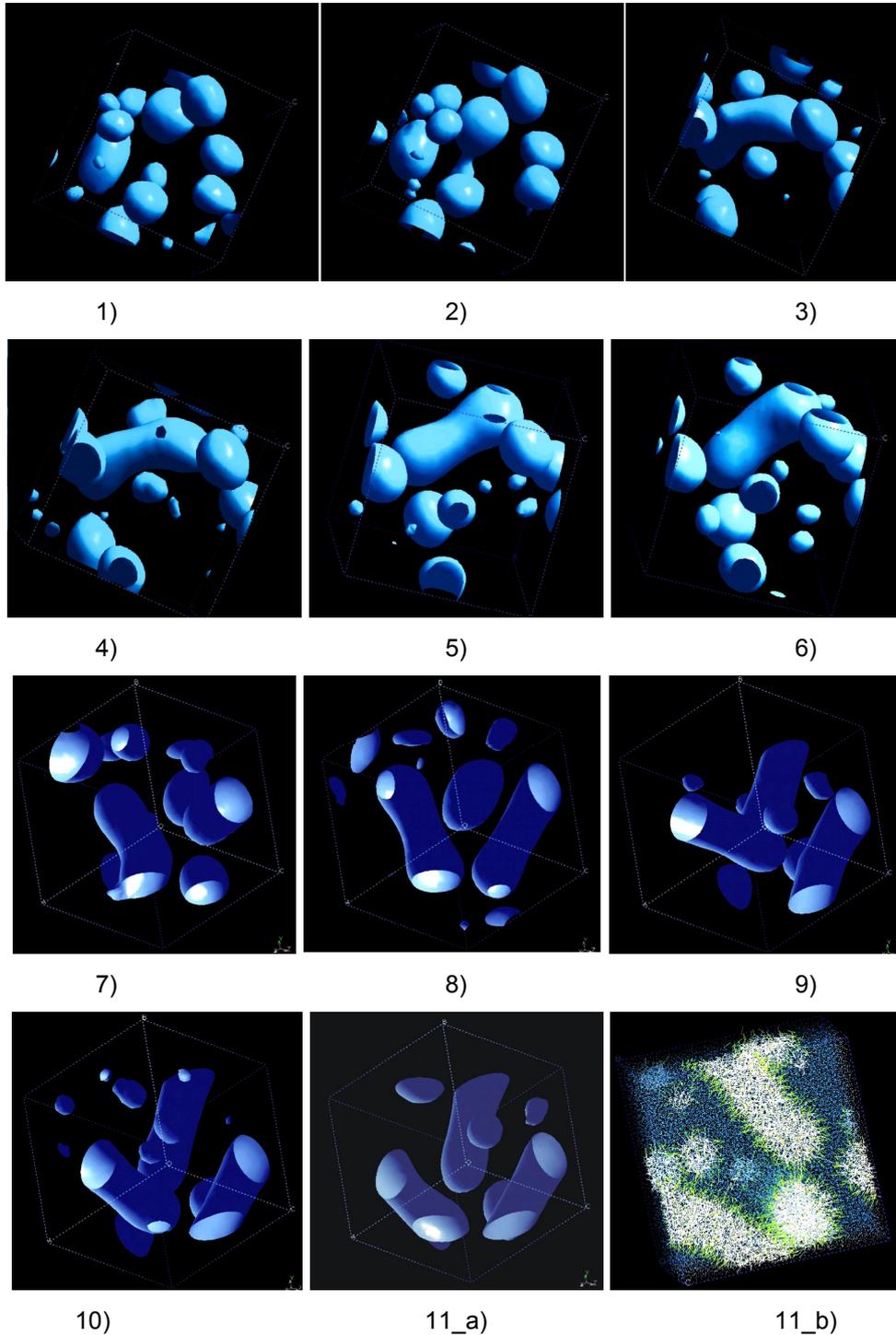
Um die Unterschiede und die Vor- und Nachteile von DPD-Simulationen mit unterschiedlichen Teilungsmodellen zu untersuchen, wurde eine Berechnung innerhalb des mizellaren Phasenbereiches des DDAO/Wasser-Systems (s. Abschnitt 3.1) mit dem Mehrteilchen-Modell des Tensidmoleküls vorgenommen. Es wurden insgesamt 80.0000 DPD-Partikel in einer kubischen Box ( $30d \times 30d \times 30d$ ,  $d=r_c$ ) zufällig plaziert und bei einer Tensidkonzentration von  $x_{DDAO}=0.15$  (2.430 DDAO-Moleküle) sowie einer Temperatur von  $T=303.15K$  unter periodischen Randbedingungen berechnet. Nach insgesamt 300.000 Zeitschritten (14,2 ns) hat sich eine mizellare Phase gebildet (s. Abbildung 48 a). Im Gegensatz zu Berechnungen mit dem dimeren Tensid-Modell bei gleichen DPD-Tensidkonzentrationen (s. Abbildung 48 b) haben sich nicht kugelförmige sondern stäbchenförmige Mizellen ausgebildet. In Abbildung 48 sind die Stäbchen-Modelle der Ergebnisse beider Berechnungen dargestellt. Gelb sind die hydrophilen ( $N$ ) und weiß die hydrophoben ( $C$ ) DPD-Partikel abgebildet. Die Wasser-Partikel ( $W$ ) sind in der Abbildung nicht dargestellt. Die in Abbildung 48 a) dargestellte mizellare Phase besteht aus stäbchenförmigen Mizellen definierter Länge. In Abbildung 48 b) sind die Ergebnisse der Berechnung mit dem dimeren Modell bei gleicher DPD-Tensidkonzentration dargestellt. Diese Resultate deuten daraufhin, dass ein detaillierteres Tensid-Modell die strukturelle Übergänge innerhalb einzelner Phasenbereichen besser wiedergeben kann.



**Abbildung 48:** Darstellung einer mizellaren Phase des DDAO/Wasser-Systems berechnet mit dem Mehrteilchen-(a) und dem dimeren (b) DPD-Modell. Gelb sind hydrophile und weiß sind hydrophobe DPD-Partikel dargestellt. Die Wasser-Partikel sind nicht abgebildet

### 3. Ergebnisse

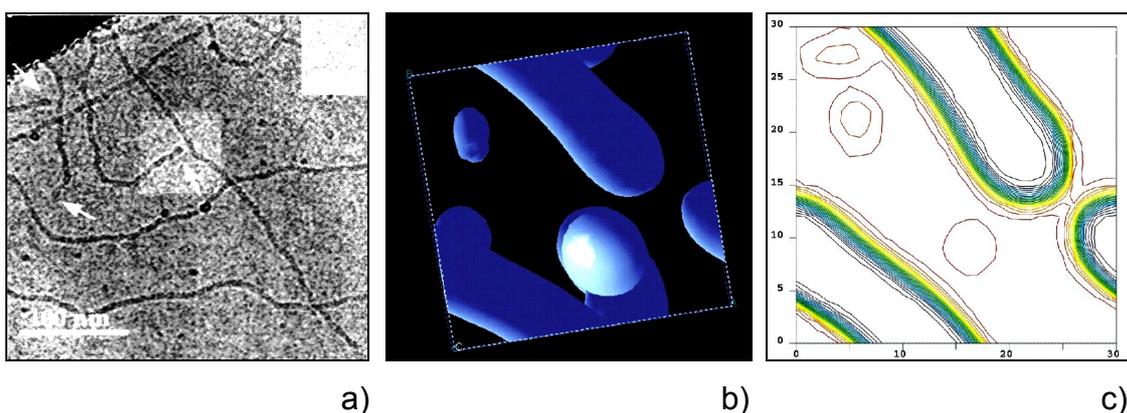
In Abbildung 49 ist die zeitaufgelöste Entwicklung dieser Phase dargestellt.



**Abbildung 49:** Zeitaufgelöste Darstellung der berechneten mizellaren Phase durch das Mehrteilchen-Modell bei  $X_{DDAO}=0,15$  und  $T=303,15K$  nach: 1) 0,7 ns; 2) 1,4 ns; 3) 2,1 ns; 4) 2,8 ns; 5) 4,3 ns; 6) 5,0 ns; 7) 6,4 ns; 8) 8,6 ns; 9) 10,7 ns; 10) 12,8 ns; 11) 14,2 ns. Blau sind die Isodichten der hydrophoben (C) Partikeln bei  $\rho_C=2,5$  gezeichnet

### 3. Ergebnisse

Blau sind die Isodichten der hydrophoben DPD-Partikel ( $C$ ) bei einer Dichte von  $\rho_C=2,5$  gezeichnet. Die hydrophilen ( $N$ ) sowie die Wasser ( $W$ ) DPD-Partikel sind nicht dargestellt. Abbildung 49.11\_b) zeigt das „Stäbchen-Modell“ der in 49.11\_a) abgebildeten mizellaren Phase. Weiß sind dabei die hydrophoben, gelb die hydrophilen und blau die Wasser-Partikel dargestellt. In den ersten zwei Bildern der Abbildung 49 (49.1 und 49.2) ist deutlich zu erkennen, dass die Tensidmoleküle sich zu kugelförmigen Aggregaten unterschiedlicher Größe organisiert haben. Im weiteren Verlauf der Simulation koaleszieren diese jedoch zu größeren, stäbchenförmigen Aggregaten (49.1 – 49.11). An dieser Stelle ist anzumerken, dass sich erst kleine stäbchenförmige Aggregate durch die Koaleszenz von zwei kugelförmigen Mizellen ausbilden, und sich so für einige Zeit in Koexistenz mit kugelförmigen Aggregaten befinden (49.3 – 49.8). Solche Koexistenz ist energetisch metastabil und nach weiteren Berechnungen bilden sich in der Simulationsbox drei stäbchenförmige Mizellen aus. Der mittlere Radius ( $R_{hc}^{DPD}$ ) des hydrophoben Kernes der Mizellen wurde durch die Auswertung der Dichteprofile (s. Abschnitt 3.1.3) ermittelt und betrug  $R_{hc}^{DPD}=1,88$  nm. Die Endpartien von stäbchenförmigen Mizellen hatten einen etwas größeren Wert als der mittlere Teil (2,2 nm). Dieser Effekt bei Stäbchen-Mizellen wurde bestätigt durch die Auswertung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen wässriger, tensidhaltiger Systemen in der Arbeitsgruppe von Prof. Talmon aus Israel [107-108].



**Abbildung 50:** a) Elektronenmikroskopische Aufnahme von stäbchenförmigen Mizellen der 0,1% Lösung des Harbons B (quaternäres Ammonium-Tensid) [107]; b) berechnete stäbchenförmigen Mizellen in der wässrigen Lösung des DDAO (blau ist die Isodichte von hydrophoben ( $C$ ) Partikeln bei  $\rho_w=2,5$  dargestellt); c) Isodichteprofil im Querschnitt der Simulationsbox (Konzentration an Wasser-Teilchen ist farbkodiert)

### 3. Ergebnisse

---

Abbildung 50 a) stellt die elektronenmikroskopische Aufnahme von Stäbchen-Mizellen eines tensidhaltigen Systems und 44 b) sowie c) die Ergebnisse der DPD-Berechnungen des DDAO/Wasser-Systems dar. In allen drei Abbildungen wird die Erhöhung des Durchmessers der Mizelle an deren Enden beobachtet.

Wie die oben beschriebenen DPD-Berechnungen zeigen, können die Simulationsergebnisse direkt mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen von komplexen Flüssigkeiten verglichen werden. Die DPD-Simulationen können somit erweiternd zur Elektronenmikroskopie für ein besseres Verständnis supra-molekularer Strukturen und deren Dynamik, sowie makroskopischen Eigenschaften, eingesetzt werden.

# 4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine neue mesoskopische Simulationemethode (Dissipative Partikel Dynamik) zur Berechnung kolloidaler Systeme vorgestellt und anhand von verschiedenen Tensid/Wasser- sowie Tensid/Wasser/Öl-Systemen auf ihre Anwendbarkeit überprüft. Bei der DPD-Simulationstechnik, wie auch bei anderen computer-gestützten Methoden, wurde ein mathematisches Modell für reale Systeme entworfen und physikalische sowie chemische Eigenschaften mit numerischen Methoden berechnet. Bei der DPD-Methode handelt es sich um eine relativ neue Simulationstechnik, die ursprünglich für die Berechnungen von Polymersystemen entwickelt wurde. Der Einsatz der Methode für wässrige kolloidale Lösungen wurde bisher noch nicht ausreichend untersucht. Vor allem die Ermittlung der Wechselwirkungspotentiale für DPD-Partikel stellte ein ungelöstes Problem bei der Anwendung dieser Methode dar.

Mit Hilfe verschiedener DPD-Modelle wurden in dieser Arbeit Tensid/Wasser sowie Tensid/Wasser/Öl-Systeme beschrieben und simuliert. Als Modell-Tenside dienten dabei verschiedene Alkylaminoxide, die vielseitig in der Industrie eingesetzt werden. Deren Phasenverhalten ist jedoch noch nicht ausreichend untersucht. Fast alle in der Praxis angewendeten Tensid-Systeme sind Mehrkomponenten-Systeme. Aus diesem Grund wurde mit dieser Arbeit ein Modell entwickelt, das die Berechnungen von Mehrkomponenten-Tensid-Systemen durch die DPD-Simulationstechnik mit möglichst geringem Aufwand für die Parametrisierung erlaubt. Es wurde außerdem eine Methode zur Ermittlung der Wechselwirkungsparameter für die DPD-Berechnungen entwickelt. Für diese Berechnungen wurde eine Technik vorgeschlagen, die eine Kombination aus der Flory-Huggins-Theorie und Monte Carlo-Simulationen darstellt. Nach diesem Verfahren wurden die Wechselwirkungen zwischen den DPD-Partikeln durch die Berechnungen der einzelnen Paarkontaktenergien ermittelt.

Für die Aufteilung von realen Systemen auf DPD-Partikel sind zwei unterschiedliche Modelle, das dimere und das Mehrteilchen-Modell entwickelt und detailliert untersucht

## 4. Zusammenfassung

---

worden. Das dimere DPD-Modell wurde zur Untersuchung des Phasenverhaltens von DDAO in Wasser angewendet. Dabei wurde das Tensidmolekül (DDAO) durch zwei DPD-Partikel, ein hydrophobes (C) und ein hydrophiles (N) Teilchen dargestellt. Die berechneten Phasenbereiche zeigten trotz des sehr einfachen Modells des Tensides sehr gute Übereinstimmungen mit dem experimentell gemessenen Phasendiagramm. Dies gilt für alle Phasenbereiche.

Durch die Auswertung der Isodichteprofile bei einer Tensidkonzentration von  $x_{\text{DDAO}}=0,25$  konnte die mittlere Mizellgröße sowie die mittlere Aggregationszahl der Mizellen,  $Z_{\text{DPD}}$  zu  $Z_{\text{DPD}}=71$ , berechnet werden. Diese mittlere Aggregationszahl zeigte eine gute Übereinstimmung mit Neutronen-Kleinwinkelstreuungs-Messungen von wässrigen DDAO-Lösungen oberhalb der *cmc* ( $Z_{\text{SANS}}=78\pm 2$ ) [75]. Durch die DPD-Simulationen konnte innerhalb der mizellaren Phase bei Erhöhung der Tensidkonzentration ein „Kugel zu Stäbchen“-Übergang beobachtet werden. Dieses Phänomen wurde anhand von experimentell gemessenen Viskositätserhöhungen in physikalischen Systemen festgestellt [86] und nun erstmalig auch mit Hilfe der DPD-Berechnungen. Es wurden darüberhinaus Berechnungen in den Phasengrenzbereichen zwischen mizellaren und hexagonalen, sowie zwischen kubischen und lamellaren Phasen vorgenommen. Die DPD-Methode hat Strukturänderungen bei einer Variation der Tensidkonzentration von 5% in dem Grenzbereich zwischen zwei Phasen sehr gut wiedergegeben. Die Simulationsergebnisse zeigten viele strukturelle Details, die qualitativ sowie quantitativ mit experimentellen Beobachtungen gut übereinstimmen.

Bei dem Mehrteilchen-DPD-Modell wurde das Tensid-Molekül durch mehrere DPD-Partikel dargestellt. Diese Aufteilung hat den Vorteil, dass die Aminoxide mit unterschiedlich langen Alkylketten, sowie verschiedene Kohlenwasserstoffmoleküle durch den gleichen Satz an DPD-Parametern modelliert werden konnten. Bei den Berechnungen der Grenzflächenspannungen für die Wasser/Öl- (mit Hexan, Nonan, Dodekan und Pentadekan) sowie Tensid/Wasser/Öl- (DDAO/Wasser/Hexan) Systeme zeigten die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Es wurden weitere Grenzflächenphänomene in Tensid/Wasser/Öl-Systemen mit Hilfe der DPD-Berechnungen untersucht wie z.B. der Einfluss der

## 4. Zusammenfassung

---

Alkylkettenlänge des Tensids auf die Grenz- und Oberflächenspannung. Die Simulationsergebnisse haben qualitativ den Einfluss auf die Grenzflächenspannung an der Wasser/Öl-Grenzfläche korrekt wiedergegeben. Außerdem wurde bei Tensidkonzentrationen oberhalb der *cmc* spontane Mizellbildung in der wässrigen Phase des Tensid/Wasser/Öl-Systems beobachtet. Ein wichtiger Aspekt ist, dass die Wasserstoffbrückenbindungen im DPD-Modell nicht explizit vorhanden sind. Trotz dieser Vereinfachung konnte eine spontane Ausbildung von Mizellen beobachtet werden. Die Berechnungen von Wasser/Öl-Grenzflächen in Anwesenheit von Mizellen haben ausgeprägte Fluktuationen des Wasser-Dichteprofiles gezeigt. Diese Ergebnisse können zu neuen Interpretationsmöglichkeiten von Neutronen-Reflexionsmessungen [97-99] beitragen. Zudem wurde zwischen der Tensid-Monoschicht und Mizellen in Wasser die Ausbildung einer tensidarmen Wasserschicht beobachtet. Die Anwesenheit dieser sogenannten *depletion-Schicht* weist auf kurzreichende Kräfte zwischen der Tensid-Monoschicht und Mizellen hin. Das Verständnis über den Ursprung der *depletion-Schicht* kann für die Lösung von praktischen Problemen, wie der Solubilisierungskapazität für Öle in mizellaren Lösungen, beitragen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen dazu bei, die DPD-Simulationsmethode zukünftig zur Untersuchung physikalischer Phänomene kolloidaler Systeme einzusetzen.

## 5. Summary

In this thesis, a new mesoscale computer simulation technique (Dissipative Particle Dynamics) was introduced and assessed concerning its applicability for calculations of colloidal systems and different surfactant/water as well as surfactant/water/oil systems. In DPD simulation techniques, as for other numerical methods, a mathematical model from the real systems is created, and its applicability in calculating the physical or chemical properties with numerical methods is examined. The DPD method is a relatively new simulation technique that was initially developed and applied to calculations of polymeric systems. The use of this method for aqueous colloid solutions has not been studied sufficiently. In particular, the determination of the interaction potentials of the DPD particles has been considered a unaccomplished task for the application of this method.

In this work, surfactant/water as well as surfactant/water/oil systems are described and simulated with the help of different DPD models. As surfactant models, the diverse amine oxide surfactants were used, since these compounds are widely used in industry; however, the phase behaviour of these surfactants has not been yet explored sufficiently. Nearly all surfactant systems used in practice represent multi-component systems. For this the reason, the aim of this work was to develop a model for the calculation of multi-component systems that would allow DPD simulations with a minimal effort for parameterization. A procedure for the determination of interaction parameters as the input for DPD calculations was furthermore developed. For these calculations, a technique is proposed which comprises a combination of the Flory-Huggins theory and Monte Carlo simulations. According to this method, the interaction parameters between DPD particles via pair contact energy calculations can be determined.

For the division of real systems into DPD particles, two different models (dimer and multi particle model) were developed and investigated in detail. The dimer DPD model was applied for the examination of the phase behavior of DDAO in water.

## 5. Summary

---

Thereby, a DDAO molecule is represented by two DPD particles: one hydrophilic (*N*) and one hydrophobic (*C*). Despite the simplified model of surfactant, the calculated phase regions shown are in pretty good agreement with experimentally measured phase diagrams in all phase areas. Through the analysis of isodensity profiles by surfactant concentration  $x_{\text{DDAO}}=0.25$ , the average aggregation number of DDAO micelles could be determined. The calculated value of average aggregation number has shown good agreement with the aggregation number established experimentally with SANS (small-angle neutron scattering) measurements of water DDAO solutions above *cmc* ( $Z_{\text{SANS}}=78\pm 2$ ) [75]. During the intensive DPD studies, a “sphere-to-rod” structural transition during an increase in DDAO concentration could be observed within the micellar phase. This phenomenon has been established from experimentally measured increases of viscosity in physical systems [86], and visualized with the aid of DPD calculations for the first time. Furthermore, calculations in phase boundary regions between micellar and hexagonal as well as between cubic and lamellar phases were made. The DPD method has reproduced structural changes also by variation of surfactant concentrations of 5% in boundary areas between two phases. The simulation results have indicated many structural details which reproduce experimental observations both qualitatively as well as quantitatively.

In the multi-particles DPD model, the surfactant molecule was divided into several DPD particles. This division has an advantage, in that the amine oxides with different, long hydrocarbon chains as well as different hydrocarbon molecules can be modelled with the same set of DPD particles. By the calculations of the interfacial tension for water/oil- (with hexane, nonane, dodecane and pentadecane) as well as surfactant/water/oil (DDAO/water/hexane) systems, the simulation results have quantitatively reproduced the experimental observations. This model was used as well to examine the additional interfacial phenomena of surfactant/water/oil systems such as the influence of changes of surfactant chain length on its capacity to reduce the interfacial tension at low surfactant concentrations. Comparisons with theoretical prediction have indicated that the model predicts this influence quantitatively. For sufficiently large surfactant/water/oil systems with surfactant concentrations above *cmc*, the spontaneous formation of micelles in the aqueous phase was observed. An important aspect is that in the DPD model, hydrogen bonds are not presented

## 5. Summary

---

explicitly; however, the formation of micelles are observed despite this simplification. Simulations of the oil/water interface in the presence of micelles have shown pronounced oscillations of the density profile of water, which results from the packing constraints of the micelles. These oscillations can provide an explanation for recent neutron reflectivity experiments [97-99]. Furthermore, the presence of the so called *depletion layer* (water rich layer) depending on short range forces between the surfactant monolayer and micelles has been predicted. The understanding of the origins of the depletion layer is of great importance for contributing solutions to practical problems such as the rate of oil solubilisation in micellar solutions.

## 6. Ausblick

Die Computersimulationen amphiphiler Systeme haben sich seit den ersten Studien an stark vereinfachten Systemen extrem weiterentwickelt. Die Erweiterungen der Computersimulation fluider Systeme ist durch die stetige und rasante Zunahme der Rechnerleistung in den letzten Jahrzehnten ermöglicht worden. Diese Zunahme steigt um eine Größenordnung alle fünf bis sieben Jahre an. Dieser Trend wird zumindest bis in die nahe Zukunft anhalten, da die gegenwärtige Erhöhung der Rechenleistung auf der Ausweitung der Parallel-Architektur beruht. Die Möglichkeiten parallel arbeitender Prozessoren können bei DPD-Simulationen in neue Dimensionen von Zeit- und Längen-Bereiche führen. Der damit mögliche Fortschritt bei der Art der untersuchten Systeme und den eingesetzten Methoden wird die Möglichkeiten stark erweitern.

Zur Weiterführung der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen bieten sich grundsätzlich einige weitere thematische Schwerpunkte an. Zum einen ist es wünschenswert die detaillierteren Untersuchungen zum Einfluss der Veränderungen des Wechselwirkungsparameter auf die Simulationsresultate durchzuführen. Dafür müssen Berechnungen für definierte Systeme mit Wechselwirkungsparametersätzen, die mit unterschiedlichen Methoden ermittelt werden, durchgeführt und systematisch untersucht werden.

Zum anderen können mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wechselwirkungsparametersatz für die Modellierung der Aminoxid-Tenside durch das Mehrteilchen-Modell die Phasendiagrammbereiche für binäre sowie ternäre Systeme simuliert und detailliert studiert werden. Vor allem für die ternären Systeme können solche DPD-Berechnungen eine Möglichkeit zum Einblick in bis jetzt unzugängliche Dimensionen der Mikroemulsionen, Vesikel und anderer komplexen fluiden Phasen ermöglichen.

Ein weiteres Untersuchungsfeld stellen die Berechnungen von dynamischen Eigenschaften der Tenside dar (z.B. Diffusion durch die Grenzfläche). Solche Berechnungen können von großem Interesse für die Modellierung von Emulsionen sein. Ein

wichtiges Forschungsgebiet für die DPD-Methode werden Berechnungen zur Kinetik der Mizellbildung, sowie zu Temperatureinflüssen auf unterschiedliche physikalische Prozesse sein.

Die Ausdehnung der mesoskopischen DPD-Technik auf Nichtgleichgewichtsprozesse erlaubt die Simulation von Strömungsfeldern und die Untersuchungen rheologischer Vorgänge in binären und ternären kolloidalen Systemen.

Die Dissipative Partikel Dynamik ist eine relativ neue Simulationsmethode und bietet ein breites Feld an Anwendungsmöglichkeiten und somit an Forschungsgebieten an.

## 7. Anhang

### 7.1 Hard- und Software

Neben den eingesetzten Verfahren mit ihren prinzipiellen Stärken und Schwächen spielt auch die Qualität der Implementierung in Form der Software und die Art der eingesetzten Hardware eine wichtige Rolle bei der Auswahl einer Kraftfeldmethode. Eine schlechte Implementierung kann auch einen guten Algorithmus ineffizient machen, aber auch eine gut programmierte Methode kann im Zusammenspiel mit anderen Verfahren eine schlechte Wahl darstellen. Alle in dieser Arbeit angestellten Überlegungen zur Effizienz von Algorithmen gehen daher von einer idealen Implementierung auf einem Einprozessorsystem aus.

Für die praktische Arbeit ist es weiterhin zu berücksichtigen, dass es zur Zeit keine Software gibt, die sämtliche bekannten Methoden und Algorithmen gleichzeitig zur Verfügung stellt. Das bedeutet, selbst wenn eine bestimmte Kombination von Algorithmen für die Lösung eines Problems theoretische Vorteile erwarten lässt, sind unter Umständen Kompromisse bei den tatsächlich einsetzbaren Methoden notwendig.

Es wurden für die Berechnungen unterschiedliche Methoden und Software verwendet. Die DPD-Berechnungen wurden auf einer SGI-Workstation R5000 mit der Software *Cerius2\_4.0* von *Molecular Simulations Incorporation (MSI)* [85] und mit einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Software durchgeführt. Der eigene DPD-Code läuft auf allen Computerplattformen und erlaubt eine lineare Zunahme der Rechenzeit mit Erhöhung der Anzahl von DPD-Partikel im System (bei Cerius2 ist diese Abhängigkeit quadratisch). Die Visualisierung von Simulationsresultaten wurde mit dem im Cerius2\_4.0 angebundenen *Visualizer-Programm*, sowie mit dem *LabViewer-Programm* der Firma MSI [85] vorgenommen. Zu den Auswertungen wurden auch die unter Windows laufenden Programme *Microcal Origin 5.0G* sowie *Mathcad 2000 Professional* angewendet.

## 7.2 Umrechnungen

### Umrechnung von DPD- in physikalische Einheiten für das dimere Model:

1 ist der Wasser-Partikel

2 ist der C-Partikel

3 ist der N-Partikel

Molmasse der Partikel	Länge der Partikel (nm)
<b>m1</b> := 18	<b>l1</b> := 0.14
<b>m2</b> := 100	<b>l2</b> := 0.95
<b>m3</b> := 131	<b>l3</b> := 0.84

**dpdlange** := 20      Seitenlänge der Simulationsbox

**k** :=  $1.38 \cdot 10^{-23}$       Boltzmannsche-Konstante

**Temp** := 303.15      Temperatur (K)

**x** := 10000, 20000.. 250000      Anzahl der DPD-Zeitschritte

**dpdzeit(x)** := **x** · 0.05      DPD - Simulationszeit

**au** :=  $1.7 \cdot 10^{-27}$       Atomare Masseneinheit (kg)

**beadmasse** :=  $\frac{(\mathbf{m1} + \mathbf{m2} + \mathbf{m3})}{3}$       Mittlere DPD-Partikelmasse

**cutof** :=  $\frac{(\mathbf{l1} + \mathbf{l2} + \mathbf{l3})}{3}$       Längen-Einheit für die DPD-Simulationer

**boxseite** := **dpdlange** · **cutof**      DPD - Boxseite (nm)

**zeit(x)** := **cutof** · **dpdzeit(x)** ·  $10^{-9} \sqrt{\frac{\mathbf{beadmasse} \cdot \mathbf{au}}{\mathbf{k} \cdot \mathbf{Temp}}}$

**zeit(x)**      Aus DPD-Einheiten umgerechnete physikalische Zeit (s)

**boxseite** = 12.867      **beadmasse** = 83      **cutof** = 0.643

**dt** := **zeit(1)**      **dt** =  $1.868 \times 10^{-13}$       Zeitschrittgröße (s)

## Umrechnung von DPD- in physikalische Einheiten für das Mehrteilchen-Modell:

Partikel

1 ist der Wasser DPD-Partikel

2 ist C-Partikel

3 ist N-Partikel

### Molmasse der Partikel

$m1 := 44$

$m2 := 73$

$n := 3$

$n$  ist die Anzahl der Wassermoleküle im DPD-Partikel W

$m3 := 18 \cdot n$

$m3 = 54$

$m := \frac{(m1 + m2 + m3)}{3}$

$m = 57$

$k := 1.38 \cdot 10^{-23}$  ist die Boltzmannsche-Konstante

$x := 10000, 20000.. 300000$  Anzahl der DPD-Zeitschritte

$T := 303.15$  ist die TEMperatur (K)

$t(x) := x \cdot 0.05$  DPD – Zeit

$zeit(x) := rc \cdot t(x) \cdot \sqrt{\frac{m \cdot au}{k \cdot T}}$  Umrechnung von DPD-Zeit in physikalische Zeit (s)

### Berechnung der Längeneinheit $rc$

$rhod := 5$  DPD – Dichte

$rhow := 1000$  Wasserdichte ( $kg/m^3$ )

$Ml := 18$  Molmasse des Wassers

$au := 1.7 \cdot 10^{-27}$  Atomare Masseneinheit (kg)

$rc := \sqrt[3]{rhod \cdot n \cdot Ml \cdot \frac{au}{rhow}}$

$rc = 7.714 \times 10^{-10}$  Cut - off (m)

## 7.3 Konzentrationsumrechnungen

### Umrechnung der DPD-Konzentration für Wasser/Öl-Systeme in physikalische Einheiten:

$n := 2, 3, \dots, 6$  Anzahl der C-Partikel

$k := 3$  Anzahl der Wassermoleküle im Wasser-Partikel

$M_w := 18$  Molmasse des Wassers

$dpd := 0.50$  DPD-Konzentration

$M_t(n) := 12 \cdot n \cdot 3 + (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot n + 2)$  Molmasse des Öls

$$m(n) := \frac{1}{1 + \frac{M_w}{M_t(n)} \cdot \frac{n \cdot k \cdot (1 - dpd)}{dpd}} \quad (1) \text{ Umrechnung von DPD-Konzentration in der physikalischen Massenbruch}$$

### Umrechnung der DPD-Konzentration für das Mehrteilchen-DPD-Modell:

#### Binäres System:

$dpd := 0.1, 0.2, \dots, 1.0$  Die DPD-Konzentration des Tensids

$M_t := 229$  Molmasse des Tensides (DDAO)

$M_w := 18$  Molmasse des Wassers

$n := 5$  Anzahl DPD-Partikel im Tensid

$k := 3$  Anzahl der Wassermoleküle in einem Wasser-Partikel

$$m(dpd) := \frac{1}{1 + \frac{M_w}{M_t} \cdot \frac{n \cdot k \cdot (1 - dpd)}{dpd}} \quad \text{Konzentration des Tensids in physikalischen Einheiten}$$

**Ternäres System**

für Hexan/Wasser/DDAO-System

$$N := 6$$

Anzahl der Kohlenstoffe in Öl-Molekülen

$$Mo(N) := 12 \cdot N + 2 \cdot N + 2$$

Molmasse des Öls

$$r := 2$$

Anzahl der DPD-Partikel im Öl-Moledül

$$Nb := 10000$$

Gesamtanzahl der DPD-Partikel in Simulationsbox

$$ddaow := 0.45$$

DPD – Konzentration des Wassers

$$ddao := 0.50$$

DPD – Konzentration des Öls

$$ddaot := 0.05$$

DDAO – DPD – Konzentration

$$Nt := Nb \cdot \frac{ddaot}{n}$$

Anzahl der DDAO-Moleküle im System

$$m3(N) := \frac{1}{1 + \frac{\left( ddaow \cdot Mw \cdot k + ddao \cdot \frac{Mo(N)}{r} \right)}{ddaot \cdot \frac{Mt}{n}}}$$

Physikalische Konzentration des DDAO-Tensides

$$m3(N) = 0.048$$

## Umrechnungsfaktor für die Grenzflächenspannung:

$$1N = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

$$1N \text{ m}^{-1} = 1 \text{ kg s}^{-2}$$

$$\text{DPD-Masseneinheit für Mehrteilchenmodell: } m_{\text{DPD}} = 96,9 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{DPD-Zeiteinheit für Mehrteilchenmodell: } t_{\text{DPD}} = 1,72 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

$$m_{\text{DPD}} / (t_{\text{DPD}})^2 = 7,032 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-2} = \mathbf{7,032 \text{ mN m}^{-1}}$$

## 7.4 Experimentelle Messungen

### Chemikalien:

Dodecyldimethylaminoxid / Hersteller: Aldrich / Reinheit: 98,9%

Hexan /

Wasser /

### Geräte:

Tensiometer K12 / Krüss

### Messwerte:

$c_{DDAO}$ /mM l <sup>-1</sup>	0,0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
$\gamma$ /mN m <sup>-1</sup>	48,2	28,38	24,36	20,05	15,26	12,11	9,65	7,81	6,38	5,11	4,57	4,0

## 7.5 Input-Dateien

**Input-Datei für die Berechnung des DDAO/Wasser/Dodekan-Systems bei Tensidkonzentrationen unterhalb der *cmc*:**

```
*-----
* Dpd input file:
*-----

*
* Input Parameters:
*
quantities
beads 5
molecules 4

bead name A, bead name B, bead name W, bead name C, bead name N

interaction
repulsion A A 53.00, B A 53.000, B B 53.000, W A 53.000, W B 53.000, W W 53.000, C A 71.000, N N
53.000, C B 71.000, C W 71.000, C C 53.000, N A 0.000, N B 0.000, N W 0.000, N C 78.000

dissipation A A 4.500, B A 4.500, B B 4.500, W A 4.500, W B 4.500, W W 4.500, C A 4.500, N N 4.500
dissipation C B 4.500, C W 4.500, C C 4.500, N A 4.500, N B 4.500, N W 4.500, N C 4.500

wallrepulsion A 50.000, B 50.000, W 50.000, C 50.000, N 50.000

molecule
name dodecane
architecture C 4

name Water
architecture W 1

name ddao
architecture C 4 N 1

name ddao_w
architecture A 4 B 1

system
name mizellen
comment Dpd calculation from Cerius2 *date: Sep 23 10:27:48 2001 *date: Oct 1 14:47:31 2001
temperature 1.00, grid 160 80 80 0.25
composition dodecane 0.46 Water 0.40 ddao 0.07 ddao_w 0.07
spring_constant 8.000, density 5.000, shear off 0.20, walls off, rngseed 5278163

simulation_control, time_steps 25000, time_interval 0.0500, status_frame 1, restart_frame 25000,
density_frame 25000, sample_spacing 1
```

**Input-Datei für die Berechnung des DDAO/Wasser/Dodekan-Systems bei Tensidkonzentrationen oberhalb der *cmc*:**

```
*-----
* Dpd input file:
*-----

*
* Input Parameters:
*
quantities
beads 5
molecules 4

bead name A, bead name B, bead name W, bead name C, bead name N

interaction
repulsion A A 53.00, B A 78.000, B B 53.000, W A 71.000, W B 0.000, W W 53.000, C A 53.000, N N 53.000
repulsion C B 78.000, C W 71.000, C C 53.000, N A 78.000, N B 53.000, N W 0.000, N C 78.000

dissipation A A 4.500, B A 4.500, B B 4.500, W A 4.500, W B 4.500, W W 4.500, C A 4.500, N N 4.500
dissipation C B 4.500, C W 4.500, C C 4.500, N A 4.500, N B 4.500, N W 4.500, N C 4.500

wallrepulsion A 50.000, B 50.000, W 50.000, C 50.000, N 50.000

molecule
name dodecane
architecture C 4

name Water
architecture W 1

name ddao
architecture C 4 N 1

name ddao_w
architecture A 4 B 1

system
name mizellen
comment Dpd calculation from Cerius2 *date: Oct 1 15:27:48 2001 *date: Oct 9 14:47:31 2001
temperature 1.00, grid 160 80 80 0.25
composition dodecane 0.46 Water 0.40 ddao 0.07 ddao_w 0.07
spring_constant 8.000, density 5.000, shear off 0.20, walls off, rngseed 5278163

simulation_control, time_steps 55000, time_interval 0.0500, status_frame 1, restart_frame 55000,
density_frame 55000, sample_spacing 1
```

## 8. Liste der Variablen und Abkürzungen

$\rho$	DPD-Dichte 14
$\chi$	Flory-Huggins Parameter 17
	Schwingung aus einer Ebene 29
$\omega$	Gewichtskonstante 10
$\gamma$	Grenzflächenspannung 34
$\Gamma$	Grenzflächenüberschusskonzentration 71
$\phi$	Molenbruch 17
	Winkel 29
$\lambda$	Prediktor-Korrektor-Faktor 12
$\omega$	Virialkoeffizient 74
$\theta$	Zufallsvariable 11
	Torsionswinkel 29
$\sigma^{\text{DPD}}$	Amplitude des statistischen Rauschens 11
$\gamma_{\text{DPD}}$	Konstante der dissipativen Kraft 10
$\Delta E$	Paarwechselwirkungsenergie 21
$\sigma_t$	Flächenbedarf pro Tensidmolekül 74
$a$	Abstoßungsparameter 10
$\mathbf{a}_i$	Beschleunigung 12
$A$	Grenzfläche 37
	Kopfgruppenplatzbedarf 32
$b$	Bindung 29
$C$	hydrophobes DPD-Partikel 40
$c(\rho)$	Proportionalitätskonstante 19
CDF	Consistent-Field-Dynamics 2
$cmc$	kritische Mizellbildungskonzentration 32
COMPASS	condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulations studies 29
$c_{\text{tens}}$	Konzentration des Tensides 71
DDAO	Dodecyldimethylaminoxid 38

## 8. Liste der Variablen und Abkürzungen

---

DPD	Dissipative Partikel Dynamik 2
$E$	Paarkontaktenergie 21
$E_{\text{ges}}$	potentielle Energie 28
$E_{\text{inter}}$	Summe der nichtbindenden Potentiale 28
$E_{\text{intra}}$	Summe der Bindungspotentiale 28
$F$	Kraft 9
$F^{\text{C}}$	konservative Kraft 9
$F^{\text{D}}$	dissipative Kraft 9
$F_{\text{misch}}$	freie Mischungsenergie 17
$F^{\text{R}}$	zufällige Kraft 9
$F^{\text{S}}$	Federkraft 10
$f_{\text{v}}$	Dichte der freien Energie der DPD-Flüssigkeit 17
$G$	Gibbs-Energie 33
$H$	Enthalpie 33
	hexagonale Phase 38
$k$	Kompressibilität 16
$K_{\text{A}}$	Gleichgewichtskonstante 40
$k_{\text{B}}$	Boltzmann-Konstante 11 ( $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$K_{\text{S}}$	Federkonstante 10
$l$	DPD-Bindungslänge 74
$L$	Länge der Alkylkette 32
$L_{\alpha}$	lamellare Phase 38
$L1$	mizellare Phase 38
$LB$	Lattice-Boltzmann Dynamic 2
$LGA$	Lattice-Gas-Automata 2
$m$	Masse 9
$MC$	Monte Carlo Simulationsmethode 2
$MSI$	Molecular Simulations Incorporation 100
$N$	Anzahl der DPD-Partikel 11
	Anzahl der Segmente in Molekül 17
	hydrophiles DPD-Partikel 40
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Konstante 71
$p$	Druck 16

## 8. Liste der Variablen und Abkürzungen

---

$P$	Wahrscheinlichkeitsverteilung 24 Packungsparameter 32
$Q_b$	kubische Phase 38
$QSPR$	Quantitative-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen 21
$R$	Gaskonstante 21 ( $8,31441 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$\mathbf{r}$	Koordinate 9
$\hat{\mathbf{r}}$	Einheitsvektor 10
$r_c$	cut-off Radius 10
$R_{hc}$	Radius des hydrophoben Kerns der Mizelle 57
$S$	Entropie 33
$SCF$	self-consistent-field 72
$S_w$	kristalline Phase 38
$T$	Temperatur 11
$t$	Zeit 9
$\mathbf{v}$	Geschwindigkeit 9 relative Geschwindigkeit 10
$V$	Volumen der Alkylkette 32
$v_0$	Volumen eines DPD-Segmens 74
$W$	Wasser-DPD-Partikel 40
$x_{DDAO}$	DPD-Konzentration von DDAO 38
$Z$	Koordinationszahl 21

## 9. Literatur

- [1] H. D. Dörfler, "Grenzflächen- und Kolloidchemie", VCH, *Weinheim VCH*, **1994**
- [2] B. Jonsson, O. Edholm, O. Teleman, "Molecular dynamics simulations of a sodium octanoate micelle in aqueous solution", *J. Chem. Phys.*, **1998**, *928*, 19-821
- [3] K. Watanabe, L. Klein, "Molecular dynamis studies of sodium octanoate and water: liquid-crystal mesophase with two-dimensional hexagonal symmetry", *J. Phys. Chem.*, **1991**, *954*, 158-4166
- [4] K. Watanabe, M. Ferrario, M. L. Klein, "Molecular dynamics study of sodium octanoat micelle in aqueous solution", *J. Phys. Chem.*, **1988**, *928*, 19-821
- [5] J. C. Shelley, K. Watanabe, M. L. Klein, "Simulation of a sodium dodecyl-sulfate micelle in aqueous solution", *Int. J. Quantum. Chem.*, **1990**, *17*, 103-117
- [6] A. D. MacKarell Jr., "Molecular dynamics simulation analysis of a sodium dodecyl sulfate micelle in aqueous solutio: decreased fluidity of the micelle hydrocarbon interior", *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 1846-1855
- [7] M. C. Woods, J. M. Haile, J. P. O'Connell, "Internal structure of a model micelle via computer simulation. 2. Spherically confined aggregates with mobile head groups", *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 1875-1885
- [8] S. Bandyopadhyay, M. Tarek, M. L. Lynch, M. L. Klein, "Molecular dynamics study of the poly(oxyethylene) surfactant C12EO2 and water", *Langmuir*, **2000**, *16*, 942-946

- [9] D. Frenkel, B. Schmidt, "Understanding molecular simulation", San Diego, *Academic Press Inc.*, **1996**
- [10] M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer simulation of liquids", Oxford, *UK Oxford University Press.*, **1987**
- [11] J. Böcker, J. Brickmann, P. Bopp, "Molecular dynamics simulation study of an n-decyltrimethylammonium chloride micelle in water", *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 712-717
- [12] H. Kuhn, B. Breitzke, H. Rehage, "The phenomenon of water penetration into sodium octanoate micelles studied by molecular dynamics computer simulations", *J. Colloid. Polym. Sci.*, **1998**, *27*, 6824-832
- [13] D. J. Tobias, M. L. Klein, "Molecular dynamics simulations of calcium carbonate/calcium sulfonate reverse micelle", *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 6637-6648
- [14] J. A. Griffiths, D. M. Heyes, "Atomistic simulation of overbased detergent inverse micelles", *Langmuir*, **1996**, *1224*, 2118-2124
- [15] J. Faeder, B. M. Ladanyi, "Molecular dynamics simulations of the interior of aqueous reverse micelles", *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, *104*, 1033-1046
- [16] M. H. Alaimo, T. F. Kumosinski, "Investigation of hydrophobic interactions in colloidal and biological systems by molecular dynamics simulations and NMR spectroscopy", *Langmuir*, **1997**, *13*, 2007-2018
- [17] S. Bandyopadhyay, M. L. Klein, G. J. Martyna, M. Tarek, "Molecular dynamics studies of the hexagonal mesophase of sodium dodecylsulfate in aqueous solution", *Mol. Phys.*, **1998**, *95*, 377-384

- [18] J. C. Shelley, M. Sprik, M. L. Klein, "Structure and electrostatics of the surfactant-water interface", *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **1997**, *103*, 146-154
- [19] P. C. Biggin, J. Breed, H. S. Son, M. S. Sansom, "Simulation studies of alamethicin-bilayer interactions.", *Biophys. J.*, **1997**, *72*, 627-636
- [20] R. Groot, P. Warren, "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation", *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 4423-4435
- [21] P. Hoogerbrugge, J. Koelman, "Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics", *Europhys. Lett.*, **1992**, *19*, 155-160
- [22] E. Lutton, "Phase Behavior of the Dimethyldodecyl Amine Oxide-H<sub>2</sub>O System", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **1966**, 4328-4330
- [23] V. Garamus, K. Kameyama, R. Kakehashi, H. Maeda, "Neutron scattering and electrophoresis of dodecyldimethylamine oxide micelles", *Colloid. Polym. Sci.*, **1999**, *277*, 868-874
- [24] D. L. Chang, H. L. Rosano, A. E. Woodward, "Carbon-13 NMR Study of the Effects of pH on Dodecylamine Oxide Solutions", *Langmuir*, **1985**, *1*, 669-672
- [25] K.W.Herrmann, "Micellar Properties and Phase Separation in Dimethyldodecylamine Oxide-Sodium Halide-Water Systems", *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 1540-1546
- [26] K.W. Herrmann, "Non-ionic-cationic micellar properties of dimethyldodecylamine oxide", *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, 295-300
- [27] H. Kaimoto, K. Shoho, S. Sasaki, H. Maeda, "Aggregation Numbers of Dodecyldimethylamine Oxide Micelles in Salt Solutions", *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 10243-10248

- [28] J. F. Rathman, S. D. Christian, "Determination of Surfactant Activities in Micellar Solutions of Dodecyldimethylamine Oxide", *Langmuir*, **1990**, *6*, 391-395
- [29] H. Zhang, P. L. Dublin, J.I. Kaplan, "Potentiometric and Dynamic Light Scattering Studies of Micelles of Dimethyldodecylamine Oxide", *Langmuir*, **1991**, *7*, 2103-2107
- [30] H. Maeda, "Dodecyldimethylamine oxide micelles: stability, aggregation number and titration properties", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1996**, *109*, 263-271
- [31] Y. Terada, H. Maeda, T. Odagaki, "Surface Energy of Ionized-Neutral Dodecyldimethylamine Oxide Micelles", *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, *101*, 5784-5788
- [32] H. Katsuura, N. Takisawa, M. Mnabe, H. Maeda, "Effect of the protonation equilibrium on the interaction of mixed micelles with their counterions", *Colloid Polym. Sci.*, **1999**, *277*, 261-264
- [33] Y. Imaishi, R. Kakehashi, T. Nezu, H. Maeda, "Dodecyldimethylamine Oxide Micelles in Solutions without Added Salt", *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *197*, 309-316
- [34] K. Fukada, M. Kawasaki, T. Kato, H. Maeda, "Structure of Lyotropic Liquid Crystals of the Dodecyldimethylamine Oxide-HCl-Water System", *Langmuir*, **2000**, *16*, 2495-2501
- [35] M. J. Rang, C. A. Miller, "Behavior of Hydrocarbon/Alcohol Drops Injected into Dilute Solutions of an Amine Oxide Surfactant", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35*, 3233-3240

- [36] G. Platz, C. Thunig, H. Hoffmann, "Iridescent phases in aminoxide surfactant solutions", *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **1990**, *83*, 167-175
- [37] B. M. Bogosian, P.V. Coveney, P.J. Love, "A three-dimensional lattice-gas model for amphiphilic fluid dynamics", *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **2000**
- [38] R. D. Groot, T. J. Madden, "Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation", *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 8713-8724
- [39] P.V. Coveney, K. E. Novik, "Computer simulations of domain growth and phase separation in two-dimensional binary immiscible fluids using dissipative particle dynamics", *Phys. Rev. E.*, **1996**, *54*, 5134-5141
- [40] E. S. Boek, P. V. Coveney, H. N. W. Lekkerderker, "Computer simulation of rheological phenomena in dense colloidal suspensions with dissipative particle dynamics", *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, *89*, 509-9512
- [41] J. B. Gibson, K. Chen, S. Chynoweth, "Simulation of Particle Adsorption onto a Polymer-Coated Surface Using the Dissipative Particle Dynamics Method", *J. Colloid. Interf. Sci.*, **1998**, *20*, 6464-474
- [42] W. Dzwinel, D.A. Yuen, "A Two-Level, Discrete-Particle Approach for Simulating Ordered Colloidal Structures", *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2000**, *25*, 5179-5190
- [43] K. Zhang, C. W. Manke, "Simulation of polymer solutions by dissipative particle dynamics", *Molecular Simulation*, **2000**, 25157-25166
- [44] P. Malfreyt, D. J. Tildesley, "Dissipative Particle Dynamics Simulations of Grafted Polymer Chains between Two Walls", *Langmuir*, **2000**, *16*, 4732-4740
- [45] P. Espanol, "Dissipative particle dynamics for a harmonic chain: A first-principles derivation", *Phys. Rev. E.*, **1996**, *53*(2), 1572-1578

- [46] R. D. Groot, T. J. Madden, D. J. Tildesley, "On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation", *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 9739-9749
- [47] S. M. Willemsen, H. C. J. Hoefsloot, D. C. Visser, P. J. Hamersma, P. D. Iedema, "Modelling Phase Change with Dissipative Particle Dynamics Using a Consistent Boundary Condition", *J. Comp. Phys.*, **2000**, *16*, 2385-2394
- [48] M. Venturoli, B. Schmit, "Simulating the self-assembly of model membranes", *Phys. Chem. Comm.*, **1999**, *101*, 5
- [49] K. Zhang, C. W. Manke, "Simulation of polymer solutions by dissipative particle dynamics", *Mol. Sim.*, **2000**, *25*, 157-166
- [50] J. L. Jones, M. Lal, J. N. Ruddock, N. A. Spenley, "Dynamics of a drop at a liquid/solid interface in simple shear fields: A mesoscopic simulation study", *Faraday Discuss.*, **1999**, *112*, 129-142
- [51] W. Dzwinel, D. A. Yuen, "Matching macroscopic properties of binary fluids to the interactions of dissipative particle dynamics", *Int. J. Mod. Phys. C.*, **2000**, *11(1)*, 1-25
- [52] R. Groot, "Mesoscopic Simulation of Polymer-Surfactant Aggregation", *Langmuir*, **2000**, *167*, 493-7502
- [53] E. G. Flekkoy, P. V. Coveney et al, "Foundations of dissipative particle dynamics", *Phys. Rev. E*, **2000**, *62(2)*, 2140-2157
- [54] N. A. Spenley, "Scaling laws for polymers in dissipative particle dynamics", *EuroPhys. Lett.*, **2000**, *49(4)*, 534-540

- [55] R. E. van Vliet, H. C. J. Hoefsloot, P.J. Hamersma, P.D. Iedema, "Pressure-induced phase separation of polymer-solvent systems with dissipative particle dynamics", *Macromol. Theory Simul.*, **2000**, 9698-9702
- [56] C. Wijmans, B. Smit, R. D. Groot, "Phase behavior of monomeric mixtures and polymer solutions with soft interaction potentials", *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114(17), 7644-7654
- [57] R. D. Groot, K. L. Rabone, "Mesoscopic Simulation of Cell Membrane Damage, Morphologie Change and Rupture by Nonionic Surfactants", *Biophys. J.*, **2001**, 81, 725-736
- [58] S. Jury, P. Blandon, M. Cates, S. Krishna, M. Hagen, N. Ruddock, P. Warren, "Simulation of amphiphilic mesophases using dissipative particle dynamics", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 2051-2056
- [59] P. Espanol, P. Warren, "Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics", *Europhys. Lett.*, **1995**, 30(4), 191-196
- [60] W. Dzwinel, W. Alda, et al., "Using discrete particle approach for large-scale simulation of colloidal aggregates", *Int. J. Modern. Phys. C*, **2000**, 25(6), 361-384
- [61] W. Dzwinel, D. A. Yuen, "A two-level, discrete particle approach for large-scale simulation of colloidal aggregates", *Int. J. Modern. Phys. C*, **2000**, 11(5), 1037-1061
- [62] P. Espanol, "Fluid particle dynamics: A synthesis of dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamics", *Europhys. Lett.*, **1997**, 39(6), 605-610
- [63] P. Espanol, M. Serrano, et al., "Coarse-graining of a fluid and its relation with dissipative particle dynamics", *Int. J. Modern. Phys. C*, **1997**, 8(4), 899-908

- [64] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, "Numerical recipes in C, The Art of Scientific Computing", *Cambridge University Press*, 2. Aufl., London, UK, **1992**
- [65] D. Fincham, D. M. Heyes, "Integration Algorithmus in Molecular Dynamics", *CCP5 Quaterly*, 1982, 6410-6412
- [66] C. A. Marsch, J. M. Yeomans, "Dissipative particle dynamics: the equilibrium for finite time steps", *Europhys. Lett.*, **1997**, 37(8), 511-517
- [67] K. E. Novik, P. V. Coveney, "Finite-difference methods for simulation models incorporating nonconservative forces", *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109(18), 7667-7667
- [68] M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulations of Liquids", *Oxford University Press*, Walton Street, Oxford, **1989**
- [69] W. K. Den Otter, J. H. R. Clarke, "The temperature in Dissipative Particle Dynamics", *J. mod. Phys. C.*, **2000**, 11, 1179-1193
- [70] H. J. Stetter, "Analysis of discretization methods for ordinary differential equations", *Springer*, Berlin, **1973**
- [71] N. S. Martys, R. D. Mountain, "Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions", *Phys. Rev. E*, **1999**, 59(3), 3733-3736
- [72] J. B. Gibson, K. Chen, "The equilibrium of a velocity-Verlet type algorithm for DPD with finite time steps", *Int. J. Modern. Phys. C*, **1999**, 10(1), 241-261
- [73] B. M. Forrest, U. W. Suter, "Accelerated equilibration of polymer melts by time-coarse-graining", *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102(18), 7256-7266

- [74] P. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", *Cornell University Press*, New York, Ithaca, **1953**
- [75] J. Bicerano, "Prediction of polymer properties", *Marcel Dekker*, 2. Aufl., New York, **1996**
- [76] C. Fan, B. Olafson, M. Blanko, S. Hsu, "Aplikation of Molekular Simulation To Derive Phase Diagrams of Binary Mixtures", *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3667-3676
- [77] Molecular Simulations Inc., Programm Cerius2, "Manuals"
- [78] M. Blanko, "Molecular Silverware. I. General Solutions to Excluded Volume Constrained Problems", *J. Comput. Chem.*, **1991**, *12*, 237-247
- [79] U. Burtkert, N. L. Allinger, "Molecular Mechanics", *American Chemical Society*, Washington DC, **1982**
- [80] H. Sun, "COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications-Overview with Details on Alkene and Benzene Compounds", *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 7338-7364
- [81] J. E. Lennard-Jones, "The Determination of Molecular Fields. II. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature", *Proc. Roy. Soc.*, London, 1924, *106*, A441
- [82] J. E. Lennard-Jones, "The Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas", *Proc. Roy. Soc.*, London, **1924**, *106*, A463
- [83] H. Sun, D. Rigby, "Polysiloxanes: Ab Initio Force Field And Structural, Conformational And Thermophysical Properties", *Spectrochimica Acta (A)*, **1997**, *53*, 1301b

- [84] H. Sun, P. Ren, J.R. Fried, "The COMPASS Force Field: Parametrization and Validation for Polyphosphazenes", *Computational and Theoretical Polymer Science*, **1998**, 8(1/2), 229
- [85] [www.msi.com](http://www.msi.com)
- [86] R. G. Laughlin, "The Aqueous Phase Behaviors of Surfactants", London, *Academic Press*, **1994**
- [87] M. D. Gehee, "Microscopy Society of America", *Bayley Ganatt-Reed*, **1994**, 448-449
- [88] P. Ekwall, "Advances in Liquid Crystals", Vol. 1 (G. H. Brown ed.), *New York Academic Press*, **1975**, 24-52
- [89] E. L. Thomas, D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, G. L. Handlin, L. G. Fetters, "Ordered Bicontinuous Double-Diamond Structure of Star Block Copolymers: A New Equilibrium Microdomain Morphology", *Macromolecules*, **1986**, 19, 2197-2202
- [90] E. L. Thomas, D. M. Anderson, C. S. Henke, D. Hoffman, "Periodic area-minimizing surfaces in block copolymers", *Nature*, **1988**, 334, 598-601
- [91] J. P. R. B. Walton, D. J. Tildesley, J. S. Rowlinson, J. R. Henderson, "The pressure tensor at the planar surface of a liquid", *Mol. Phys.*, **1983**, 48, 1357-1368
- [92] A. H. Demond, A. S. Lindner, "Estimation of Interfacial Tension between Organic Liquids and Water", *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, 27, 2318-2331
- [93] I. Szleifer, A. Ben-Shaul, W. M. Gelbart, "Chain Packing Statistics and Thermodynamics of Amphiphile Monolayers", *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 5081-5089

- [94] M. J. Rosen, "Surfactants and Intefacial Phenomena", *A Wiley-Intescience publication*, **1978**
- [95] S. Stoyanov, V. Paunov, H. Kuhn, H. Rehage, W. Rybinski, M. Hloucha, B. Gluesen, "Polymers attached at Interface: Comparison between Self-Consisted Field Theory and Dissipative Particle Dynamics Computer Simulations", *Macromolecules*, submitted
- [96] B. Schmit, A. G. Schlijper, L. A. M. Ruppert, N. M. Os, "Effect of Chain Lenght of Surfactants on the Interfacial Tension: Molecular Dynamics Simulations and Experiments", *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 6933-6935
- [97] E. M. Lee, R. K. Thomas, J. Penfold, R. C. Ward, "Structure of Aqueous Dicyltrimethylammonium Bromide Solution at the Air/Water Surface Studied by the Specular Reflection of Neutrons", *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 381-388
- [98] E. M. Lee, E. A. Simister, R. K. Thomas, J. Penfold, "Neutron reflection study of a double-chained sugar surfactant", *Colloque de Physique C*, **1989**, *50*, 75-81
- [99] E. M. Lee, E. A. Simister, R. K. Thomas, J. Penfold, "The application of neutron reflection to the study of layers adsorbed at liquid interfaces", *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **1990**, *82*, 99-103
- [100] G. Gompper, M. Schick, "Correlation between structural and interfacial properties of amphiphilic systems", *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*, 1116-1119
- [101] K. Dawson, "Connection of microstructure to rheology in a microemulsion model", *Phys. Rev. A.*, **1987**, *35*, 1987
- [102] J. Meunier, "Physics of Amphiphilic Layers", *Physique Lett.*, **1985**, *46*, 1005-1014

- [103] J. C. Shelley, M. Y. Shelley, "Computer simulation of surfactant solutions", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 5, 101-110
- [104] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, „Moleküldynamik-Computersimulationen; Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie“, *Ang. Chem.*, **1990**, 102, 1020-1055
- [105] H. Kuhn, H. Rehage, „Molecular dynamics computer simulations of surfactant monolayers: monododecyl pentaethylene glycol at the surface between air and water“, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 8493-8501
- [106] J. P. R. Walton, D. J. Tildesley, J. S. Rowlinson, J. R. Henderson, " The pressure tensor at the planar surface of a liquid", *Mol. Phys.*, **1983**, 48
- [107] D. Everet, "Basic Principles of Colloid Science", *The Royal Society of Chemistry*, London, **1998**
- [108] Y. Talmon, „Cryogenic Temperature Transmission Electron Microscopy in the Study of Surfactant Systems“, Chap. 5 in “Modern Characterization Methods of Surfactant Systems”, *Macel Dekker*, N. Y, **1999**, 147-178
- [109] D. Danino, A. Bernheim-Groswasser, Y. Talmon, „Digital Cryogenic Transmission Electron Microscopy: an Advanced Tool for Direct Imaging of Complex Fluids“, *Coll. Surf.*, in press.
- [110] C. E. Fairhurst, S. Fuller, J. Gray, M. Holmes, G. J. T. Tiddy, “Lyotropic Surfactant Liquid Crystals” in “Handbook of Liquid Crystals”, *Willey-VCH*, Weinheim **1998**, Vol. 3, 341-392
- [111] C. Tanford, “Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2.´nd ed..”, *Krieger Publishing Company*, Malabar **1991**

- [112] S. J. Marrink, D. P. Tieleman, A. R. van Buuren, H. J. C. Berendsen, "Membranes and Water: An interesting relationship", *Faraday Discuss.*, **1996**, 103, 1-11
- [113] L. J. Chen, S. Y. Lin, C. C. Huanf, „Effect of Hydrophobic Chain Length of Surfactants on Enthalpy-Entropy Compensation of Micellization“, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 4350-4356
- [114] A. Wallqvist, D. G. Covell, "On the Origins of the Hydrophobic Effect: Observation from Simulations of n-Dodecane in Model Solvents", *J. Biophys.*, **1996**, 71, 600-608
- [115] G. Hummer, S. Garde, A. E. Garcia, A. Pohorille, L. R. Pratt, " An information theory model of hydrophobic interactions", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, 8951-8955
- [116] D. van Belle, S. J. Wodak, "Molecular Dynamics Study of Methane Hydration and Methane Association in a Polarizable Water Phase", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 647-652

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name Ekaterina Ryjkina  
Geburtstag und –ort 13.07.1967 in Orscha, UdSSR  
Staatsangehörigkeit russisch

### Schulausbildung

09/1974 – 06/1984 Oberschule Nr.7 in Orscha  
06/1984 – 09/1984 Abitur an M. W. Lomonossow-Hochschule für chemische Feintechnologie, Moskau

### Berufstätigkeit

01/1992 – 09/1993 Technische Assistentin bei der italienischen IHK (Centro estero camere di commercio del Veneto) in Moskau  
09/1996 – 07/1999 Laborleiterin bei der Firma Chinesische Heilkräuter P. Weinfurth, Hernerstr. 299, Haus 6. 44809 Bochum  
07/1999 – 02/2000 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Essen  
seit 02/2002 Wissenschaftliche Assistentin am Institut für Physikalische Chemie der Universität Essen

### Studium

06/84 – 07/91 Studium in Moskau an der M. W. Lomonossow-Hochschule für chemische Feintechnologie  
Abschluss: Diplom Ingenieur  
Diplomarbeit: „Röntgendiagnostische Strukturanalyse von Halbleiteroberflächen, während der plasma-chemischen Bearbeitung GaAs-Plastinen“

### Promotion

01/2001 – 05/2002 „Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Aminoxid-Tenside in Wasser an Wasser/Öl-Grenzflächen durch Dissipative Partikel Dynamik“, Institut für Physikalische Chemie, Prof. Dr. H. Rehage, Essen

## Liste der Veröffentlichungen

### Publikationen

E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch dissipative Partikel Dynamik ", SEPAWA Proceeding, 2000, 1-14.

E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage, F. Müller, J. Peggau: „Moleküldynamik-Computersimulation des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside“, Angewandte Chemie, 2002, 114(6), 1025-1028.

E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch dissipative Partikel Dynamik“, SÖFW, 2002, 128, 1-5.

E. Ryjkina, S. Stoyanov, H. Kuhn, H. Rehage, F. Müller, J. Peggau,: „Mesoscale computer simulations of the surface activity of amphoteric surfactants: Dissipative particle Dynamics study of the interfacial tension of amine oxides“, Langmuir, 2002, eingereicht

H. Kuhn, E. Ryjkina, F. Müller, J. Peggau: „Mesoscale Computer-simulations of the Surface Activity of Amphoteric Surfactants: Dissipative Dynamics Study of the Interfacial Tension of Amine Oxides “, 32 CED Annual Meeting Proceeding, 2002, 213

### Poster

03.-04.04.2000 Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: “Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch Dissipative Partikel Dynamik“, Würzburger Tagung: Fortschritte für Wasch- und

## Liste der Veröffentlichungen

---

- Reinigungsmittel, 14. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe  
Waschmittelchemie in Würzburg
- 1.-3.04.2000 E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch Dissipative Partikel Dynamik", Bunsentagung 2000, 99 Hauptversammlung, Hauptthema: „Chemische und elektrochemische Energie- Speicherung und –Wandlung“, Würzburg
- 23.-25.05.2000 E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: „Molecular Modelling in der Kolloidforschung“, Messe „Achema“, in Frankfurt
- 29.–31.05.2000 E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch Dissipative Partikel Dynamik", 14 Molecular Modelling Workshop in TH-Darmstadt
- 27.-28.10.2000 E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch Dissipative Partikel Dynamik", SFB 452 Symposium in Bochum
- 21.-23.05.2001 E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: "Entwicklung neuer Geruchsabsorber durch Molecular Modelling Computersimulation", 15 Molecular Modelling Workshop in TH-Darmstadt
- 17.–19.10.2001 E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: "Entwicklung neuer Geruchsabsorber durch Molecular Modelling Computersimulation", Kongress der SEPAWA 2001, Bad Dürkheim
- 14.12.2001 E.Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: Poster und PC-Präsentation: „Die Computersimulation als moderne Methode zur Untersuchung umweltchemischer Prozesse“, Studiumorientierungstage bei Arbeitsamt in Essen

## Liste der Veröffentlichungen

---

10.-12.04.2002 E. Ryjkina, H. Kuhn, H. Rehage: " Mesoscale Computersimulations of the Surface Activity of Amphoteric Surfactants: Dissipative Dynamics Study of the Interfacial Tension of Amine Oxides", 32 CED Annual Meeting, Barcelona, Spanien

### **Vorträge:**

17.-28.07.2000 „Die Computersimulation als moderne Methode zur Untersuchung umweltchemischer Prozesse“, Bundesweite Sommeruniversität für Frauen in Naturwissenschaft und Technik, Universität Essen

03.01.2001 "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch „Dissipative-Particles-Dynamics“, Neujahrskolloquium des Fachbereichs Chemie Universität Essen

28.-29.03.2001 "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch „Dissipative-Particles-Dynamics“, Nachwuchstagung der Kolloid- und Grenzflächenforschung, Sondersymposium auf der InCom 2001, Düsseldorf

23.07-3.08.2001 „Die Computersimulation als moderne Methode zur Untersuchung umweltchemischer Prozesse“, Bundesweite Sommeruniversität für Frauen in Naturwissenschaft und Technik, Universität Essen

17.–19.10.2001 Eröffnungsvortrag "Berechnung des Phasenverhaltens nichtionischer Tenside durch dissipative Partikel-Dynamik", 48. Kongress der SEPAWA 2001, Bad Dürkheim

14.01.2002 DPD-Berechnungen von Tensid Phasen-Diagrammen“, Interdisziplinäres Seminar mit AG Prof. Schmidt, Uni Essen

## Liste der Veröffentlichungen

---

25.-27.01.2002 „Molecular Modelling Untersuchungen zur Phasenstrukturbildung nichtionischer Tenside. Ein Beitrag zur Entwicklung neuartiger Gelreiniger“, Interdisziplinäres Materialwissenschaftliches Seminar in Geldern

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Einsatz von unterschiedlichen Computersimulationsverfahren zur Lösung von differenzierten Fragestellungen. DPD: Dissipative-Partikel-Dynamik, MC: Monte Carlo, LB: Lattice-Boltzmann, LGA: Lattice-Gas-Automata, CFD: Consistent-Fluid-Dynamics Simulationmethode	2
<b>Abbildung 2:</b> Schematisches DPD-Modell eines binären Tensid-/Wasser-Systems mit Hilfe eines dimeren Tensid-Modells	7
<b>Abbildung 3:</b> Schematisches DPD-Modell eines binären Tensid /Wasser-Systems mit Hilfe eines Mehrteilchen-Tensid-Modells	8
<b>Abbildung 4:</b> Berechnung der Paarkontaktenergie	23
<b>Abbildung 5:</b> Berechnung der Koordinationszahl $Z_{AB}$ durch das Packen von nächsten Nachbarn um das Zentralmolekül (nicht schraffiert)	26
<b>Abbildung 6:</b> Die Strukturbildung und Aggregationsformen in Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration.	32
<b>Abbildung 7</b> Hypothetisches Zustandsdiagramm eines binären Tensid/Wasser-Systems	35
<b>Abbildung 8:</b> Vektorielle Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen in der Volumen- und Grenzphase.	37
<b>Abbildung 9:</b> Experimentell ermitteltes Phasendiagramm des DDAO/Wasser-Systems.	39
<b>Abbildung 10:</b> Strukturformel des Dodecyldimethylaminoxides	39
<b>Abbildung 11:</b> Schematische Darstellung des Simulationsmodells. Aufteilung des Dodecyldimethylaminoxid-Moleküls in zwei DPD-Partikel. Partikel C (gelb) und N (rot) sind durch eine harmonische Feder verbunden. Wasser wird als isolierter DPD-Partikel W (blau) behandelt.	40
<b>Abbildung 12:</b> Schematische Darstellung der Arbeitsschritte für die Berechnung der DPD-Wechselwirkungsparameter am Beispiel der C und N Partikel.	42
<b>Abbildung 13:</b> Die DPD-Fragmente von Dodecyldimethylaminoxid repräsentiert durch die van-der-Waals-Oberflächen. a) hydrophobes C Partikel; b) hydrophiles N Partikel	43
<b>Abbildung 14:</b> Paarkontaktenergieberechnungen zur Ermittlung des Wechselwirkungsparameters $a_{CN}$ (b) und $a_{NN}$ (a)	44
<b>Abbildung 15:</b> Die $E_{\text{misch}}$ (a)- und $\chi$ -Werte (b) für das C-N-Paar	45

## Liste der Veröffentlichungen

---

- Abbildung 16:** DPD-Wechselwirkungsparameter  $\Delta a_{AB}$  in Abhängigkeit von der Temperatur 47
- Abbildung 17:** a) „Stäbchen-Modell“ – blau sind die hydrophilen und gelb sind die hydrophoben Partikel dargestellt; b) Isodichtedarstellung von hydrophilen (gelb) und hydrophoben (blau) Partikeln; c) Isodichteprofil von hydrophilen Partikeln mit farbkodierter Dichteverteilung (rot sind die konzentriertesten und blau konzentrationsarme Bereiche) \_\_\_\_\_ 49
- Abbildung 18:** Schematische Abbildung der Querschnittsebene mit den Koordinaten  $(x=0, y=0, z=z1)$  durch die Simulationsbox mit kugelförmigen Aggregat \_\_ 50
- Abbildung 19:** Darstellung des Querschnittes in der Ebene, Ermittlung der Hauptachsen von dem Kreis \_\_\_\_\_ 51
- Abbildung 20:** Schematische Abbildung der Querschnittsebene mit den Koordinaten  $(x=0, y=Y1, z=0)$  durch die Simulationsbox, die das kugelförmigen Aggregat in der Mitte durchschneidet \_\_\_\_\_ 51
- Abbildung 21:** Das experimentelle Phasendiagramm der DDAO/Wasser-Systems [22]. Die roten und blauen Punkte sind die berechneten Werte. \_\_\_\_\_ 53
- Abbildung 22:** Die berechneten mizellaren Phasen mit steigender Tensidkonzentration über jeweils 100.000 Zeitschritte: 1)  $x_{DDAO}=0,01$ , 2)  $x_{DDAO}=0,05$ , 3)  $x_{DDAO}=0,10$  \_\_\_\_\_ 54
- Abbildung 23:** Zeitaufgelöste Darstellung der berechneten mizellaren Phase bei  $x_{DDAO}=0,25$  und  $T=303,15K$ : a) nach 20.000 Zeitschritten (3,7ns), b) nach 40.000 Zeitschritten (7,5ns), c) nach 60.000 Zeitschritten (11,2ns), d) nach 100.000 Zeitschritten (18,7ns) \_\_\_\_\_ 54
- Abbildung 24:** Die Isodichteprofile im Querschnitt durch die Simulationsbox für die mizellare Phase bei  $x_{DDAO}=0,25$  und  $T=303,15K$ . a) für die hydrophoben C-Partikel, b) für hydrophile N-Partikel \_\_\_\_\_ 55
- Abbildung 25:** Darstellung der mizellaren Phase bei  $x_{DDAO}=0,30$ : a) Isodichtemodell bei  $\rho=2,5$  von hydrophoben DPD-Teilchen bei  $T=303,15K$  b) Isodichtemodell bei  $\rho=2,5$  von hydrophoben DPD-Teilchen bei  $T=363,15K$  \_\_\_\_\_ 56
- Abbildung 26:** Die elektronmikroskopische Aufnahme (a) [87] und ein Querschnitt durch die hexagonale Phase nach der DPD-Simulation b) \_\_\_\_\_ 57
- Abbildung 27:** Darstellung der hexagonalen Phase ( $x_{DDAO}=0,50$ ,  $T=303,15 K$ ): a) Stäbchenmodell: Rot sind die hydrophilen und gelb die hydrophoben DPD-Teilchen dargestellt; b) Isodichteprofil des Wassers im Querschnitt durch

## Liste der Veröffentlichungen

---

- die Simulationsbox (rot sind wasserreiche- und blau wasserarme Bereiche mit abnehmender Dichte dargestellt); c) Isodichtemodell bei  $\rho=2,5$  von hydrophoben DPD-Teilchen \_\_\_\_\_ 58
- Abbildung 28:** Simulierte hexagonale Phase ( $X_{DDAO}=0,50$ ;  $T=333,15K$ ) bei unterschiedlichen Simulationszeiten(a: 1,9ns, b: 9,3ns, c:18,7 ns, d: 28,0ns, e: 33,6ns f: 37,4) \_\_\_\_\_ 58
- Abbildung 29:** Isodichteprofil der Simulationsbox (Dichteprofil von hydrophoben Teilchen) \_\_\_\_\_ 59
- Abbildung 30:** Durch DPD berechnete lamellare Phase: a) Stäbchen Modell: gelb-hydrophob, rot-hydrophil; b) Isodichteprofil im Querschnitt der Simulationsbox: rot sind wasserreiche blau wasserarme Bereiche dargestellt \_\_\_\_\_ 60
- Abbildung 31:** Isodichteprofile im Querschnitt der Simulationsbox: Entwicklung der lamellaren Phase nach a) 1.000 (0,19ns), b) 2.000 (0,38ns), c) 3.000 (0,56), d) 4.000 (0,75ns), e) 5.000 (0,93ns) Integrationsschritte. Grün sind wasserreiche, blau wasserarme Bereiche dargestellt \_\_\_\_\_ 61
- Abbildung 32:** a) „Stäbchen-Darstellung“ der lamellaren Phase; b) Isodichtedarstellung von hydrophoben (C) Partikeln bei  $\rho_C=2,0$  \_\_\_\_\_ 62
- Abbildung 33:** Isodichteprofile der hydrophoben- (a), hydrophilen-(b) und Wasser-Partikel (c). Die Partikeldichten sind farbkodiert: blau sind konzentrationsarme und braun sind Bereiche mit hoher Konzentration abgebildet \_\_\_\_\_ 63
- Abbildung 34:** Darstellung der berechneten Phasen in Phasengrenzbereichen bei  $T=303,15K$  und einer Tensidkonzentration von: 1)  $x_{DDAO}=0,30$ ; 2)  $x_{DDAO}=0,35$ ; 3)  $x_{DDAO}=0,60$ ; 4)  $x_{DDAO}=0,65$ ; 5\_a) und 5\_b)  $x_{DDAO}=0,70$  \_ 64
- Abbildung 35:** a) Schematische Darstellung einer bikontinuierlich-kubischen Phase [86], b) durch die DPD-Berechnungen ermittelte kubische Phase bei  $x=0,70$  \_\_ 65
- Abbildung 36:** Schematischer Aufbau der Tenside sowie der Kohlenwasserstoffmoleküle durch unterschiedliche DPD-Partikel. \_\_\_\_\_ 66
- Abbildung 37:** a) DPD-Simulationsbox mit Wasser (blau) und Dodecan (gelb) nach 60.000 Simulationsschritten; b) Das Dichteprofil des Wassers (blau) und des Öls (orange) entlang der X-Achse der Simulationsbox \_\_\_\_\_ 69
- Abbildung 38:** Experimentell ermittelte (blau) und berechnete (rot) Grenzflächenspannungen für verschiedene Öl/Wasser-Systeme in

- Abhängigkeit von der Länge der Kohlenwasserstoffkette (a) nicht umgerechnet, (b) umgerechnet* \_\_\_\_\_ 71
- Abbildung 39:** *Dichteprofile im Querschnitt durch die Simulationsbox (senkrecht zur Y-Achse) des berechneten DDAO/Wasser/Dodecan-Systems. Die Gesamtzahl der Tensidmoleküle beträgt 160. Das Dichteprofil der Wasser-Partikel ist mit blauen- und der Öl-Partikel mit der orangenen Linie dargestellt. Hydrophile (N) Partikel sind rot und hydrophobe: C1 - hellgrün, C2 – dunkel gelb, C3 – hellblau, und C4 – dunkelgrün gezeichnet.* \_\_\_\_\_ 73
- Abbildung 40:** *Tensidmoleküle an der Wasser/Öl-Grenzfläche (Wasser- und Öl-Partikel sind nicht gezeichnet). Die hydrophilen Kopfgruppen sind durch die roten Kugeln und der hydrophobe Teil des Tensides durch die gelbe zylindrische Linie dargestellt: a) 11; b) 25 und c) 50 Tensidmoleküle* \_\_\_\_\_ 74
- Abbildung 41:** *a) Experimentell gemessene Grenzflächenspannungen ( $\gamma_{Exp}$ ) des DDAO/Wasser/Hexan-Systems in Abhängigkeit der Tensidkonzentration ( $\ln C_{DDAO}$ ); b) Berechnete Grenzflächenspannungen für das DDAO/Wasser/Hexan-System ( $\gamma_{DPD}$ ) als Funktion der Grenzflächenkonzentration ( $\Gamma$ ) des Tensides (blaue Punkte, rot ist die polynomiale Anpassungskurve dargestellt)* \_\_\_\_\_ 75
- Abbildung 42:** *Die aus DPD-Berechnungen (s. Abbildung 41 b) ermittelten Grenzflächenspannungen des DDAO/Wasser/Hexan-Systems in Abhängigkeit von der Anzahl Tensidmoleküle pro Grenzfläche ( $A$ ) in der SCF-Skalierung (blaue Punkte) sowie die lineare Anpassung (rote Linie)* \_\_\_\_\_ 78
- Abbildung 43:** *Schematische Darstellung des Effektes der Länge der hydrophoben Ketten auf die cmc und die Grenzflächenspannung* \_\_\_\_\_ 79
- Abbildung 44:** *Nach Gleichung 36 berechnete Grenzflächenspannungen ( $\gamma_{DPD}$ ) in Abhängigkeit von der Anzahl der Tensidmoleküle ( $N$ ) mit unterschiedlichen Kettenlängen (C5 - grün, C4 - rot, C3 - schwarz)* \_\_\_\_\_ 80
- Abbildung 45:** *Ergebnisse der berechneten Tensid/Wasser/Öl-Systeme bei Tensidkonzentrationen a) unterhalb- und b) oberhalb der cmc. a) die Grenzfläche zwischen Öl (gelb) und Wasser (nicht dargestellt): Tensidmoleküle (rot-weiß) sind an der Grenzfläche als Monoschicht adsorbiert. b) Ausbildung von Mizellen in der Wasserphase bei weiterer Zugabe an Tensid (nach weiteren 25.000 Zeitschritten)* \_\_\_\_\_ 83

## Liste der Veröffentlichungen

---

- Abbildung 46:** Dichteprofil der Wasser-Partikel ( $W$ ) im Querschnitt der Simulationsbox aus Abbildung 45 b)d bezeichnet die depletion Schicht \_\_\_\_\_ 84
- Abbildung 47:** Dichteprofil des Wassers durch den Querschnitt der Simulationsbox. a) Dreidimensionale Darstellung mit Farbdifferenzierung von unterschiedlichen Dichten; b) zweidimensionale Darstellung mit nach  $Y$  gemittelten Wasserdichten \_\_\_\_\_ 85
- Abbildung 48:** Darstellung einer mizellaren Phase des DDAO/Wasser-Systems berechnet mit dem Mehrteilchen-(a) und mit dem dimeren (b) DPD-Modell. Gelb sind hydrophile- und weiß sind hydrophobe DPD-Partikel dargestellt. Wasser-Partikel sind nicht abgebildet. \_\_\_\_\_ 87
- Abbildung 49:** Zeitaufgelöste Darstellung der berechneten mizellaren Phase durch das Mehrteilchen-Modell bei  $X_{DDAO}=0,15$  und  $T=303,15K$  nach: 1) 0,7ns; 2) 1,4ns; 3) 2,1ns; 4) 2,8ns; 5) 4,3ns; 6) 5,0ns; 7) 6,4ns; 8) 8,6ns; 9) 10,7ns; 10) 12,8ns; 11) 14,2ns. Blau sind die Isodichten der hydrophoben (C) Partikeln bei  $\rho_C=2,5$  gezeichnet. \_\_\_\_\_ 88
- Abbildung 50:** a)Elektronenmikroskopische Aufnahme von stäbchenförmigen Mizellen der 0,1% Lösung des Harbons B (quaternäres Ammonium-Tensid) [107]; b) berechnete stäbchenförmigen Mizellen in der wässrigen Lösung des DDAO (blau ist die Isodichte von hydrophoben (C) Partikeln bei  $\rho_W=2,5$  dargestellt); c) Isodichteprofil im Querschnitt der Simulationsbox (Konzentration an Wasser-Teilchen ist farbcodiert) \_\_\_\_\_ 89