

Universität Rostock
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie
Abteilung für Physikalische und Theoretische Chemie

Molekulardynamische Simulation von Quecksilber in wässrigen NaCl-Lösungen

Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science
Bearbeitungszeitraum: 27. Mai bis 29. Juli 2013

Autor:
Robert Giessmann
Parkstraße 52
18057 Rostock
rgiessmann@gmail.com

Gutachter:
Prof. Dr. Ralf Ludwig

Zweitgutachter:
Dr. Dietmar Paschek

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzzusammenfassung	1
2	Einleitung	2
2.1	Motivation	2
2.2	Löslichkeit von Quecksilber	3
2.3	Salzeffekte	8
3	Methodik	10
3.1	Molekulardynamische Simulationen	10
3.2	TIP4P-Ew-Wasser	11
3.3	Berechnung des exzess-chemischen Potentials	11
3.4	Rechnen auf dem Cluster	14
4	Ergebnisse	16
4.1	System I und II	16
4.1.1	Dynamik der Systeme I und II	17
4.1.2	Löslichkeiten in den Systemen I und II	22
4.1.3	Entwicklung von Beschreibungsgleichungen	29
4.2	System III	37
4.2.1	Entwicklung neuer Lennard-Jones-Parameter	37
4.2.2	Dynamik des Systems III	40
4.2.3	Löslichkeiten in System III	41
5	Zusammenfassung	45
6	Ausblick	46
	Abbildungsverzeichnis	47
	Tabellenverzeichnis	48
	Literaturverzeichnis	49

1 Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Wirkung von Salinität und Temperatur auf das Lösungs- und Diffusionsverhalten von Quecksilber in wässrigen Natriumchloridlösungen untersucht. Zur Ermittlung der physikalischen Eigenschaften wie Dynamik und Löslichkeit wurden molekulardynamische Simulationen durchgeführt und ausgewertet.

Ergebnis der Betrachtungen sind einfach anwendbare Gleichungen für thermodynamische Größen wie die freie Solvatationsenergie und die Henrykonstante sowie Erkenntnisse über den Einfluss von Quecksilber-, Salzkonzentration und die Verwendung verbesserter Potentialmodelle für die Beschreibung des gelösten NaCl.

Es werden anhand experimenteller Daten für die Löslichkeit von Quecksilber in reinem Wasser optimierte Lennard-Jones-Parameter für die Simulation von gelöstem Quecksilber in wässrigen Medien vorgeschlagen.

2 Einleitung

Quecksilber ist als eines der wenigen in der Natur elementar vorkommenden Metalle schon seit langem bekannt. Schon Paracelsus verwendete Quecksilberderivate als Heilmittel¹; noch immer wird es für die Extraktion von Gold in der Erzverarbeitung, sowie als Silberamalgam in der Zahnmedizin benutzt.² Heutzutage ist bekannt, dass Quecksilber und insbesondere Quecksilber(I)-Verbindungen toxische Wirkungen haben und sich in den Nahrungsketten anreichern.³ Die vermehrte, anthropologisch verursachte Emission von Quecksilber (u.a. durch Verbrennung von verschiedenen stark quecksilberhaltigen fossilen Brennstoffen wie z.B. Erdöl⁴) fällt so durch die Nahrungsaufnahme schnell negativ auf die Menschheit zurück.³

Insbesondere für die Öko- und Geowissenschaften ist es wichtig, gute globale Modelle für die Quecksilbertransportprozesse zu haben, die es u.a. ermöglichen, den anthropologischen Einfluss auf die Quecksilberkonzentrationen in Hydro-, Geo- und Biosphäre abzuschätzen und Faktoren für den Austausch zwischen diesen zu kennen.⁵ Aber auch im kleinräumigen Bereich gibt es z.B. in der Ostsee große Konzentrationsgefälle und diverse Anreicherungs- und Abbauprozesse.⁶ Nichtzuletzt ist es auch im (umwelt-)politischen Kontext wichtig, die Gefahren der Quecksilberemission und die Verteilung des (auch natürlich vorhandenen) Quecksilbers einschätzen zu können.

2.1 Motivation

Aufgrund der Toxizität von Quecksilber und seinen Verbindungen sind Experimente zu diesen Fragen nur unter Sicherheitsvorkehrungen im Labor durchführbar und werden dadurch zeitaufwändig und teuer. Die Computersimulation bietet hier entscheidende Vorteile: Sofern passende Wechselwirkungs-Parameter vorhanden sind, lassen sich für alle Stoffe Eigenschaften ermitteln, welche teils sogar quantitativ mit experimentell ermittelten Daten übereinstimmen. Diese Simulationen können dann auf eine Vielzahl von neuen Problemfeldern angewendet werden und ermöglichen so eine Vorhersage der Eigenschaften.

Für eine Simulation, die auch quantitativ die experimentellen Ergebnisse vorhersagen können soll, ist es wichtig, genaue Wechselwirkungs-Parameter zur Hand zu haben. Für gelöstes Quecksilber in wässrigen NaCl-Lösungen waren uns diese bisher nicht bekannt. Anhand bereits publizierter Parametersätze haben wir deshalb das Lösungsverhalten von Quecksilber erstmals untersucht und mit experimentellen Löslichkeitsdaten⁷ verglichen.

2.2 Löslichkeit von Quecksilber

Quecksilber nimmt unter den Metallen eine Sonderstellung ein: es ist als einziges Element neben Brom bei Raumtemperatur flüssig, besitzt eine hohe spezifische Dichte und einen großen Dampfdruck, gleichzeitig ist es inert und glänzt metallisch.² Quecksilberdampf hingegen ist farblos und kaum wahrnehmbar.²

Experimentell wurde zur Ermittlung der Löslichkeit von Quecksilber anfangs flüssiges Quecksilber mit Wasser gemischt. Es konnte aber gezeigt werden, dass dies mit der Absorption von Quecksilberdampf in Wasser gleichbedeutend ist.⁸ Experimentell wird eine Sättigung von Wasser mit Quecksilber deshalb dermaßen gestaltet, dass Quecksilberdampf durch Wasser geperlt wird oder beides vernebelt wird.⁷ Das Quecksilber geht in beiden Fällen vorwiegend elementar in Lösung und ist dort stabil.⁹ Gerade in der geowissenschaftlichen Literatur wird deshalb häufig von Dissolved Gaseous Mercury, kurz DGM, geredet.

In der wissenschaftlichen Literatur werden zusätzlich noch Abgrenzungen zu „sämtlichen gelösten, Quecksilber beinhaltenden Teilchen“ (meist als Hg_T benannt) oder „alle Quecksilber beinhaltenden Teilchen in der Atmosphäre“ (Hg_{atm} , manchmal auch TGM = Total Gaseous Mercury) getroffen.^{10;11;12} Ich möchte im Rahmen dieser Arbeit deshalb bei der Benennung DGM für hydratisiertes elementares Quecksilber bleiben.

Betrachtet man die Löslichkeit von Edelgasen in wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur, ergibt sich ein Trend zu besserer Löslichkeit bei steigender Ordnungszahl.¹³ Es ist nicht von der Hand zu weisen, dass $\text{Hg}(0)$ aufgrund seiner besonderen Eigenschaften durchaus als edelgasähnlich angesehen werden kann, insbesondere in Dampfform bzw. als monoatomares, gelöstes Teilchen. Aufgrund der Ordnungszahl des Quecksilbers ist also eine noch bessere Löslichkeit als für die von Xenon zu erwarten.

In Abb. 2.1 ist eine Darstellung experimenteller Daten für das Löslichkeitsverhalten von Edelgas und Quecksilber in Wasser als Funktion der Temperatur gegeben. Das Verhalten der Edelgase kann qualitativ auch für Quecksilber erwartet werden; die These des Zusammenhangs von Löslichkeit und Ordnungszahl wird bestätigt. Im Temperaturbereich von 280 K bis 310 K, in dem uns experimentelle Daten vorliegen, ist die Löslichkeit des Quecksilber hierbei mehr als eine Größenordnung höher als die des Xenons.

Literaturwerte. In der Literatur sind diverse Werte zur Löslichkeit von Quecksilber in reinem Wasser bzw. NaCl-Lösungen oder artifiziellem Meerwasser zu finden.^{15;16;17;18;8} Eine Übersicht wird in Abb. 2.2 gegeben, bei 25°C liegt die Löslichkeit bei ca. 60 µg pro Liter Wasser, also ca. $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ oder ca. 60 mg pro m^3 . In der Ostsee liegen die Quecksilberkonzentrationen beispielsweise aber nur in der Größenordnung von 10 bis 32 ng m^{-3} (s. Tab. 2.1). Für diesen konkreten Fall, bei dem es sich um die Betrachtung von natürlichem Meerwasser handeln soll, bedeutet dies, dass wir es mit stark verdünnten Lösungen zu tun haben. Nichtsdestotrotz kann sogar in natürlichen Gewässern gelegentlich eine Übersättigung mit Quecksilber gefunden werden.²⁰

Der Lösungsprozess. Nach aktuellem Wissensstand wird der Lösungsprozess von unpolaren Teilchen durch zwei Prozesse dominiert: i) Dem Ausbilden eines Solvatkäfigs

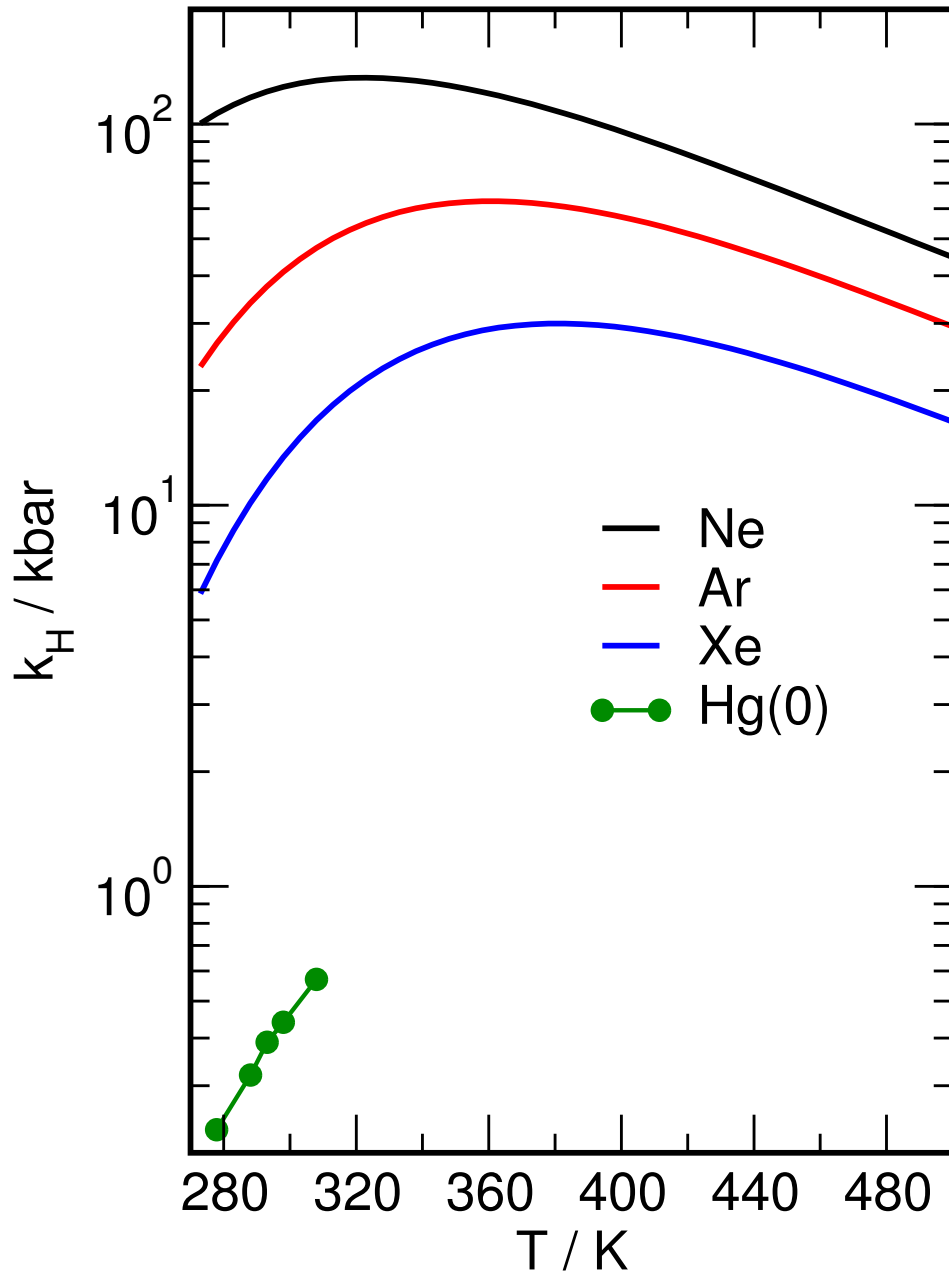


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der Henrykonstanten einiger Edelgase¹³ und von Hg(0)⁷ in reinem Wasser. Der Trend, bei Atomen höherer Ordnungszahlen eine höhere Löslichkeit zu beobachten, ist deutlich erkennbar. Außerdem ist ein Maximum der Henrykonstante erkennbar, das sich mit steigender Ordnungszahl zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Für Temperaturen unterhalb des Maximums wird ein sogenanntes anomales Löslichkeitsverhalten beobachtet, bei welchem eine Temperaturerhöhung zu einer Abnahme der Löslichkeit führt. Dieser Effekt ist primär auf die hydrophobe Hydratation der Gasteilchen zurückzuführen.¹⁴

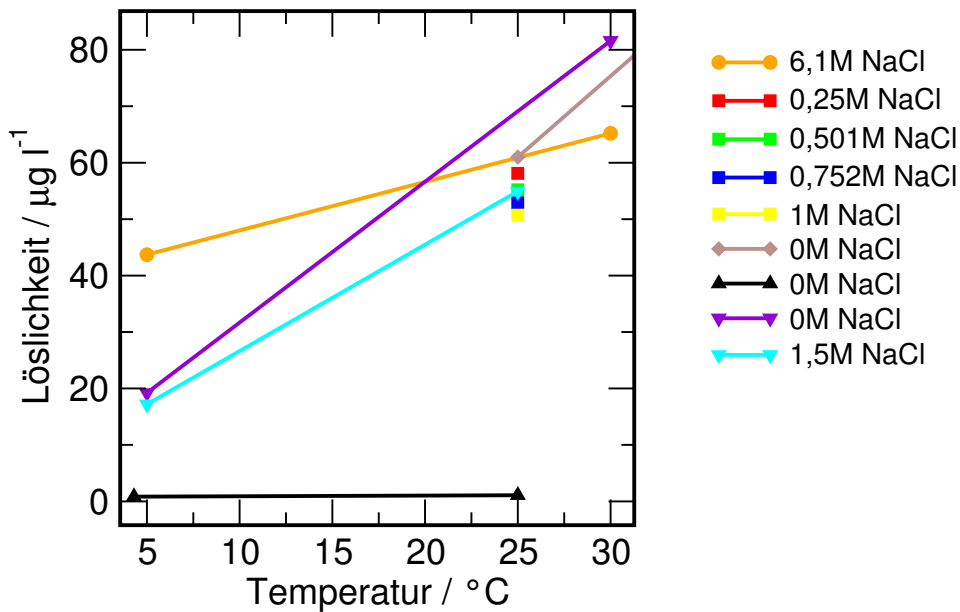


Abbildung 2.2: Löslichkeiten von Quecksilber in diversen Salzlösungen und reinem Wasser. Es existiert eine Vielzahl an widersprüchlichen Daten. Die Werte sind zu finden bei: Kreis = Glew and Hames¹⁵, Quadrat = Sanemasa et al.¹⁶, Raute = Onat¹⁷, Dreieck (nach oben zeigend) = Glew and Hames¹⁸, Dreieck (nach unten zeigend) = Sanemasa⁸.

Hg _{atm} / ng m ⁻³	Hg _T / µg m ⁻³	DGM / ng m ⁻³
1.4–2.0 ¹²	0.1–9.4 ⁶	14–22 ¹²
0.3–9.4 ¹²	0.3–9.4 ¹⁰	10–32 ¹⁹
1–2 ¹⁹	0.3–1.5 ¹²	

Tabelle 2.1: Literaturwerte zur Quecksilberkonzentration in der mit der Ostsee in Kontakt stehenden Luft (Hg_{atm}), im Oberflächenwasser und den darin enthaltenen Partikeln kumulierte Quecksilberkonzentration (Hg_T) und DGM im Oberflächenwasser der Ostsee. Die Quellen wurden durch Indizes gekennzeichnet. Neben einer recht großen Streuung gibt es stets auch einen überlappenden Bereich.

durch untereinander mit Wasserstoffbrücken verbundenen Wassermolekülen und ii) durch Dispersionswechselwirkung des gelösten Teilchen mit den umgebenden Wassermolekülen.

Bei Eindringen eines apolaren Teilchens in ein Wassersystem findet also zunächst eine Käfigbildung statt. Hierbei bilden die Wassermoleküle in der Solvathülle ein Wasserstoffbrückennetzwerk aus. Da die Wassermoleküle in der Solvathülle aber keine Wasserstoffbrücken zu dem solvatisierten apolaren Teilchen bilden können, sind sie in ihren Orientierungsmöglichkeiten eingeschränkt. Diese erhöhte Ordnung der Wassermoleküle in der ersten Solvathülle führt zu einer negativen Solvatationsentropie für apolare „hydrophobe“ Teilchen und somit zum anomalen Temperaturverhalten der Löslichkeit bei tiefen Temperaturen.¹⁴

Aufgrund der durch das Redoxpotential des Quecksilbers bedingten Inertheit kommt es während des Lösungsprozesses zu keinen Redoxprozessen bzw. dies nur in äußerst geringem Ausmaß.² Eine Oxidation zu bspw. Methylquecksilber findet in der Natur meist nur unter anaeroben Bedingungen durch Mikroorganismen statt.²¹ Für Hg(I) und Hg(II) konnte im Gegensatz zu Hg(0) ein chemisches Gleichgewicht gefunden werden.⁹ Es ist also durchaus gerechtfertigt, davon auszugehen, dass DGM in sauerstoffreichem Oberflächenwasser als elementare, monoatomare Teilchen vorliegen.

Die Henrykonstante. Häufig wird die Löslichkeit von Gasen als Kehrwert der Henrykonstanten angegeben. Die Henrykonstante ist als Koeffizient in der Gleichung des Henry-Gesetzes definiert:

$$p_{\text{Hg}} = k_{H,pc} * c_{\text{Hg},l} \quad (2.1)$$

wobei p_{Hg} den Partialdruck des gelösten Quecksilbers bezeichnet, $c_{\text{Hg},l}$ die Konzentration des im Wasser gelösten Quecksilbers und $k_{H,pc}$ die erwähnte Henrykonstante. Da es aufgrund der auftretenden Volumenänderungen (und damit einer Abhängigkeit der Konzentration von der Temperatur) einfacher ist, mit Molbrüchen anstelle von Konzentrationen zu rechnen, benutzen wir die ebenfalls gebräuchliche Formulierung:

$$p_{\text{Hg}} = k_{H,px} * x_{\text{Hg},l} \quad (2.2)$$

wobei $k_{H,px}$ im Folgenden als k_H abgekürzt wird. Eine Einheitenbetrachtung liefert für die Dimension der Henrykonstante die Einheit des Drucks Pa bzw. die ebenfalls gebräuchliche Einheit bar:

$$p_{\text{Hg}} = k_H * x_{\text{Hg},l} \quad (2.3)$$

$$k_H = \frac{p_{\text{Hg}}}{x_{\text{Hg},l}} \quad (2.4)$$

$$[k_H] = \frac{\text{Pa}}{1} = \text{Pa} = 10^{-5} \text{ bar} \quad (2.5)$$

Für die vorliegende Arbeit wurden die recht aktuellen Daten für die Löslichkeit von Quecksilber in wässrigen Salzlösungen von Andersson et al.⁷ verwendet.

Das exzess-chemische Potential. Das chemische Potential gelöster Teilchen kann in einen idealen und einen Exzess-Beitrag, welcher die Wechselwirkung mit der Umgebung beschreibt, aufgeteilt werden: $\mu = \mu_{\text{id}} + \mu_{\text{ex}}$. Es kann so auch zur Berechnung der Löslichkeit von Gasen eingesetzt werden, wie wir im folgenden sehen.

Als Beschreibung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten ist der Ostwald-Koeffizient $L^{l/g}$ geeignet, der das Verhältnis zwischen Volumen des Gases V_g und Volumen der absorbierenden Flüssigkeit V_l bezeichnet. Das Solvens sei im folgenden mit A bezeichnet. Alternativ zur bereits beschriebenen Definition ist auch eine Darstellung in Teilchenzahldichten ${}^1\rho$ des zu lösenden Stoffes (B) möglich:

$$L^{l/g} = \frac{V_g}{V_l} = \frac{{}^1\rho_B^l}{{}^1\rho_B^g} \quad (2.6)$$

Ein Gleichgewicht der Phasen führt durch Gleichheit der chemischen Potentiale mit $\beta = (k_B T)^{-1}$ zu:

$$L^{l/g} = \frac{\exp(-\beta\mu_{\text{ex},B}^l)}{\exp(-\beta\mu_{\text{ex},B}^g)} = \exp(-\beta(\mu_{\text{ex},B}^l - \mu_{\text{ex},B}^g)) \quad (2.7)$$

Da davon auszugehen ist, dass die Gasphase über einem in einer Flüssigkeit gelösten Gas eine sehr niedrige Dichte hat, kann dort auch das exzess-chemische Potential als nahezu Null angenommen werden. Dadurch ergibt sich:

$$L^{l/g} \approx \exp(-\beta(\mu_{\text{ex},B}^l - 0)) \quad (2.8)$$

Dies entspricht der Definition des sogenannten Löslichkeitsparameters γ , so dass gilt:

$$\gamma_B^l = \exp(-\beta(\mu_{\text{ex},B}^l)) \approx L^{l/g} \quad (2.9)$$

Der Zusammenhang mit der Henrykonstanten, einem weiteren Maß für die Löslichkeit, ist gegeben durch:²²

$$k_H = {}^1\rho_A^l RT / \gamma_B^l \quad (2.10)$$

Hierbei beschreibt ${}^1\rho_A^l$ die Teilchenzahldichte der Solventphase. Wir erhalten somit als Zusammenhang zwischen der Henrykonstante und dem exzess-chemischen Potential des gelösten Teilchens:

$$k_H = {}^1\rho_A^l RT / \exp(-\beta(\mu_{\text{ex},B}^l)) \quad (2.11)$$

Da das exzess-chemische Potential üblicherweise in kJ mol^{-1} angegeben wird, und die Teilchenzahldichte in molaren Einheiten üblich ist, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$k_H = \frac{NRT}{V_{\text{sim.box}} N_L \exp(-\frac{\mu_{\text{ex},B,m}^l}{RT})} \quad (2.12)$$

Hierbei beschreibt N die Gesamtzahl aller Wassermoleküle und Ionenpaare in der wässrigen Lösung. $V_{\text{sim.box}}$ beschreibt das Volumen des simulierten Systems und N_L bezeichnet die Avogadro-Konstante.

2.3 Salzeffekte

Durch Zugabe von Salzen zu Flüssigkeiten lässt sich die Löslichkeit von Gasen in diesen beeinflussen. Dabei spricht man von einem Salting-In-, wenn die Löslichkeit zunimmt, bzw. Salting-Out-Effekt, wenn die Löslichkeit abnimmt. Es gibt verschiedene Effekte, die Salze auf die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten ausüben:²³ Hydratationseffekte, sowie van-der-Waals- und elektrostatische Wechselwirkungen.

Hydratation Während zuerst vermutet wurde, dass zugegebene Ionen Wasser durch ihre eigene Hydrathülle effektiv entfernen (und damit die Möglichkeit zur Löslichkeit verringern),²⁴ gehen aktuellere Theorien dahin, die Orientierung der Wassermoleküle in den jeweiligen Hydrathüllen der Ionen in Relation zur Polarisierbarkeit des zu lösenden Teilchens zu setzen.²³ So kann im Gegensatz zur ersten Vermutung auch ein Salting-In-Effekt erklärt werden. Da in unserem Simulationsmodell das Quecksilberteilchen aber als unpolarisierbar angenommen wird, kann dieser Effekt nicht für die Erklärung unserer Simulationsergebnisse zu Rate gezogen werden.

Elektrostatische / van-der-Waals-Wechselwirkung Elektrostatische Wechselwirkungen werden in unserer Simulation durch die Coulomb-Wechselwirkungen zweier geladener Zentren beschrieben. Das Quecksilberteilchen ist aber im Gegensatz zu den Wasser-, Na^+ und Cl^- -Teilchen ungeladen. Zusätzlich zu den erwähnten Effekten sind aber auch die Dispersionswechselwirkungen mit den umgebenden Wassermolekülen von Bedeutung. Diese werden in der vorliegenden Arbeit durch Lennard-Jones-Wechselwirkungen beschrieben.

Experimentelle Befunde. Betrachten wir im folgenden zuerst die experimentell gefundenen Trends für die Solvatation von Quecksilber in wässrigen Medien in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im Werk von Clever et al.⁹ wird beschrieben, dass die molare Löslichkeit von Quecksilber in reinem Wasser mit steigender Temperatur und sinkendem Druck zunimmt, bis die Henrykonstante bei 460 K ein Maximum durchläuft. In einer konzentrierten Salzlösung finden Glew and Hames¹⁵, dass ein Salting-In bei Temperaturen unter 50.5°C und ein Salting-Out bei höheren Temperaturen auftritt. Dies bedeutet, dass für Temperaturen unter 50.5°C eine höhere Löslichkeit von Quecksilber in einer konzentrierten Salzlösung als für die in reinem Wasser beobachtet werden müsste. Überhalb der 50.5°C sollte sich jedoch weniger Quecksilber in der konzentrierten Salzlösung als in reinem Wasser gleicher Temperatur lösen. Dies würde ein lokales Minimum der Löslichkeit bei ca. 323.7 K, sowie in Kombination mit der Beobachtung von Clever et al.⁹ ein lokales Maximum der Löslichkeit bei 460 K bedeuten. Die meisten anderen Autoren gehen hingegen von einem temperaturunabhängigen Salting-Out-Effekt aus, also einer um einen konstanten Faktor geringeren Löslichkeit von Quecksilber in Salzlösungen als in gleichtemperiertem reinen Wasser. Hier würde unter der Annahme von Clever et al.⁹ auch für Salzlösungen nur ein

globales Maximum der Löslichkeit bei 460 K zu beobachten sein, während die Löslichkeit von Quecksilber in Salzlösungen im Vergleich zu der in reinem Wasser stets geringer wäre.

Eine Abhängigkeit der Löslichkeit des Quecksilbers von der Salzkonzentration wird in den uns bekannten Arbeiten meist über einen konstanten Salzkoeffizienten beschrieben, der mit der Salzkonzentration und mit der Löslichkeit von Quecksilber in gleichtemperierten reinem Wasser multipliziert wird, um einen Wert für die Löslichkeit von Quecksilber in einer wässrigen Salzlösung bestimmter Konzentration zu erhalten. Ein UN-Report schlägt sogar vor, die Henrykonstante von beliebigen Stoffen in Seewasser aus einer pauschal um 20% nach oben korrigierten Henrykonstante dieser Stoffe in reinem Wasser zu berechnen,²⁵ was für diesen relativ engen Temperatur- und Konzentrationsbereich durchaus eine berechnete Annahme sein mag. Wie Loux²⁶ feststellt, fällt aber auf, dass keine Arbeit der These nachgeht, dass der Salzkoeffizient eine eigene Temperaturabhängigkeit besitzt oder nicht direkt mit der Salzkonzentration proportional ist.

Eine interessante These findet sich noch im Werk von Dewulf et al.²⁷, welche postulieren, dass die Henrykonstante folgendermaßen von Temperatur und Salinität abhängt:

$$\ln k_H = a \left(\frac{1}{T} \right) + b \quad (2.13)$$

$$\ln k_H = cZ + d \quad (2.14)$$

bzw.

$$\ln k_H = e \left(\frac{1}{T} \right) + fZ + g \quad (2.15)$$

wobei Z die Salinität in ppt bezeichnet. Der obige Ansatz der doppelten linearen Regression (Formel 2.15) scheint eine differenzierte Betrachtung der Henrykonstante mit einer geringen Anzahl an Variablen zu ermöglichen und soll daher in dieser Arbeit, neben den teils sehr unterschiedlichen Ansätzen und Aussagen der oben genannten Thesen, mit den Möglichkeiten der molekulardynamischen Simulation auf Anwendbarkeit überprüft werden.

3 Methodik

Die Simulation von chemischen Systemen durch Computer ist ein relativ neuer Methodikzweig der Naturwissenschaften und wurde erst mit der rapiden Entwicklung der Informationstechnologie im letzten Jahrhundert möglich. Erste Simulationen chemischer Systeme fanden in den 1950er Jahren statt.²⁸ Es soll daher zum besseren Verständnis der verwendeten Methoden ein kurzer Überblick über die verwendete Technik gegeben werden.

3.1 Molekulardynamische Simulationen

Molekulardynamische Simulationen basieren auf der Annahme, dass sich Eigenschaften chemischer Systeme aus der berechneten Bewegung einzelner Teilchen ableiten lassen. Es handelt sich somit um einen Ansatz der statistischen Mechanik.

Die Wechselwirkung der Teilchen wird dabei durch Potentialmodelle beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Potentialmodelle beruhen hierbei auf Punktladungsmodellen und Lennard-Jones-12,6-Wechselwirkungen. Alle Moleküle werden als starre Molekülmodelle ohne intramolekulare Wechselwirkungen beschrieben. Die Moleküle werden in eine Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen an zufälligen Positionen und mit zufälligen Geschwindigkeiten eingefügt. Dann berechnet der Computer aus den Geschwindigkeiten und den Ortskoordination sowie den gegebenen Wechselwirkungsparametern für jedes Teilchen die auf die Teilchen wirkenden Kräfte und die dadurch resultierenden Bewegungsvektoren für einen diskreten Zeitschritt δt . Dieses „Standbild“ der Teilchenbewegung wird abgespeichert. Daraufhin versetzt der Computer alle Teilchen in Richtung ihrer berechneten Bewegungsvektoren. Die „periodischen Randbedingungen“ bewirken dabei, dass ein Teilchen, das über die Grenzen der Simulationsbox hinweg bewegt wird, an entsprechender Stelle wieder in die Box eintritt. Schließlich berechnet er neue Bewegungsvektoren auf Basis der am neuen Ort wirkenden Wechselwirkungen mit anderen Teilchen. Auch dieses Standbild wird abgespeichert. Durch eine Wiederholung dieses Schemas entsteht aus diesen Standbildaufnahmen eine Trajektorie, d.h. eine Wiedergabe der Teilchenbewegung.

Aufgrund der zufälligen Startpositionen und -geschwindigkeiten müssen zuerst genügend Simulations-Schritte ausgeführt werden, um das System in einen für das System repräsentativen Zustand zu bringen. Diese Phase wird Equilibrierung genannt. Die makroskopischen Parameter wie Druck und Temperatur, die aus den Geschwindigkeiten und Positionen der Teilchen, sowie aus den auf die Teilchen wirkenden Kräfte errechenbar sind, schwanken in dieser Zeit noch stark, pendeln sich aber schließlich durch Skalierung auf die vorgegebenen Zielwerte ein. Um die Konstanz dieser Werte bei gleichzeitiger

Ermöglichung der statistischen Schwankungen für die weiteren Simulationsschritte zu halten, werden nach jedem Schritt Korrekturfunktionen eingesetzt, die die Bewegungsvektoren und Koordinaten auf die Zielwerte skalieren. Wir benutzen dafür die Nosé-Hoover-Thermostatfunktion^{29;30} und das Parrinello-Rahman-Barostat^{31;32}.

Durch die große Anzahl an Teilchen und simulierten Bewegungsschritten sind über statistische Betrachtungen die physikalischen Eigenschaften des chemischen Systems ermittelbar. Die einzelnen Konfigurationen der Trajektorien können zwar illustrierend zeigen, wie einzelne Teilchenformationen aussehen, geben aber nur einen winzigen Ausschnitt eines statistisch verteilten Gesamtbildes wieder.

Zum Aufbau der Simulationen wurde die Programmsuite MOSCITO³³ 4.180 benutzt, zur Berechnung hingegen GROMACS³⁴ 4.5.3. Zur Auswertung der Trajektorien wurden Programme aus diesen Suiten benutzt. Zur weiteren Auswertung der so erhaltenen Daten wurden selbstgeschriebene Skripte verwendet.

3.2 TIP4P-Ew-Wasser

Die Simulation von Wasserteilchen bereitet aufgrund der speziellen Eigenschaften des Wassers Schwierigkeiten – als eingängiges Beispiel sei hier die Dichteanomalie genannt. In dieser Arbeit wurde das TIP4P-Ew-Modell für Wasser verwendet, welches die thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften des Wassers gut wiedergibt.

Dabei wird ein Wassermolekül durch zwei Wasserstoffatome, ein Sauerstoffatom sowie ein virtuelles Zentrum beschrieben. Die Ladungen werden je zur Hälfte positiv auf die Wasserstoffatome verteilt. Der negative Ladungs-Konterpart wird auf dem virtuellen Zentrum in der Nähe des Sauerstoffs platziert. Zur Beschreibung der van-der-Waals- und repulsiven Wechselwirkung befindet sich ein Lennard-Jones-12,6-Zentrum auf der Position des Sauerstoffs. Eine Auflistung der Parameter zur Beschreibung der Struktur findet sich in Tab. 3.1 und wird von Abb. 3.1 illustriert.

Wie Horn et al.³⁵ in ihrem Artikel beschreiben, besitzt das TIP4P-Ew-Wassermodell einen für die Verwendung der Ewald-Summation optimierten Parametersatz. Dies ermöglicht z.B. auch die für die Simulation von Proteinen mit hohen Ladungen nötigen langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen angemessen zu berücksichtigen. Das Modell beschreibt diverse thermodynamische Eigenschaften wie Bulk-Dichte, Verdampfungsenthalpie, Wärmekapazität, Selbstdiffusionskoeffizient, u.a. sehr gut in Einklang mit experimentellen Ergebnissen.

3.3 Berechnung des exzess-chemischen Potentials

Eine wichtige Methode zur Ermittlung des exzess-chemischen Potentials, einer Größe, die für diese Arbeit große Bedeutung hat, ist die Widom-Methode³⁶. Dabei wird ein Teilchen in ein bereits vorhandenes System inseriert und die Wechselwirkungsenergie ΔU mit anderen Teilchen berechnet (s. auch Abb. 3.2a). Die Energiedifferenz $\Delta U = U_1 - U_0$ beschreibt hierbei die Differenz der potentiellen Energie des Systems ohne gelöstes Teilchen

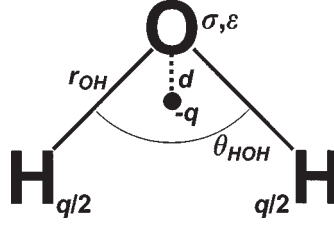


Abbildung 3.1: Illustration der Beschreibung des TIP4P-Ew-Modells, entnommen aus Horn et al.³⁵. Die Werte der Parameter finden sich in Tab. 3.1.

Parameter	Wert
r_{OH}	95.72 pm
θ_{HOH}	104.52°
σ	0.316435 nm
ϵ/k_B	81.96 K
d	0.01250 nm
q	1.04844 $ e^- $

Tabelle 3.1: Parameter des TIP4P-Ew-Wasser-Modells nach Horn et al.³⁵. Zur Illustration der Anwendung der Parameter s. Abb. 3.1.

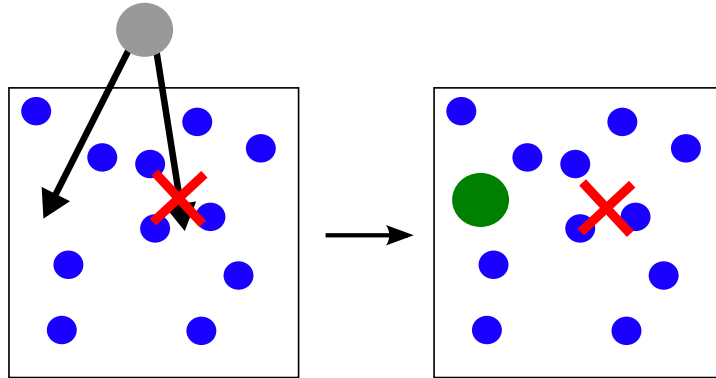
(= U_0) und der Energie des Systems inklusive des gelösten Teilchens (= U_1). Widom zeigte, dass bei hinreichend großem N und V aus dieser zusätzlichen potentiellen Energie ΔU das exzess-chemische Potential μ_{ex} berechnet werden kann. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurde die „Widom-Particle-Insertion-Methode“ für die molekulardynamische Simulation entwickelt. Es ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\mu_{\text{ex}} = -k_B T \ln \frac{\langle V_{\text{sim.box}} \exp(-\beta \Delta U) \rangle}{\langle V_{\text{sim.box}} \rangle} \quad (3.1)$$

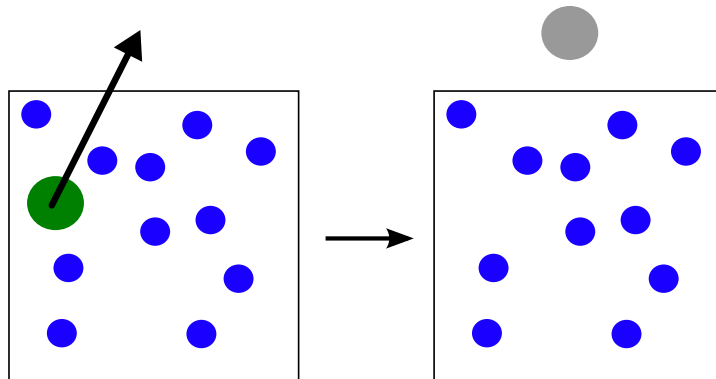
Im isobar-isothermen Ensemble werden die Insertionen zusätzlich mit dem Volumen gewichtet. Bei der Berechnung von Insertionen in Flüssigkeiten bei hohen Dichten führt dies allerdings zu Problemen, da für die Testteilchen nicht genügend statistisch verteiltes freies Volumen mit geringen Energien ΔU gefunden wird. Dies führt zu einer systematischen statistischen Verzerrung bei der Ermittlung des Mittelwertes von $\exp(-\beta \Delta U)$.

Aus diesem Grunde wird häufig zusätzlich die von Bennett³⁷ erarbeitete „Overlapping-Distribution-Methode“ verwendet, um Daten mit höherer Zuverlässigkeit bestimmen zu können und gegebenenfalls die Gültigkeit der mit der weniger rechenaufwändigen Widom-Methode erhaltenen Werte zu bestätigen.

Sie beruht darauf, die Änderung der potentiellen Energien ($\Delta U = U_1 - U_0$) des Systems bei Insertion bzw. Deletion (s. Abb. 3.2b) des Testteilchens zu messen und diese durch die sog. f_0 - bzw. f_1 -Funktionen wiederzugeben. Dafür werden Histogramme für ΔU aufgenommen und ihre Wahrscheinlichkeit durch die $p_0(\Delta U)$ - (für Insertion) bzw. $p_1(\Delta U)$ -Funktion (für Deletion) wiedergegeben. Es ergibt sich folgender Zusammenhang



(a) Insertion eines Testteilchens in die Lösungsmitteltrajektorie. Es wird an zufälligen Orten insertiert. Sollte dort nicht genügend freies Volumen zur Verfügung stehen, wird die Wechselwirkung mit Null gewichtet.



(b) Deletion eines Testteilchens aus der modifizierten Lösungsmitteltrajektorie.

Abbildung 3.2: Illustration des Insertions- und des Deletions-Schritts für die Widom-Particle-Insertion- bzw. Overlapping-Distribution-Methode. Lösungsmittelteilchen sind blau, das zu insertierende, unbeteiligte Testteilchen grau, ein Testteilchen nach erfolgter Insertion grün markiert. Das rote Kreuz zeigt eine nicht erfolgreiche Insertion.

im N,P,T-Ensemble:

$$p_1(\Delta U) = \frac{Q(N, P, T)}{Q(N + 1, P, T)} * \frac{\langle V \rangle}{\Lambda^3} * \exp(-\beta\Delta U) * p_0(\Delta U) \quad (3.2)$$

Über die Definition des exzess-chemischen Potentials unter Annahme des idealen Gasgesetzes erhalten wir:

$$\ln p_1(\Delta U) - \ln p_0(\Delta U) = \beta\mu_{\text{ex}} - \beta\Delta U \quad (3.3)$$

Um dies besser darstellen zu können, definieren wir:

$$f_0(\Delta U) = \frac{\ln p_0(\Delta U)}{\beta} - \frac{\Delta U}{2} \quad (3.4)$$

$$f_1(\Delta U) = \frac{\ln p_1(\Delta U)}{\beta} + \frac{\Delta U}{2} \quad (3.5)$$

Aus der Differenz der beiden Funktionen kann somit direkt das exzess-chemische Potential μ_{ex} ermittelt werden:

$$\mu_{\text{ex}} = f_1(\Delta U) - f_0(\Delta U) \quad (3.6)$$

Probleme können sich auch hier ergeben, wenn eine Insertion des Testteilchens aufgrund einer zu geringen Zahl an möglichen Insertions-Orten nicht durchführbar ist. Bennett betrachtet in seinem Artikel³⁷ neben einer Interpolation der Methode über die Histogrammglätte als Alternative u.a. die Perturbationsmethode, auf die hier aber nicht weiter eingegangen wird, da sie nicht zur Anwendung kam.

3.4 Rechnen auf dem Cluster

Auch in der Art und Weise, wie komplexe Berechnungen heutzutage durchgeführt werden, gab es große Veränderungen. Wurden frühe Computer noch mit Lochkartenbändern angesteuert, basiert die heutige Technik auf der Möglichkeit, eine große Anzahl von leistungsfähigen Prozessoren gleichzeitig koordiniert anzusprechen und Aufgaben zu verteilen, wodurch die Realdauer bei gleich bleibender Rechenzeit enorm reduziert werden kann.

Dazu werden Cluster aufgebaut, die aus vielen einzelnen Einheiten (sog. Knoten) mit jeweils mehreren Mehrkern-CPU's bestehen. Verwaltet wird der Cluster von einem Job-Management-System, dem von den Benutzern Aufgabenbeschreibungen (sog. Jobs) unter Angabe einer voraussichtlichen Rechendauer (sog. Walltime) zugeschickt werden können und diese von einem Scheduler sinnvoll verteilt werden. Die Aufgaben werden in eine Warteschlange (sog. Queue) eingereiht und so bearbeitet, dass eine gute Auslastung der einzelnen Knoten erreicht wird.

Der verwendete Cluster „König Ludwig II“ wurde im Jahr 2011 eingerichtet und besitzt 52 Knoten mit jeweils 24 Kernen (zur Verfügung gestellt von zwei AMD Opteron™ Processor 6174 mit je zwölf Kernen á 2.200 MHz) und 32 GB Arbeitsspeicher. Betrieben wurde das System von einem CentOS-Linux mit 2.6.18-Kernel und dem Job-Management-System pbs.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse werden im folgenden dargestellt und interpretiert. Dabei wurden aus einer unterschiedlichen Anzahl an Quecksilber-, Wasser-, Na^+ - und Cl^- -Teilchen und verschiedenen Kraftfeldern drei unterschiedliche Systeme definiert. Zuerst wurde versucht, die Daten von Kuss et al.³⁸ zu reproduzieren, die im Arbeitskreis von Prof. Ralf Ludwig erarbeitet wurden (System I). Daraufhin wurden die NaCl-Parameter durch ein verbessertes Modell von Joung and Cheatham³⁹ ersetzt (System II). Schließlich wurde anhand experimenteller Löslichkeitsdaten von Andersson et al.⁷ ein optimierter Quecksilber-Parametersatz entwickelt (System III). Eine Übersicht der Systeme findet sich in Tab. 4.1.

Im Folgenden wird zuerst auf die dynamischen Eigenschaften von System I und System II eingegangen. Es folgt eine Betrachtung der physikalischen Eigenschaften von System I und II. Schließlich wird der Prozess der Optimierung beschrieben und das optimierte System III auf seine Eigenschaften untersucht.

4.1 System I und II

Bezugnehmend auf die Publikation von Kuss et al.³⁸, deren Trajektoriendaten zur Verfügung standen, wurde eine Simulation von Quecksilberatomen mit Natrium- und Chloridionen in Wasser ausgewertet. Zur Beschreibung des Wassers wurde das TIP4P-Ewald-Modell verwendet. Dieses System wird im folgenden als System I bezeichnet.

Wie schon in der dieser Arbeit vorausgegangenen Dissertation von Holzmann²⁴ vorgeschlagen, wurde eine weitere Simulationsreihe mit einem auf das verwendete TIP4P-Ew-Wasser optimierten NaCl-Parametersatz³⁹ gestartet. Dieses System bezeichnen wir als System II.

Die detaillierte Auflistung der Potentialparameter der Teilchen findet sich in Tab. 4.2.

	Hg	TIP4P-Ew-Wasser	NaCl
System I ₅	5 ^a	1000 ^b	11 ^c
System I ₁	1 ^a	1000 ^b	11 ^c
System II	1 ^a	1000 ^b	(0; 5; 10; 11; 15; 20; 30; 40; 60; 80; 100) ^d
System III	1 ^e	1000 ^b	(0; 30) ^d

Tabelle 4.1: Übersicht der untersuchten Systeme. Die Indizes geben die Parametersätze an: *a*: s. Tab. 4.2a auf S. 17; *b*: s. Tab. 3.1 auf S. 12; *c*: s. Tab. 4.2b; *d*: s. Tab. 4.2c; *e*: s. Tab. 4.9 auf S. 41.

Teilchen	$M / \text{g mol}^{-1}$	Q / e	σ / nm	$\epsilon/k_B / \text{K}$
Hg	200.59	0.0	2.969	750.0

(a) Quecksilber-Parameter für System I und System II nach Svehla⁴⁰.

Teilchen	$M / \text{g mol}^{-1}$	Q / e	σ / nm	$\epsilon/k_B / \text{K}$
Na^+	22.99	1.0	2.73	43.06
Cl^-	35.45	-1.0	4.86	20.21

(b) NaCl-Parameter für System I nach Reid et al.⁴¹.

Teilchen	$M / \text{g mol}^{-1}$	Q / e	σ / nm	$\epsilon/k_B / \text{K}$
Na^+	22.99	1.0	2.18448	84.81710
Cl^-	35.45	-1.0	4.91776	5.87218

(c) NaCl-Parameter für System II nach Joung and Cheatham³⁹.

Tabelle 4.2: Parameter der simulierten Systeme.

4.1.1 Dynamik der Systeme I und II

Die Mobilität von Teilchen kann am einfachsten durch ihren Selbstdiffusionskoeffizienten beschrieben werden. Die Selbstdiffusionskoeffizienten wurden für alle Teilchensorten bestimmt. Dafür wurde das jeweilige mittlere Verschiebungsquadrat der einzelnen Moleküle (mean square displacement = msd) mithilfe der Moscito-Programmsuite bestimmt und für die Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten folgender Zusammenhang⁴² benutzt:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \tau} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t + \tau)|^2 \rangle \quad (4.1)$$

Hierbei beschreibt $\vec{r}_i(t)$ die Schwerpunktkoordinate des betrachteten Moleküls zum Zeitpunkt t . $\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t + \tau)|^2 \rangle$ beschreibt den Mittelwert über alle Zeitnullpunkte t und alle Moleküle desselben Molekültyps. Als Zeitintervall τ wurden 2 μs gewählt.

System I Bei System I handelt es sich ursprünglich um 5 Quecksilberteilchen, je 11 Teilchen Na^+ und Cl^- sowie 1000 Teilchen TIP4P-Ew-Wasser; nennen wir es daher System I_5 . Im Folgenden soll ermittelt werden, ob die bereits publizierten Ergebnisse³⁸ der Simulation von uns reproduzierbar sind und unsere Methoden daher geeignet, auch andere Simulationen zu untersuchen.

In der Arbeit von Kuss et al.³⁸ wurden lediglich die Diffusionskoeffizienten von Quecksilber ermittelt und durch einen Arrheniusansatz beschrieben. Um die Gültigkeit unserer Ergebnisse zu überprüfen, müssen wir also ebenfalls eine Regression über unsere Ergebnisse durchführen, um die Regressionsvariablen zu vergleichen. Es gelte dabei:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Eine Übersicht über die Ergebnisse ist in Tab. 4.3 gegeben. Im Rahmen der numerischen Ungenauigkeiten kann von einer Übereinstimmung der Ergebnisse gesprochen werden.

	$D_0 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Kuss et al. ³⁸	0.02293	17.76
System I ₅ (diese Arbeit)	0.02203	17.78

Tabelle 4.3: Vergleich der Regressionsparameter für die Selbstdiffusionskoeffizienten von Quecksilber aus der Literatur und dieser Arbeit.

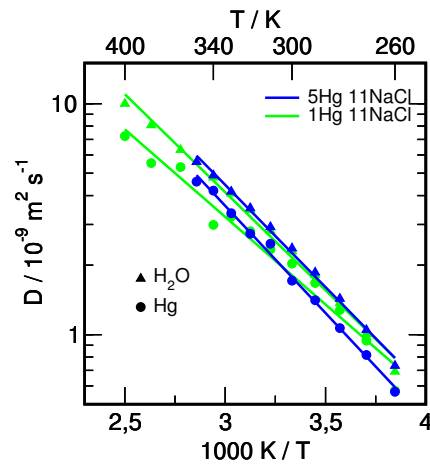
Einfluss der Quecksilberkonzentration. Zur Untersuchung des Einflusses der Quecksilberkonzentration vergleichen wir System I₁ aus nur einem Quecksilberteilchen bei sonst gleicher NaCl- und Wasserteilchenzahl und gleichbleibenden Parametersätzen mit dem bereits bekannten System I₅. Wie aus Abb. 4.1 ersichtlich, führt die erhöhte Quecksilberkonzentration des Systems I₅ zu einer leicht verstärkten Mobilisierung des Wassers, zu einer erhöhten Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion des Quecksilbers, und einer geringen Immobilisierung bei den Ionen.

Die erhöhte Mobilität des Wassers kann über den hydrophoben Effekt¹⁴ erklärt werden; das Wasser in der Hydrathülle des Quecksilbers wird in seiner Bewegung beschleunigt. Da die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vom Wasser zum Quecksilber nicht möglich ist, müssen sich die Wassermoleküle der Hydrathülle ständig neu zu den sie umgebenden, „freien“ Wassermolekülen ausrichten.²⁴

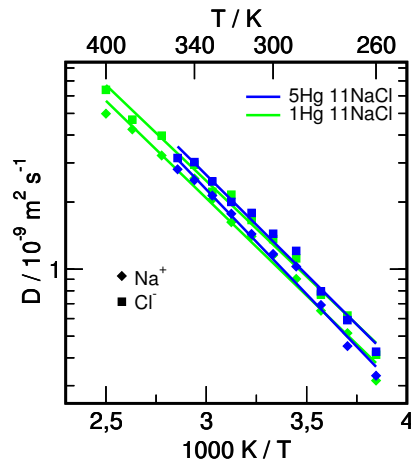
Die verringerte Mobilität bzw. die erhöhte Aktivierungsenergie der Diffusion des Quecksilbers kann mit dem Auftreten von Quecksilber-Dimeren erklärt werden, die durch die starke Dispersionswechselwirkungen beide Quecksilberatome in ihrer Bewegung behindern.

Vergleicht man die Konzentration der Quecksilberteilchen in der Simulation von System I₅ ($c \approx 0.27 \text{ mol l}^{-1}$) mit der Löslichkeit von Quecksilber in Wasser ($c \approx 10^{-14} \text{ mol l}^{-1}$, vergl. Tab. 2.1 auf S. 5), wird deutlich, dass in natürlichen Systemen durch die quasi-unendliche Verdünnung im Gegensatz zu System I₅ keine Dimereffekte zu erwarten sind. Auch wenn es möglich ist, für System I₁ ($c \approx 0.05 \text{ mol l}^{-1}$) eine Konzentration auszurechnen, die die Löslichkeit übersteigt, handelt es sich hierbei um eine Simulation einer unendlichen Verdünnung, da es durch die Definition der periodischen Randbedingungen zu keinen Wechselwirkungen mit anderen Quecksilberteilchen kommen kann. Wir führen daher alle folgenden Simulationen bei unendlicher Verdünnung durch, indem nur ein Quecksilberteilchen pro Simulation eingesetzt wird, um die natürlichen Verhältnisse besser wiederzugeben.

System II Neben dem Effekt der Umstellung auf die von Joung-Cheatham auf TIP4P-Ew-Wasser optimierten NaCl-Parameter³⁹ (hier auch „neuer NaCl-Parametersatz“ genannt) soll die Abhängigkeit der dynamischen Eigenschaften von der Salzkonzentration untersucht werden. Daher wurden für System II Simulationen erstellt, die neben einem Quecksilberteilchen und 1000 Teilchen Wasser auch 5, 10, 11, 15, 20, 30, 40, 60, 80 bzw. 100 NaCl-Ionenpaare enthalten. Eine Übersicht über die entsprechenden Molenbrüche bzw. Konzentrationen ist in Tab. 4.4 zu finden.



- (a) Diffusionskoeffizienten von Wasser bzw. Quecksilber in System I₅ und System I₁ im Vergleich. Eine erhöhte Quecksilberkonzentration führt für Quecksilber zu einer größeren Aktivierungsenergie in der Betrachtung des Diffusionskoeffizienten im Arrhenius-Ansatz $D_{\text{Hg}} = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$. Beim Wasser ist mit erhöhter Quecksilberkonzentration eine leichte Mobilisierung zu beobachten.



- (b) Diffusionskoeffizienten von Na^+ bzw. Cl^- in System I₅ und System I₁ im Vergleich. Eine erhöhte Quecksilberkonzentration führt zu einer minimalen Mobilisierung der Ionen.

Abbildung 4.1: Zu sehen sind die Diffusionskoeffizienten für verschiedene Teilchensorten (s. Legende der Symbole) von System I₅ (blau) und System I₁ (grün) bei gleicher NaCl-Konzentration.

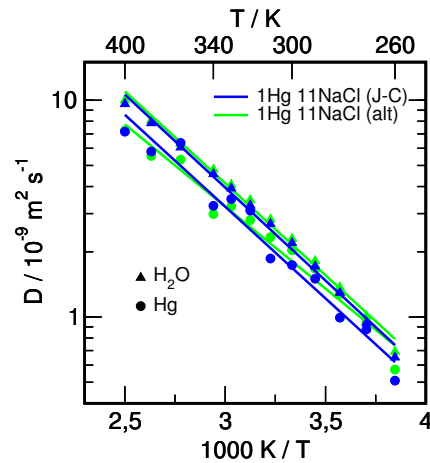
Anzahl Ionenpaare	$x_{\text{NaCl}} / \text{Mol}\%$	$c(T = 300 \text{ K}) / \text{mol l}^{-1}$
0	0.00	0.00
5	0.50	0.28
10	0.99	0.55
11	1.09	0.60
15	1.48	0.82
20	1.96	1.09
30	2.91	1.62
40	3.84	2.14
60	5.66	3.15
80	7.40	4.10
100	9.08	5.01

Tabelle 4.4: Angabe des Molenbruchs von NaCl in Molprozent bzw. der Konzentration von NaCl bei 300 K in mol l^{-1} .

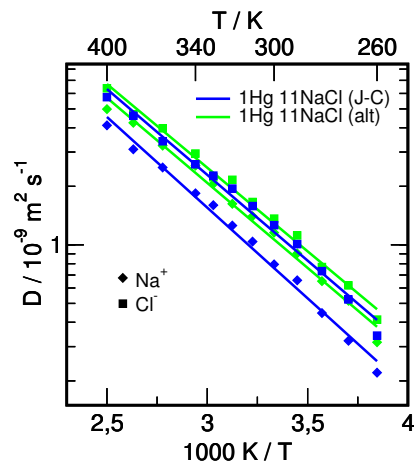
Einfluss des neuen NaCl-Parametersatzes. Um den Einfluss der neuen NaCl-Parameter zu untersuchen, vergleichen wir die Systeme I₁ und System II (mit 11 Ionenpaaren). Bis auf die Parameter der Na⁺- und Cl⁻-Teilchen sind die Simulationen gleichartig aufgebaut.

Die Einführung der speziell für TIP4P-Ew-Wasser entwickelten NaCl-Parameter³⁹ (s. Tab. 4.2c) beeinflusst insbesondere die Dynamik der Ionen, wie in Abb. 4.2 zu erkennen ist. Der Selbstdiffusionskoeffizient für Na⁺ und Cl⁻ ist bei sonst gleichen Bedingungen geringer als mit dem alten NaCl-Parametersatz (Absenkung um ca. 30% bzw. 10%). Dies kann durch die stärkere Wechselwirkung mit Wasserteilchen erklärt werden, die durch eine kompakte Hydrathülle die Ionen stabilisieren. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers ist ebenfalls leicht abgesenkt (da es in der Hydrathülle fixiert ist), während das Quecksilber im Temperaturbereich unter 310 K immobil ist, überhalb dieser Temperatur aber mobiler als in System I₁. Eine Erklärung hierfür beruht auf den hydrophoben Wechselwirkungen mit dem Wasser, welches aber wiederum durch die Ionen in seiner Dynamik eingeschränkt ist. Die Hydrathülle des Quecksilbers wechselwirkt mit dem umgebenden Bulk-Wasser, um sich durch Wasserstoffbrücken zu stabilisieren (eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Quecksilber ist nicht möglich), was durch eine erhöhte Temperatur aufgrund der erhöhten thermischen Eigenbewegungen aber schwieriger wird.¹⁴ Das Quecksilberteilchen kann bei höheren Temperaturen also leichter aus seinem Hydratkäfig ausbrechen, während die Wasserteilchen bei tiefen Temperaturen genügend Partner für Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe finden, und so einen stabilen, dynamischen Käfig bilden.

Einfluss der Salzkonzentration. Wir betrachten nun System II für verschiedene Ionenkonzentrationen. Da die Konzentration aufgrund der Dichte temperaturabhängig ist, bietet es sich an, nur die Zahl der Ionen in einer Simulation zu nennen. Eine Umrechnung kann anhand Tab. 4.4 bzw. Formeln aus Standardtafelwerken selbst vorgenommen



(a) Diffusionskoeffizienten von Wasser bzw. Quecksilber in System II mit 11 Ionenpaaren (in blau) und System I₁ (in grün) im Vergleich. Der neue NaCl-Parametersatz führt zu einer leichten Demobilisierung des Wassers und einer nicht genauer zu klassifizierenden Änderung der Mobilität des Quecksilbers.



(b) Diffusionskoeffizienten von Na⁺ bzw. Cl⁻ in System II mit 11 Ionenpaaren (in blau) und System I₁ (in grün) im Vergleich. Der neue NaCl-Parametersatz führt zu deutlich geringeren Mobilitäten der Ionen.

Abbildung 4.2: Diffusionskoeffizienten für System II mit 11 Ionenpaaren (in blau) und System I₁ (in grün) im Vergleich.

werden.

Wie aus Abb. 4.3 ersichtlich ist, nimmt die Mobilität mit steigender NaCl-Konzentration sowohl für Wasser (Abb. 4.3a) als auch für Quecksilber (Abb. 4.3b) ab.

Der verringerte Diffusionskoeffizient des Wassers ist vor allem durch die starken Wechselwirkungen der Wasserteilchen mit den Ionen zu erklären²⁴ und erklärt sich wiederum über stark in Hydrathüllen gebundenes Wasser. Auffällig ist, dass der Diffusionskoeffizient bei eher geringen Salzkonzentrationen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie reines Wasser hat, während es sich bei höheren Salzkonzentration nicht mehr um eine einfache, exponentielle Abhängigkeit handelt, sondern bei tiefen Temperaturen eine noch stärkere Demobilisierung zu beobachten ist.

Die Diffusionskoeffizienten des Quecksilbers streuen sehr stark, da die Mittelwertbildung über ein Teilchen nicht genügend statistisch verteilte Datenpunkte liefert, es ist jedoch ein ähnlicher Effekt zu beobachten. Leider zeigt auch das Verhältnis $D_{\text{Hg}}/D_{\text{H}_2\text{O}}$ keine beobachtbaren Trends.

4.1.2 Löslichkeiten in den Systemen I und II

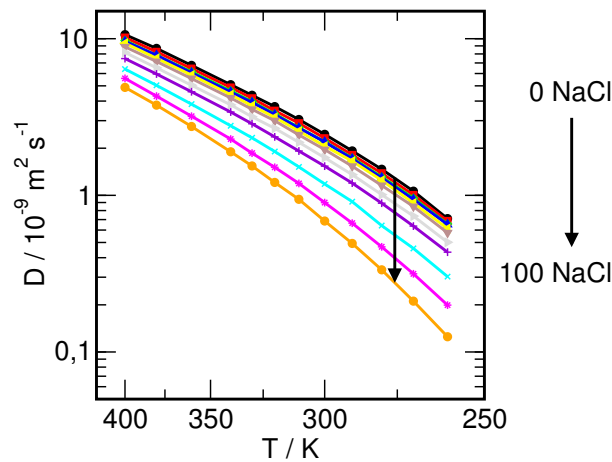
Wir wollen das Hauptaugenmerk im folgenden auf das exzess-chemische Potential und die Henrykonstante des Quecksilbers legen, die über den bereits im Kapitel 2.2 erwähnten Zusammenhang direkt miteinander verknüpft sind. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, gehen wir systematisch genau wie im vorangegangenen Kapitel vor.

System I Betrachten wir zuerst System I_5 . Das exzess-chemische Potential wurde sowohl über die Widom- als auch über die Overlapping-Distribution-Methode ermittelt. Wie in Abb. 4.4a ersichtlich, liefert die Widom-Methode für dieses System Werte, die durch die Overlapping-Distribution-Methode bestätigt werden konnten. Die berechneten Henrykonstanten weichen aber weit von den als Referenz gewählten Literaturwerten ab (s. Abb. 4.4b), wenngleich die Temperaturabhängigkeit qualitativ richtig wiedergegeben wird. Wir wollen daher im folgenden ermitteln, welche Faktoren das exzess-chemische Potential und damit auch die Henrykonstante beeinflussen.

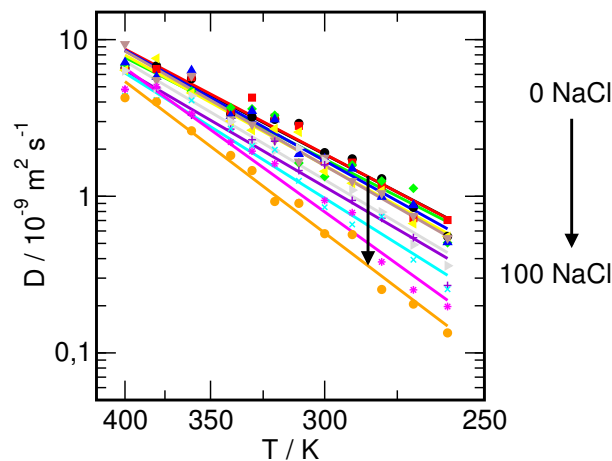
Einfluss der Quecksilberkonzentration. Um den Einfluss der Quecksilberkonzentration in reinem Wasser bzw. in wässrigen NaCl-Lösungen erkennbar zu machen, vergleichen wir System I_5 und System I_1 , ziehen aber zusätzlich ein System II (mit 0 Ionenpaaren) sowie reines Wasser zur Betrachtung heran.

Wie aus Abb. 4.5a ersichtlich, führt eine Reduktion der Quecksilberkonzentration unabhängig von der Salzkonzentration zu einer Vergrößerung des exzess-chemischen Potentials, ergo zu einer höheren Henrykonstante, was gleichbedeutend mit schlechterer Löslichkeit ist. Herrscht hingegen eine hohe Quecksilberkonzentration vor, „bindet“ die Ausbildung von temporären Dimeren das Quecksilber in der Lösung.

Es zeigt sich außerdem, dass der Einfluss der Salzkonzentration („Salting-Out-Effekt“) den Einfluss der Quecksilberkonzentration um Größenordnungen übertrifft (s. Abb. 4.5a).

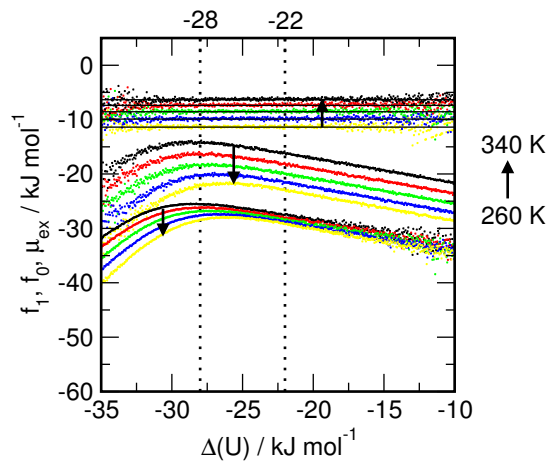


- (a) Der Diffusionskoeffizient von Wasser bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen. Die Mobilität des Wassers wird durch einen höheren Salzgehalt gerade bei tiefen Temperaturen deutlich eingeschränkt. Die Verbindungen zwischen den Punkten sind als Leitlinien zur besseren Übersicht zu verstehen.

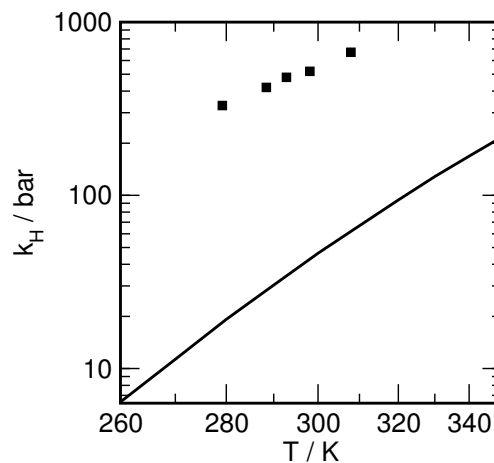


- (b) Der Diffusionskoeffizient von Quecksilber bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen. Die Datenpunkte streuen aufgrund der mäßigen Statistik, wie Betrachtung nur eines einzelnen Teilchens über einen eher kurzen Zeitraum, etc. relativ stark. Dennoch ist ein Trend erkennbar: Die Mobilität von Quecksilber wird durch eine höhere NaCl-Konzentration eingeschränkt.

Abbildung 4.3: Auftragung der Diffusionskoeffizienten für div. NaCl-Konzentrationen.

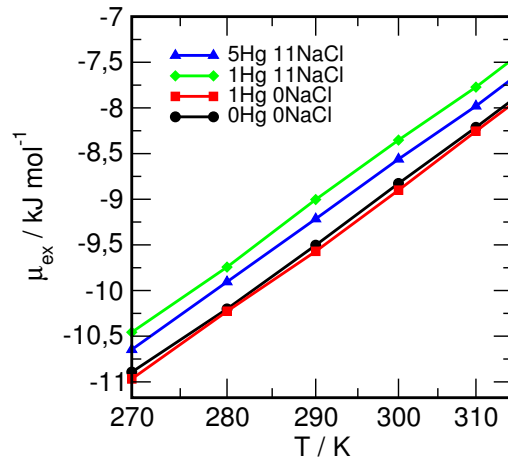


- (a) Ermittlung des exzess-chemischen Potentials für diverse Temperaturen nach der Overlapping-Distribution-Methode (farbig) im Vergleich mit den über die Widom-Methode generierten Werten (schwarz) für System I_5 bei div. Temperaturen. Es ist erkennbar, dass die Widom-Methode hier belastbare Daten liefert. Der Pfeil zeigt in Richtung der Temperaturerhöhung.

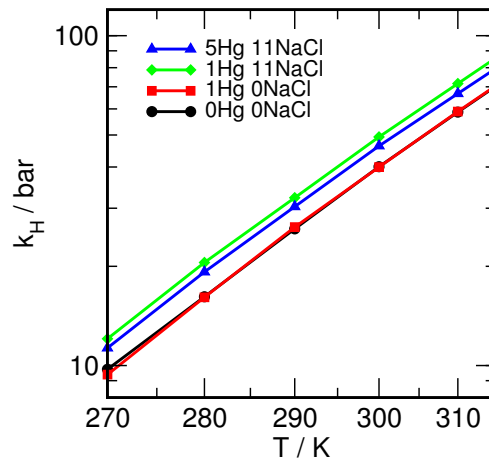


- (b) Die aus den exzess-chemischen Potentials ermittelten Henrykonstanten für System I_5 (durchgezogene Linie) im Vergleich mit den Literaturwerten von Andersson et al.⁷ (Punkte). Es ist eine deutliche Abweichung der Werte erkennbar, wohingegen die Steigung einigermaßen gut wiedergegeben wird.

Abbildung 4.4: Ermittlung des exzess-chemischen Potentials und der Henrykonstanten für System I_5 .



- (a) Die nach der Widom-Methode ermittelten exzesschemischen Potentiale für diverse Hg- und NaCl-Konzentrationen. Eine erhöhte Quecksilberkonzentration führt unabhängig von der Salzkonzentration zu einem niedrigeren exzess-chemischen Potential. Eine erhöhte NaCl-Konzentration führt hingegen zu einem größeren exzess-chemischen Potential.



- (b) Henrykonstanten für diverse Hg- und NaCl-Konzentrationen. Eine erhöhte NaCl-Konzentration führt zu einer größeren Henrykonstante und damit schlechterer Löslichkeit („Salting-Out-Effekt“), wohingegen eine höhere Quecksilberkonzentration zu einer geringeren Henrykonstante, ergo besserer Löslichkeit führt. Reines Wasser und System II mit 0 Ionenpaaren liegen bei quasi gleichen Werten und sind daher schlecht unterscheidbar.

Abbildung 4.5: Über die Widom-Methode ermittelte Werte des exzess-chemischen Potentials und die daraus berechneten Henrykonstanten für diverse Hg- und NaCl-Konzentrationen. Es wurde ein Ausschnitt gewählt, der den Temperaturbereich der Literaturwerte von Andersson et al.⁷ abdeckt. Der Effekt einer Reduktion der Quecksilberkonzentration bei gleichbleibender NaCl-Konzentration ist für die Kombinationen blau zu grün bzw. rot zu schwarz zu erkennen. Der Effekt einer Erhöhung der Salzkonzentration ist für die Kombination rot zu grün erkennbar. Man mache sich bewusst, dass die Quecksilberkonzentration von System I₅ in der Natur nicht zu finden ist, da sie die Löslichkeit von Quecksilber in Wasser und wässrigen NaCl-Lösungen um mehrere Größenordnungen überschreitet.

Es ist daher davon auszugehen, dass eine Änderung der NaCl-Parameter Einfluss auf die Löslichkeit von Quecksilber hat. Dies soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

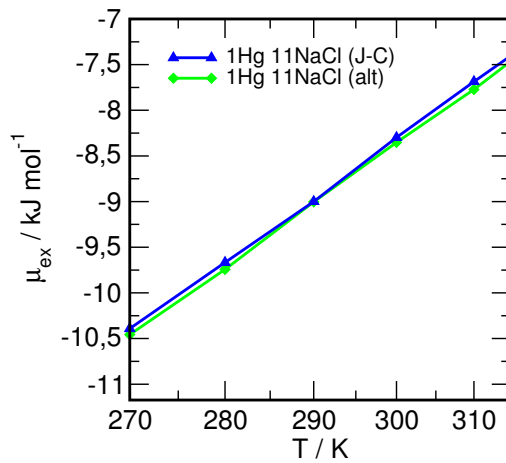
System II Für System II wurde der Parametersatz des NaCl auf die Werte von Joung and Cheatham³⁹ aktualisiert. Im folgenden soll der Einfluss des neuen Parametersatzes auf das exzess-chemische Potential und die Henrykonstante untersucht werden. Außerdem wird der Einfluss der Salzkonzentration untersucht.

Einfluss des neuen NaCl-Parametersatzes. Wie aus Abb. 4.6a ersichtlich, führt der neue Parametersatz nur zu einem leicht erhöhten exzess-chemischen Potential, d.h. zu einer höheren Henrykonstante (s. Abb. 4.6b) und damit geringerer Löslichkeit. Es findet also eine marginale Annäherung an die Literaturwerte statt, die die große Abweichung aber noch immer nicht beseitigt.

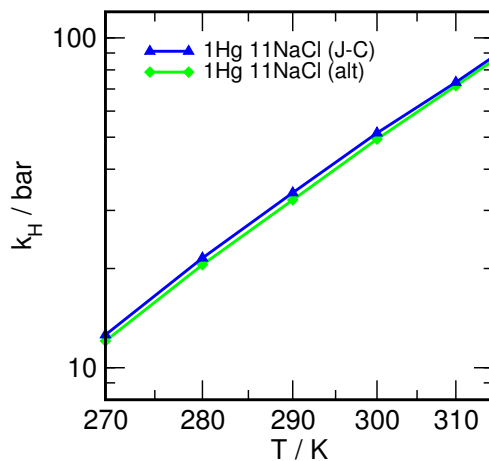
Nähern wir uns der Erklärung dieses Effektes auf zwei Wegen, die bereits im Kapitel 2.3 beschrieben wurden. Im Sinne der *Hydratation* entspricht Na^+ im HSAB-Konzept einem „harten“ Teilchen, hat also eine hohe Ladung auf wenig Volumen. Dies führt zu einer relativ kompakten Hydrathülle, in der die Wasserteilchen lange Zeit bleiben; Austausch-effekte sind hier seltener als in „freiem“ Wasser.²⁴ Eine Reduzierung des Lennard-Jones-Wechselwirkungsquerschnitts von $\sigma = 2.73$ nm auf $\sigma = 2.18448$ nm führt zu einer noch stärkeren Ausprägung dieses Effekts. Cl^- hingegen ist deutlich „weicher“ und besitzt eine größere Hydrathülle, in der die Wasserteilchen nur schwach gebunden sind. Es kann trotzdem im Sinne der *Elektrostatik / van-der-Waals-Kräfte* mit dem Quecksilber keine attraktive Wechselwirkungen eingehen, da dieses keine Ladung trägt und auch nicht polarisierbar ist. Eine Vergrößerung von $\sigma = 4.86$ nm auf $\sigma = 4.91776$ nm und gleichzeitige Herabsetzung der Potentialtopftiefe von $\epsilon/k_B = 20.21$ K auf $\epsilon/k_B = 5.87218$ K verringert auch hier primär das freie Volumen, als dass es attraktive Wechselwirkungen begünstigen würde. Die geringere Löslichkeit ist daher plausibel.

Einfluss der Salzkonzentration. Wir betrachten unser System II mit unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen. In Abb. 4.7a und 4.7b ist zu erkennen, dass über den gesamten simulierten Temperaturbereich ein klarer Salting-Out-Effekt auftritt. Die These eines Wechsels von Salting-In zu Salting-Out bei 50.5°C (s. Seite 8) von Glew and Hames¹⁵ trifft also auf die Simulationsdaten nicht zu.

Wie im vorangegangenen Abschnitt, kann auch hier der Salzeffekt am einfachsten über die Hydratation der Ionen erklärt werden. Eine höhere Salzkonzentration führt zu mehr „gebundenem“ Wasser, welches nicht für Lösungsprozesse zur Verfügung steht. Dies erklärt die Lage der exzess-chemischen Potentiale, nicht aber deren Temperaturabhängigkeit: Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit des Quecksilbers hingegen höher als sie aus dem Verhältnis der Löslichkeiten bei niedrigen Temperaturen vermutet werden würde, wie insbesondere in Abb. 4.7a am $\Delta\mu_{\text{ex}}$ bei 260 K bzw. 400 K erkennbar ist. Eine Erklärung könnte sein, dass sich bei hohen Temperaturen Na^+ - Cl^- -Ionenpaare bilden, die eine gemeinsame Hydrathülle besitzen. So werden weniger Wasserteilchen

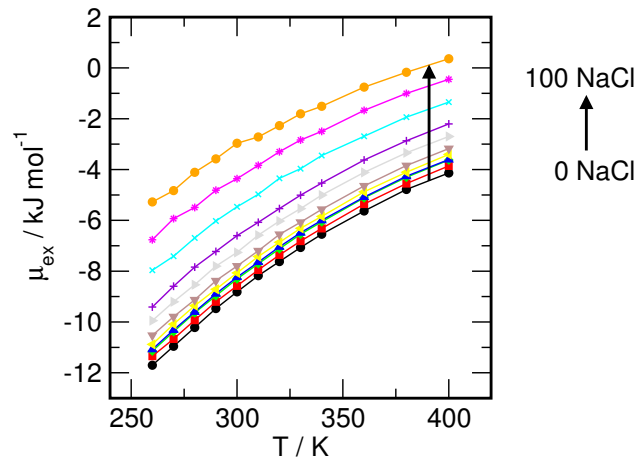


- (a) Das exzess-chemische Potential für den alten und neuen NaCl-Parametersatz. Durch den neuen NaCl-Parametersatz kommt es zu einer leichten Erhöhung des exzess-chemischen Potentials.

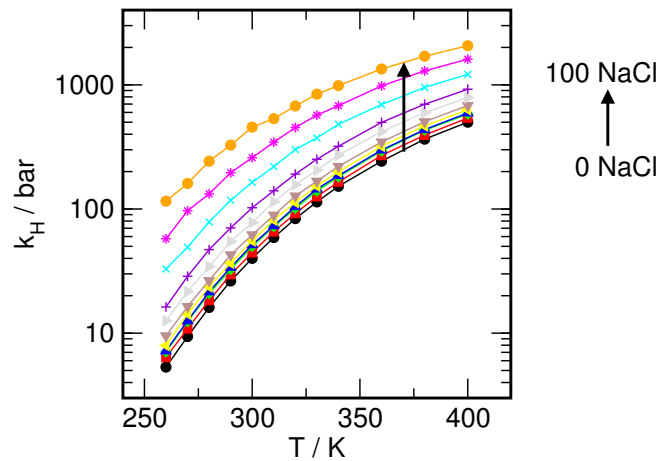


- (b) Die Henrykonstanten für den alten und neuen NaCl-Parametersatz. Es kommt durch den neuen NaCl-Parametersatz zu einer leichten Erhöhung der Henrykonstante und damit einer schlechteren Löslichkeit von Quecksilber in wässrigen NaCl-Lösungen.

Abbildung 4.6: Über die Widom-Methode bestimmte Werte des exzess-chemischen Potentials und daraus berechnete Henrykonstanten für System I₁ und System II (mit 11 Ionenpaaren) im Vergleich. Die Werte für System I₁ sind in grün dargestellt; System II in blau. Als Temperaturbereich wurde mit 270–315 K der Bereich der experimentellen Referenzwerte (nicht eingetragen) gewählt.



- (a) Die nach der Widom-Methode ermittelten exzess-chemischen Potentiale des Systems II für diverse NaCl-Konzentrationen, aufgetragen gegen die Temperatur. Neben der Lage ändert sich auch die Temperaturabhängigkeit ($\Delta\mu_{\text{ex}}(260 \text{ K}) \approx 6.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta\mu_{\text{ex}}(400 \text{ K}) \approx 4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), was eine einfache Beschreibung der Kurvenschar schwierig macht.



- (b) Henrykonstanten des Systems II für diverse NaCl-Konzentrationen. Es ist trotz logarithmischer Auftragung der selbe Effekt wie für das exzess-chemische Potential feststellbar.

Abbildung 4.7: Über die Widom-Methode ermittelte Werte des exzess-chemischen Potentials und Henrykonstanten des Systems II für diverse NaCl-Konzentrationen. Der Pfeil zeigt in die Richtung der Konzentrations-erhöhung.

Koeffizient	Wert
$\mu_{\text{ex}}(T_0, c_0)$	-8.9574 kJ mol ⁻¹
$\frac{\partial \mu_{\text{ex}}}{\partial T}(T_0, c_0)$	0.065274 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
$\frac{\partial \mu_{\text{ex}}}{\partial c}(T_0, c_0)$	0.89645 kJ mol ⁻¹ / (mol l ⁻¹)
$\frac{\partial^2 \mu_{\text{ex}}}{2 \partial T^2}(T_0, c_0)$	- 0.00017677 kJ mol ⁻¹ K ⁻²
$\frac{\partial^2 \mu_{\text{ex}}}{\partial c \partial T}(T_0, c_0)$	- 0.00089592 kJ mol ⁻¹ K ⁻¹ / (mol l ⁻¹)
$\frac{\partial^2 \mu_{\text{ex}}}{2 \partial c^2}(T_0, c_0)$	0.052095 kJ mol ⁻¹ / (mol l ⁻¹) ²

Tabelle 4.5: Auflistung der Koeffizienten der Taylornäherung. Einzusetzen sind diese in Gl. 4.2.

benötigt um die Ionen zu hydratisieren, und es bleibt mehr „freies“ Wasser zum Lösen von Quecksilberteilchen übrig.

4.1.3 Entwicklung von Beschreibungsgleichungen

Wir haben gesehen, wie die Salzkonzentration und Temperatur das exzess-chemische Potential bzw. die Henrykonstante beeinflussen. Diese Trends sollen im folgenden in analytische Beschreibungen überführt werden, die eine näherungsweise Berechnung der Ergebnisse auch ohne erneute Simulationsläufe ermöglichen.

Beschreibung des exzess-chemischen Potentials durch Taylornäherung. Ein besonders in der Thermodynamik beliebter erster Ansatz ist eine Taylorreihenentwicklung um (T_0, c_0) :

$$\begin{aligned}
\mu_{\text{ex}}(T, c) = & \mu_{\text{ex}}(T_0, c_0) + \frac{\partial \mu_{\text{ex}}}{\partial T}(T_0, c_0) * (T - T_0) \\
& + \frac{\partial \mu_{\text{ex}}}{\partial c}(T_0, c_0) * (c - c_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_{\text{ex}}}{\partial T^2}(T_0, c_0) * (T - T_0)^2 \\
& + \frac{\partial^2 \mu_{\text{ex}}}{\partial c \partial T}(T_0, c_0) * (T - T_0) * (c - c_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_{\text{ex}}}{\partial c^2}(T_0, c_0) * (c - c_0)^2
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Es ergibt sich somit für $T^0 = 298.15$ K und $c^0 = 0$ mol l⁻¹ folgende Bestimmungsgleichung:

$$\begin{aligned}
\mu_{\text{ex}}(T, c) = & -8.9574 \text{ kJ mol}^{-1} + 0.065274 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} * (T - T_0) \\
& + 0.89645 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * (c - c_0) - 0.17677 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2} (T - T_0)^2 \\
& - 0.89592 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * (T - T_0) * (c - c_0) \\
& + 0.052095 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1})^2 * (c - c_0)^2
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Eine Auftragung dieser Gleichung gegen die experimentellen Daten ist in Abb. 4.8a zu sehen. Es fällt auf, dass die Abweichungen zu den durch Simulation erhaltenen Daten mit Abstand zum Referenzpunkt (T^0, c^0) zunehmen, wohingegen die Daten in der Nähe des Punktes sehr gut beschrieben werden. Dies entspricht dem typischen Verhalten einer Taylornäherung.

Beschreibung des exzess-chemischen Potentials als Scharfunktion. Inspiriert von dem in Kap. 2.3 auf S. 9 postulierten Zusammenhang einer doppelten linearen Regression des Löslichkeitsmaßes mit Temperatur und Salinität, haben wir Darstellungen der Daten gefunden, die einfachere Zusammenhänge als die in der Taylornäherung verwendeten zeigen (s. Abb. 4.9a). Wir postulieren aufgrund der eben genannten Auftragung eine Abhängigkeit des exzess-chemischen Potentials gemäß:

$$\mu_{\text{ex}}(T, c) = \mu_{\text{ex}}(T, c = 0) + m(T) * c \quad (4.4)$$

wobei $\mu_{\text{ex}}(T, c = 0)$ den Wert des exzess-chemischen Potentials für eine Insertion von Quecksilber in reines Wasser bei einer Temperatur T kennzeichnet, während $m(T)$ die temperaturabhängige Steigung des exzess-chemischen Potentials, aufgetragen gegen die Konzentration c , angibt. Eine Auftragung der beiden Komponenten in Abb. 4.10a und Abb. 4.10b zeigt, dass jeweils ein inverser Zusammenhang zur Temperatur besteht.

Wir ermitteln aus Abb. 4.10a dementsprechend:

$$\mu_{\text{ex}}(T, c = 0) = 10.470 \text{ kJ mol}^{-1} - 5818 \text{ K kJ mol}^{-1} * T^{-1}$$

und aus Abb. 4.10b:

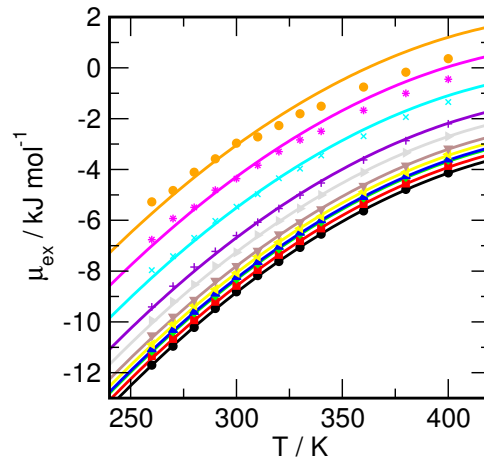
$$m(T) = 0.410 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) + 216.3 \text{ K kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * T^{-1}$$

Aus Gl. 4.4 ergibt sich somit:

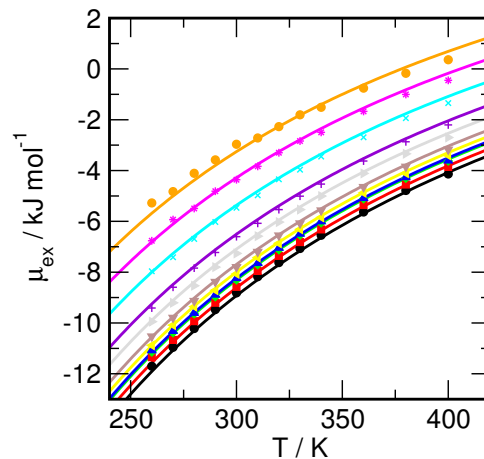
$$\mu_{\text{ex}}(T, c) = \mu_0 + \mu_1 \left(\frac{1}{T} \right) + \mu_2 c + \mu_3 c \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.5)$$

Für Gl. 4.5 folgt daraus als Beschreibung des exzess-chemischen Potentials in System II:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ex}}(T, c) &= \mu_{\text{ex}}(T, c = 0) + m(T) * c \\ \mu_{\text{ex}}(T, c) &= \left(10.470 \text{ kJ mol}^{-1} - 5818 \text{ K kJ mol}^{-1} * T^{-1} \right) \\ &\quad + \left(0.410 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) + 216.3 \text{ K kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * T^{-1} \right) * c \\ \mu_{\text{ex}}(T, c) &= 10.470 \text{ kJ mol}^{-1} - 5818 \text{ K kJ mol}^{-1} * T^{-1} \\ &\quad + 0.410 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * c + 216.3 \text{ K kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * c * T^{-1} \end{aligned} \quad (4.6)$$

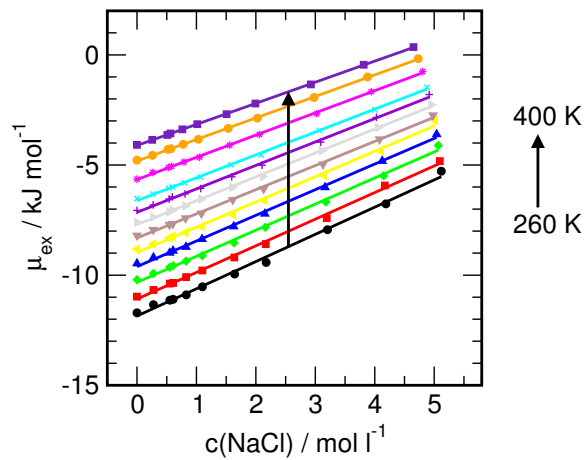


- (a) Dargestellt sind die durch Simulation erhaltenen Datenpunkte (verschiedenfarbige Symbole) und die Beschreibungsfunktion $\mu_{\text{ex}}(T, c) = -8.9574 \text{ kJ mol}^{-1} + 0.065274 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} * (T - T_0) + 0.89645 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * (c - c_0) - 0.00017677 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2} (T - T_0)^2 - 0.00089592 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * (T - T_0) * (c - c_0) + 0.052095 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1})^2 * (c - c_0)^2$ für die jeweiligen NaCl-Konzentrationen.

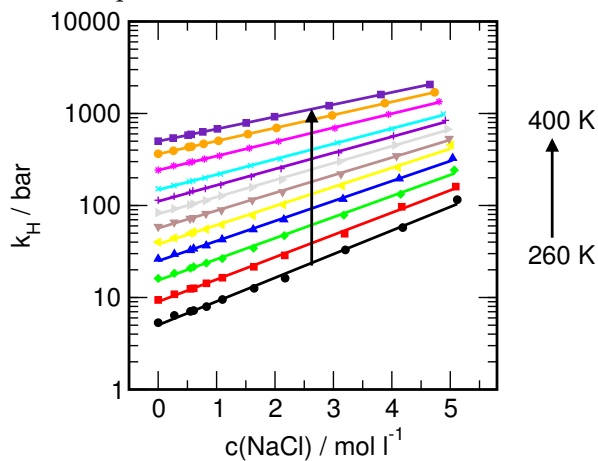


- (b) Dargestellt sind die durch Simulation erhaltenen Datenpunkte (verschiedenfarbige Symbole) und die Beschreibungsfunktion $\mu_{\text{ex}}(T, c) = 10.470 \text{ kJ mol}^{-1} - 5818 \text{ K kJ mol}^{-1} * T^{-1} + 0.410 \text{ kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * c + 216.3 \text{ K kJ mol}^{-1} / (\text{mol l}^{-1}) * c * T^{-1}$ für die jeweiligen NaCl-Konzentrationen.)

Abbildung 4.8: Vergleich der simulierten Datenpunkte und unserer Scharbeschreibungen.

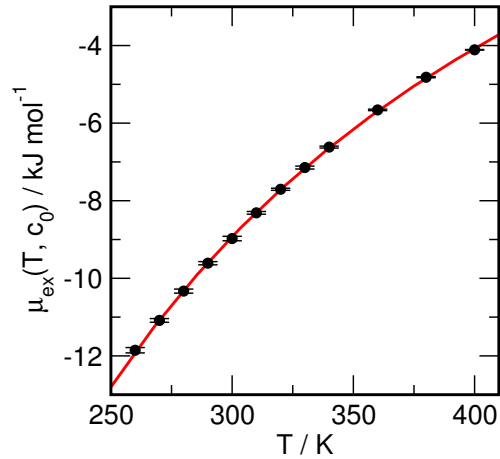


- (a) Die nach der Widom-Methode ermittelten exzess-chemischen Potentiale des Systems II für diverse Temperaturen (Punkte), aufgetragen gegen die NaCl-Konzentration in mol l^{-1} . Die Steigungen der linearen Regressionen (durchgezogene Linien) sind nicht identisch, sie nehmen mit steigender Temperatur ab.

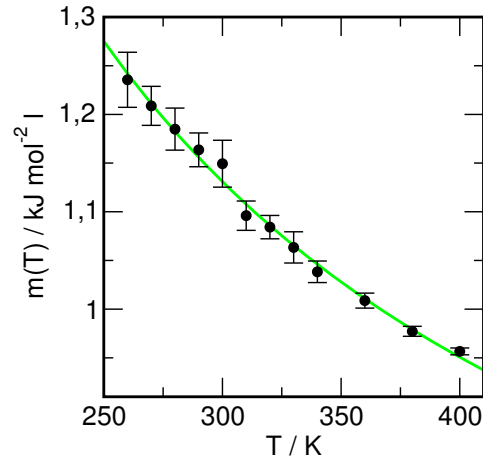


- (b) Die Henrykonstanten des Systems II für diverse Temperaturen (Punkte), aufgetragen gegen die NaCl-Konzentration in mol l^{-1} . Die Steigungen der exponentiellen Regressionen (durchgezogene Linien) sind auch hier nicht identisch, sondern eindeutig temperaturabhängig.

Abbildung 4.9: Abhängigkeit der über die Widom-Methode ermittelten Werte des exzess-chemischen Potentials und Henrykonstanten des Systems II von der NaCl-Konzentration. Der Pfeil zeigt in Richtung der Temperaturerhöhung.



(a) Dargestellt ist $\mu_{\text{ex}}(T, c = 0)$ (schwarze Kreise mit Fehlerbalken, bestimmt aus den Unsicherheiten der Regression aus Abb. 4.9a) und die Regressionsfunktion $\mu_{\text{ex}}(T, c = 0) = (10.470 \pm 0.074) \text{ kJ mol}^{-1} - (5818 \pm 23) \text{ K kJ mol}^{-1} * T^{-1}$ (in rot).



(b) Dargestellt ist $m(T)$ (schwarze Kreise mit Fehlerbalken, bestimmt aus den Unsicherheiten der Regression aus Abb. 4.9a) und die Regressionsfunktion $m(T) = (0.410 \pm 0.020) \text{ kJ mol}^{-1}/(\text{mol l}^{-1}) + (216.3 \pm 6.0) \text{ K kJ mol}^{-1}/(\text{mol l}^{-1}) * T^{-1}$ (in grün).

Abbildung 4.10: Darstellungen zur Bestimmung der Komponenten der scharbeschreibenden Funktion des exzess-chemischen Potentials.

Koeffizient	Wert
μ_0	$10.470 \text{ kJ mol}^{-1}$
μ_1	$-5818 \text{ K kJ mol}^{-1}$
μ_2	$0.410 \text{ kJ mol}^{-1}/(\text{mol l}^{-1})$
μ_3	$216.3 \text{ K kJ mol}^{-1}/(\text{mol l}^{-1})$

Tabelle 4.6: Auflistung der Koeffizienten der Scharfunktion für das exzess-chemische Potential. Einzusetzen sind diese in Gl. 4.5.

Eine Zusammenfassung der Koeffizienten ist in Tab. 4.6 gegeben. Eine Auftragung dieser Beschreibung im Vergleich zu den durch Simulation erhaltenen Daten ist in Abb. 4.8b zu sehen. Es fällt auf, dass die Fehler im Gegensatz zur Taylornäherung nicht mit der Größe der Funktionsvariablen korrelieren, sondern gleichmäßig verteilt sind. Mit dieser Beschreibung kann also der gesamte Bereich der Konzentrationen und Temperaturen gleichmäßig genau beschrieben werden, wohingegen die Taylornäherung bei höheren Temperaturen und höheren Konzentrationen proportional höhere Abweichungen von den experimentellen Daten aufweist.

Beschreibung der Henrykonstante als Scharfunktion. Wir wollen versuchen, auch die Henrykonstante in einer ähnlichen Abhängigkeit auszudrücken. Es ist aber selbstverständlich auch möglich, die Taylornäherung oder die oben gefundene Beschreibung des exzess-chemischen Potentials für die Berechnung der Henrykonstante zu verwenden. Dies ist für praktische Anwendungen aber zu umständlich (Temperaturabhängigkeit der Dichte muss berücksichtigt werden).

Wir konstruieren aufgrund von Abb. 4.9b einen ähnlichen Aufbau der Regressionsfunktion wie für das exzess-chemische Potential. Es handelt sich hier aber um einen inversen Zusammenhang zweiter Ordnung unter Vernachlässigung des ersten Glieds. Es ergibt sich somit:

$$\ln(k_H/\text{bar}) = k_0 + k_1 \left(\frac{1}{T^2} \right) + k_2 c + k_3 c \left(\frac{1}{T^2} \right) \quad (4.7)$$

Wir erhalten dementsprechend aus Abb. 4.11a:

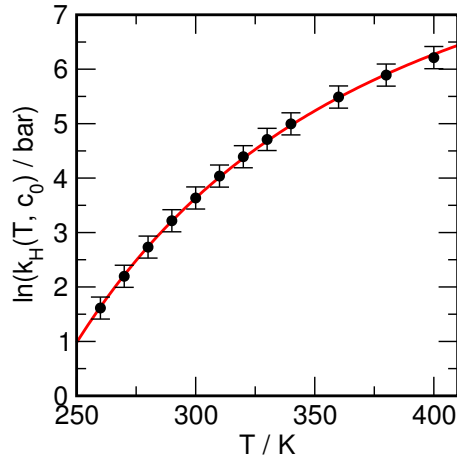
$$\begin{aligned} \ln(k_H(T, c = 0)/\text{bar}) &= k_0 + k_1 \left(\frac{1}{T^2} \right) \\ \ln(k_H(T, c = 0)/\text{bar}) &= (9.668 \pm 0.033) - (543100 \pm 3200) \text{ K}^2 * T^{-2} \end{aligned}$$

und aus Abb. 4.11b:

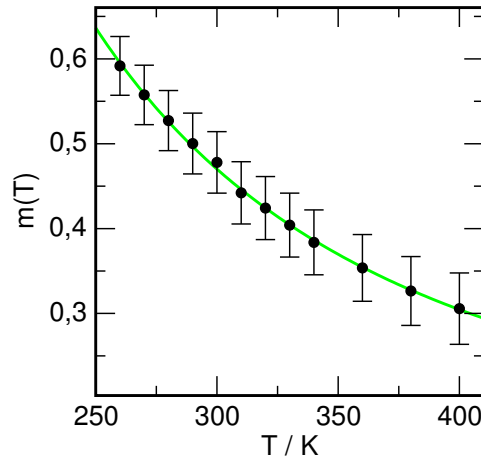
$$\begin{aligned} m(T) &= k_2 + k_3 \left(\frac{1}{T^2} \right) \\ m(T) &= (0.0918 \pm 0.0041) + (34050 \pm 390) \text{ K}^2 * T^{-2} \end{aligned}$$

so dass wir mit den erhaltenen Bestimmungsgleichungen durch Einsetzen in den bekannten Zusammenhang die Schar der Henrykonstanten für System II beschreiben können durch:

$$\begin{aligned} k_H/\text{bar} &= \exp(9.668 + 543100 \text{ K}^2 * T^{-2}) + 0.0918 \text{ l mol}^{-1} * c \\ &+ 34050 \text{ K}^2 \text{ l mol}^{-1} * T^{-2} * c \end{aligned} \quad (4.8)$$



(a) Dargestellt ist $\ln(k_H(T, c = 0)/\text{bar})$ (schwarze Kreise mit Fehlerbalken, bestimmt aus den Unsicherheiten der Regression aus Abb. 4.9b) und die Regressionsfunktion $\ln(k_H(T, c = 0)/\text{bar}) = (9.668 \pm 0.033) - (543100 \pm 3200) \text{ K}^2 * T^{-2}$ (in rot).



(b) Dargestellt ist $m(T)$ (schwarze Kreise mit Fehlerbalken, bestimmt aus den Unsicherheiten der Regression aus Abb. 4.9b) und die Regressionsfunktion $m(T) = (0.0918 \pm 0.0041) + (34050 \pm 390) \text{ K}^2 * T^{-2}$ (in grün).

Abbildung 4.11: Darstellungen zur Bestimmung der Komponenten der scharbeschreibenden Funktion für die Henrykonstante.

Koeffizient	Wert
k_0	9.668
k_1	5543100 K^2
k_2	$0.0918 \text{ l mol}^{-1}$
k_3	$34050 \text{ K}^2 \text{ l mol}^{-1}$

Tabelle 4.7: Auflistung der Koeffizienten der Scharfunktion für die Henrykonstante. Einzusetzen sind diese in Gl. 4.7.

Eine Auflistung der Koeffizienten ist in Tab. 4.7 gegeben. Wir konnten somit zeigen, dass die von Dewulf et al.²⁷ ursprünglich postulierte These (vergl. Gl. 2.15 auf S. 9) für unsere Ergebnisse definitiv *nicht* gilt. Stattdessen konnte ein einfacher Zusammenhang gefunden werden, der die Schar der Henrykonstanten für einen breiten Temperatur- und Konzentrationsbereich beschreiben kann.

4.2 System III

Da die aus der Simulation ermittelten Henrykonstanten mit den experimentellen Daten nicht übereinstimmen, werden im folgenden Abschnitt neue Parameter für das Quecksilberteilchen entwickelt. Häufig wird als Quelle für Standardparameter das Werk von Reid et al.⁴¹ angegeben, welche aber darauf hinweisen, dass die Daten von Svehla⁴⁰ übernommen wurden. In diesem Werk wiederum findet sich die Bemerkung, dass die Lennard-Jones-Parameter für Quecksilber graphisch aus der Viskosität von reinem Quecksilberdampf bestimmt wurden.⁴⁰ Außerdem wird im Vorwort darauf hingewiesen, dass die angegebenen Werte besonders für die Benutzung in Wärmetransfergleichungen von gasförmigen System nutzbar sind, da es dort zu einer Kompensation der Fehler von Viskosität und thermischer Leitfähigkeit kommt. Dies ist in unserem System aber nicht der Fall. Bereits im Jahre 1981 stellten Sanemasa et al.¹⁶ fest, dass es „schwierig sei, gute Werte für σ und ϵ/k_B zu wählen“, und kommen zum Schluss, dass Werte von $\sigma = 0.290$ nm und $\epsilon/k_B = 851$ K unbefriedigende Ergebnisse liefern würden. Daher gehen Sanemasa et al.¹⁶ von einem gleichbleibenden Lennard-Jones-Wechselwirkungsquerschnitt $\sigma = 0.290$ nm aus und berechnen über die von Sanemasa schon 1975 bestimmte Henrykonstante⁸ schließlich $\epsilon/k_B = 283$ K.

4.2.1 Entwicklung neuer Lennard-Jones-Parameter

Um Lennard-Jones-Parameter zu entwickeln, die zu einer guten Übereinstimmung der simulierten Henrykonstanten mit den experimentellen Referenzliteraturwerten führen, wurden für hydratisiertes Hg(0) (das sog. DGM) die Parameter σ und ϵ systematisch variiert und jeweils das exzess-chemische Potential und die Entropie (definiert als die negative Ableitung des exzess-chemischen Potentials nach der Temperatur $s_{\text{ex}} = -\frac{\partial \mu_{\text{ex}}}{\partial T}$), an dem Referenzpunkt $T^0 = 298.15$ K bestimmt. Dafür wurden die vorhandenen Trajektorien von reinem TIP4P-Wasser verwendet und jeweils ein Quecksilberatom mit den zu testenden Parametern insertiert, um anschließend das exzess-chemische Potential über die Widom-Methode zu bestimmen. Der Temperaturbereich stimmte mit dem der experimentellen Daten überein und sowohl das exzess-chemische Potential bei der Referenztemperatur T^0 ($= \mu_{\text{ex}}^0$), als auch die Entropie bei der Referenztemperatur T^0 ($= s_{\text{ex}}^0$) wurden jeweils aus einer linearen Anpassung zweiter Ordnung des exzess-chemischen Potentials bestimmt. Dafür wurde die Methode der kleinsten Quadrate benutzt, um die Koeffizienten der Gleichung $\mu_{\text{ex}} = \mu_0 + \mu_1 * T + \mu_2 * T^2$ zu optimieren. Aus dieser Gleichung konnten die Werte des exzess-chemischen Potentials und (nach Ableitung) der Entropie bei der Referenztemperatur T^0 dann bestimmt werden. Um die Abweichung des Ergebnisses des jeweiligen Parametersatzes zu den experimentellen Referenzdaten bestimmen zu können, wurden diese nach den bekannten Zusammenhängen umgerechnet und ergaben unseren Referenzpunkt:

$$(\mu_{\text{ex},Ref.}^0, s_{\text{ex},Ref.}^0) = (-2.81 \text{ kJ mol}^{-1}, -52.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

σ / nm \ $\frac{\epsilon}{k_B}$ / K	800	600	500	400	300
4.2	•	•	•	•	•
4.0	•	•	•	•	•
3.8	•	•	•	•	•
3.6	•	•	•	•	•
3.4	•	•	•	•	•
3.2	•	•	•	•	•
3.0	•	•	•	•	•

(a) Parametersätze, die in Abb. 4.12 abgebildet sind.

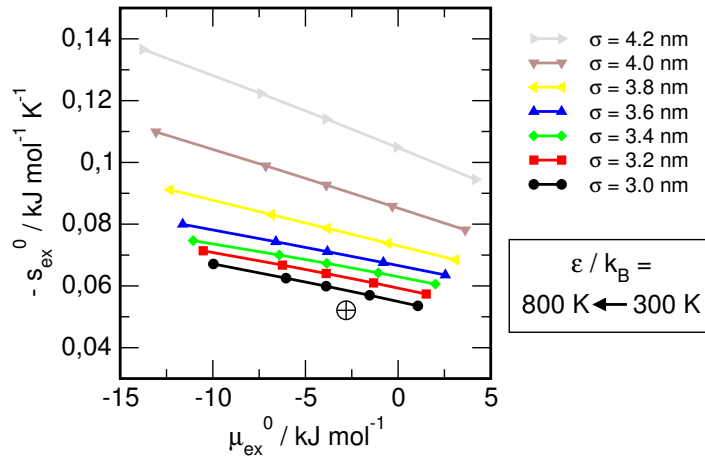
σ / nm \ $\frac{\epsilon}{k_B}$ / K	500	450	440	400
3.0	•			•
2.7		•	•	
2.5		•	•	

(b) Parametersätze, die in Abb. 4.12b abgebildet sind.

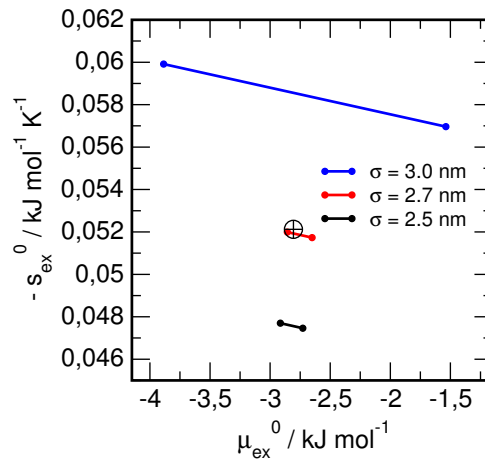
Tabelle 4.8: Auflistung der Quecksilber-Parametersätze, die zur Optimierung der Löslichkeit auf die Referenzliteraturwerte mit der Widom-Particle-Insertion-Methode verwendet wurden. • bezeichnet die gezeigten Kombinationen. Die Sortierung der Werte entspricht den Trends, die in den Grafiken aufgezeigt wird.

Es ergibt sich dementsprechend ein vierdimensionales Modell $\begin{pmatrix} \sigma & \epsilon/k_B \\ \mu_{\text{ex}}^0 & s_{\text{ex}}^0 \end{pmatrix}$, aus dem die passenden Parameter bestimmt werden können, indem der Abstand des Vergleichszum Referenzpunkt immer weiter reduziert wird. Um eine komplizierte mehrdimensionale Betrachtung zu vermeiden, erfolgte die Auftragung als s_{ex}^0 gegen μ_{ex}^0 für die diversen Parametersätze, um durch direktes Vergleichen den Abstand zum Referenzpunkt zu reduzieren. Aus der Verteilung der so erhaltenen Punkte zeigte sich glücklicherweise, dass eine Erhöhung von σ primär zu einer Vergrößerung von s_{ex}^0 führt, während eine Erhöhung von ϵ primär in eine Reduktion von μ_{ex}^0 mündet. Wie aus Abb. 4.12a ersichtlich (die verwendeten Parametersätze finden sich in Tab. 4.8a), fiel es relativ leicht, abzuschätzen, dass ein „Treffer“ unterhalb unseres ursprünglich verwendeten $\sigma = 2.969$ nm liegen müsste. Der systematische Zusammenhang der oben erwähnten Variablen konnte genutzt werden, um auch rechnerisch abzuschätzen, welche Parametersätze vielversprechende Kandidaten zu sein schienen, und reduzierten den Raum der erforderlichen systematischen Parameter-Variationen.

Aufgrund der sichtbaren Trends wurde der optimale Parametersatz auf $\sigma = 2.71$ nm, $\epsilon/k_B = 448$ K geschätzt, nachdem eine Detailbetrachtung auch in diesem Parameter-raum die oben erwähnten Zusammenhänge bestätigte (s. Abb. 4.12b; die verwendeten Parametersätze sind in Tab. 4.8b aufgeführt).

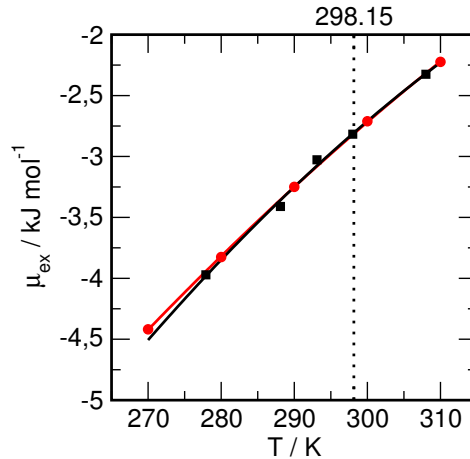


(a) Auftragung diverser Parametersätze in ein $(\mu_{\text{ex}}^0, -s_{\text{ex}}^0)$ -Koordinatensystem. In diesem Bereich steigen die $-s_{\text{ex}}^0$ -Werte für ein höheres σ (s. Legende), μ_{ex}^0 steigt für geringere ϵ/k_B . Die gezeigten Parametersätze sind in Tab. 4.8a aufgelistet.



(b) Detail für die Optimierung auf den Parametersatz $\sigma = 2.71$ nm, $\epsilon/k_B = 448$ K. σ ist angegeben, ϵ/k_B wurde stark variiert, um den Parametersatz des Referenzpunktes einzugrenzen, es gelten die selben Trends wie in Abb. 4.12a. Die hier gezeigten Parametersätze sind in Tab. 4.8b aufgelistet.

Abbildung 4.12: Auftragung der $(\mu_{\text{ex}}^0, s_{\text{ex}}^0)$ -Punkte für div. Parametersätze. Es ist gut erkennbar, dass sich aus den σ -Werten mit unterschiedlichen ϵ/k_B eine Systematik ergibt, die für die Schätzung miteinbezogen werden kann. Das Symbol \oplus markiert den Referenzpunkt $(\mu_{\text{ex},\text{Ref.}}^0, s_{\text{ex},\text{Ref.}}^0)$.



(a) Die Werte des nach der Widom-Methode berechneten exzess-chemischen Potentials für den Parametersatz $\sigma = 2.71$ nm, $\epsilon/k_B = 448$ K. Dass die Widom-Methode korrekte Ergebnisse liefert, kann aus Abb. 4.15a geschlossen werden.

Abbildung 4.13: Auftragung der exzess-chemischen Potentiale für Parametersätze in der Optimierung. Die roten Kreise geben die durch die Widom-Methode erhaltenen exzess-chemischen Potentiale wieder, die schwarzen Quadrate die experimentellen Daten. Die schwarze (experimentelle Daten) bzw. rote (aus der Simulation berechnete) Linie zeigt den Fit zweiter Ordnung, der bei der Referenztemperatur $T^0 = 298,15$ K den Wert ($\mu_{ex,Ref.}^0$) und die Steigung ($s_{ex,Ref.}^0$) liefert bzw. liefern sollte. Der Ausschnitt des Temperaturbereiches (270–310 K) ist gemäß der Referenzliteraturwerte gewählt.

Zur Validierung der erhaltenen Vergleichspunkte (μ_{ex}^0, s_{ex}^0) wurde eine Detailbetrachtung der durch die Widom-Methode generierten exzess-chemischen Potentiale durchgeführt. In Abb. 4.13a kann für den optimierten Parametersatz $\sigma = 2.71$ nm, $\epsilon/k_B = 448$ K gezeigt werden, dass die Widom-Werte gut für die Ermittlung des Vergleichspunktes durch die beschriebene Anpassung zweiter Ordnung geeignet sind. Abbildung 4.15a zeigt außerdem, dass die Widom-Werte auch durch die Overlapping-Distribution-Methode reproduzierbar sind.

4.2.2 Dynamik des Systems III

Für System III wurden zwei Simulationen durchgeführt: ein Quecksilberatom mit optimierten Parametern (s. Tab. 4.9) mit 1000 Wasserteilchen und 0 bzw. 30 Ionenpaaren, da dies in etwa den Konzentrationen der Systeme der Referenzliteraturwerte⁷ entspricht.

In Abb. 4.14a sind die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Teilchensorten zu erkennen, wobei auffällt, dass der einfache Arrhenius-Ansatz bei unterkühlten bzw. überhitzten Systemen versagt. In Abb. 4.14b ist dennoch der Vergleich der so erhaltenen Anpassungen für System III und System II zu betrachten. Während die Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers und der Ionen durch Änderung des Parametersatzes für

Teilchen	σ / nm	ϵ/k_B / K
Ne	2.820	32.8
Ar	3.542	93.3
Xe	4.082	206.9
Hg	2.969	750
Hg (diese Arbeit)	2.71	448

Tabelle 4.9: Parametersätze für diverse Edelgase und Quecksilber (aus Svehla⁴⁰) und das Ergebnis dieser Arbeit. Es ist auffällig, dass für die Edelgase ein klarer Trend mit den Perioden besteht, der Parametersatz für Quecksilber aus diesem aber herausfällt.

	D_0 / 10^{-9} m ² s ⁻¹	E_a / kJ mol ⁻¹
D_{Hg} (System I ₅)	2203.2 ± 1.2	17.77 ± 0.42
D_{Hg} (System III)	1071.6 ± 1.7	16.1 ± 1.4

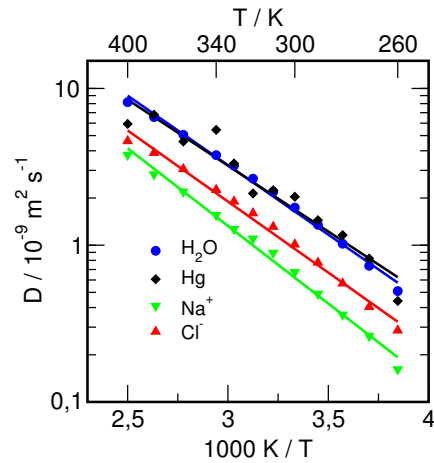
Tabelle 4.10: Vergleich der Regressionsparameter für die Selbstdiffusionskoeffizienten von Quecksilber in System I und im optimierten System III dieser Arbeit. Die Regressionsgleichung lautet: $D = D_0 * \exp(-E_a/RT)$.

Quecksilber gleich geblieben sind, ist die Mobilität des Quecksilbers in System III im Vergleich zu System II erhöht. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Quecksilbers hatte sich ausgehend von System I₅ zu I₁ verringert und hielt diesen Wert beim Übergang zu System II. Nun weist der Diffusionskoeffizient von Quecksilber im optimierten System III mit 30 Ionenpaaren eine eher geringe Abweichung des von den bereits für System I₅ publizierten Daten auf. Da in System I₅ allerdings nur 11 Ionenpaare vorhanden waren, ist davon auszugehen, dass das Quecksilber in Meerwasser mobiler ist, als von Kuss et al.³⁸ angenommen. Einen Überblick über die Diffusionskoeffizienten von Quecksilber findet sich in Tab. 4.10. Die verringerte Aktivierungsenergie zeigt, dass eine Diffusion des Quecksilbers mit dem optimierte Quecksilber-Parametersatz leichter anzuregen ist.

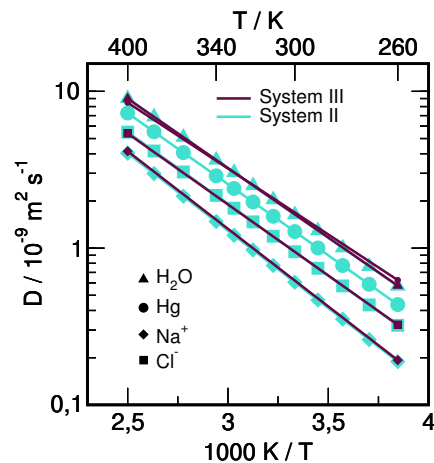
4.2.3 Löslichkeiten in System III

Betrachten wir nun die exzess-chemischen Potentiale bzw. die Henrykonstanten des Systems III. Es wurde bereits gezeigt, dass die Widom-Methode auch für diesen Parametersatz zur Berechnung des exzess-chemischen Potentials geeignet ist (s. Abb. 4.15a). Die daraus berechneten Henrykonstanten für Quecksilber in reinem Wasser bzw. in ca. 1,5-molarer NaCl-Lösung sind in Abb. 4.15b dargestellt. Während die Löslichkeit in reinem Wasser mit dem optimierten Parametersatz des Quecksilbers hervorragend wiedergegeben werden kann, fällt auf, dass der Salting-Out-Effekt für die 1,5-molare NaCl-Lösung deutlich überschätzt wird.

Sofern die Literaturwerte als korrekt angenommen werden, scheint die molekulardynamische Simulation offensichtlich nicht in der Lage zu sein, mit den verwendeten Parametersätzen die quantitativ genauen Ergebnisse der Löslichkeit von Quecksilber in



(a) Diffusionskoeffizienten der div. Teilchen für das optimierte System III. Zu sehen sind deutliche Ausreißer des Quecksilberteilchens, die durch mangelhafte statistische Verteilungen bedingt sind. Die Regressionsgeraden für Quecksilber und Wasser überlappen in dieser Darstellung stark.

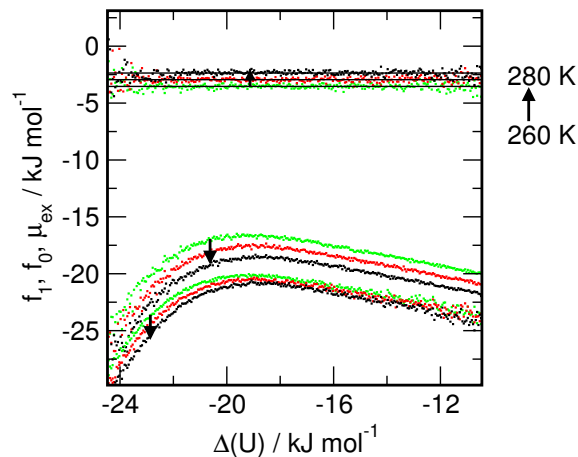


(b) Regressionsgeraden der div. Teilchen für das optimierte System III (mit 30 Ionenpaaren) im Vergleich zu System II (mit 30 Ionenpaaren). Die Diffusionskoeffizienten des Wassers und des Quecksilbers in System III überlappen in dieser Darstellung stark. Hinter den Regressionsgeraden ist in großen Symbolen das System II erkennbar. Während für die anderen Teilchensorten kaum eine Änderung erkennbar ist, kann man eine deutliche Mobilisierung des Quecksilbers sehen. Die Werte der Regressionsgeraden nach dem Typ $D = D_0 * \exp(E_a/RT)$ sind Tab. 4.10 zu entnehmen.

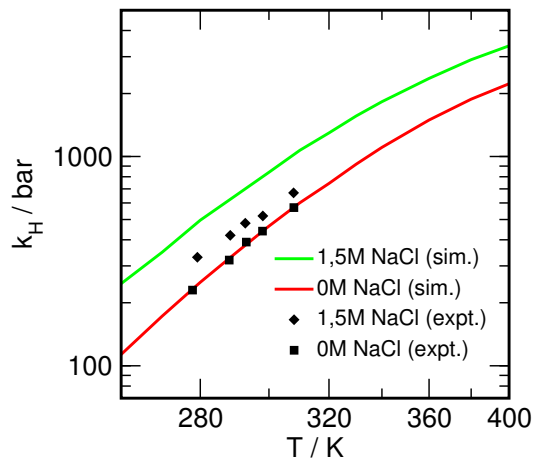
Abbildung 4.14: Zusammenstellung der Diffusionskoeffizienten für das optimierte System III und im Vergleich dazu System II.

wässrigen NaCl-Lösungen vorherzusagen.

Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der Verwendung eines nichtpolarisierbaren Modells für die simulierten Quecksilberteilchen begründet. Die Einführung eines polarisierbaren Solutmodells für Quecksilber würde allerdings eine erneute Ermittlung der Lennard-Jones-12,6-Parameter für die Quecksilberteilchen erforderlich machen und kann daher im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr erfolgen.



- (a) Ermittlung des exzesschemischen Potentials für diverse Temperaturen nach der Overlapping-Distribution-Methode (farbig) im Vergleich mit den über die Widom-Methode generierten Werten (schwarz) für System III bei div. Temperaturen. Es ist erkennbar, dass die Widom-Methode hier belastbare Daten liefert. Um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten, wird hier nur ein kleiner Temperaturbereich (260–280 K) gezeigt, obwohl bei deutlich mehr Temperaturen Daten erhalten wurden (260–400 K). Der Pfeil zeigt in Richtung der Temperaturerhöhung.



- (b) Die aus den exzess-chemischen Potentials ermittelten Henrykonstanten für System III (durchgezogene Linien) im Vergleich mit den Literaturwerten von Andersson et al.⁷ (Punkte). Für $c = 0 \text{ mol l}^{-1}$ (rot bzw. Quadrat) ist eine gute Übereinstimmung erkennbar, der Salting-Out-Effekt für $c = 1.5 \text{ mol l}^{-1}$ (grün bzw. Diamant) wird aber deutlich überschätzt.

Abbildung 4.15: Ermittlung des exzess-chemischen Potentials und der Henrykonstanten für System III.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Systeme aus unterschiedlichen Kombinationen von Teilchensorten, -zahlen und Parametersätzen definiert und anhand dieser die Dynamik und Löslichkeit von Quecksilber in wässrigen NaCl-Lösungen untersucht.

Eine Temperaturerhöhung führte unabhängig von den übrigen Parametern stets zu einer geringeren Löslichkeit von Quecksilber und für alle Teilchensorten zu jeweils höheren Selbstdiffusionskoeffizienten. In allen untersuchten Systemen zeigte Wasser die höchste Mobilität, gefolgt von Quecksilber, Cl^- - und schließlich Na^+ -Teilchen. Eine erhöhte Quecksilberkonzentration führte im untersuchten System zu einer verringerten Mobilität und erhöhten Löslichkeit des Quecksilbers. Die Verwendung eines auf das TIP4P-Ew-Wasser optimierten NaCl-Parametersatzes führte zu einer deutlichen Demobilisierung der Ionen. Auf die Löslichkeit und Mobilität des Quecksilbers hatte dies aber nur geringen Einfluss. Die Mobilität von Wasser- und Quecksilberteilchen nimmt mit steigender Salzkonzentration ab. Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass unsere Simulationsdaten für NaCl-Lösungen über einen Temperaturbereich von 260 bis 400 K und in einem Konzentrationsbereich von quasi-unendlicher Verdünnung bis zur Sättigungskonzentration einen eindeutigen Salting-Out-Effekt zeigen: Für zunehmende Salzkonzentrationen sinkt die Löslichkeit von Quecksilber.

Die Beschreibung des exzess-chemischen Potentials in Abhängigkeit von Temperatur und Salzkonzentration erfolgte über eine Taylornäherung und einen empirisch gefundenen Ansatz. Für die Henrykonstante wurde ebenfalls ein empirischer Ansatz entwickelt. Die von uns entwickelten Gleichungen können die Abhängigkeit der jeweiligen Größe von Temperatur und Salzkonzentration mit einer geringen Anzahl an Variablen gut anwendbar beschreiben.

Eine Optimierung der Lennard-Jones-Potential-Parameter von Quecksilber führte zu einem Parametersatz, der für die Löslichkeit von Quecksilber in reinem Wasser quantitativ richtige Ergebnisse liefert. Die von uns berechnete Löslichkeit in einer 1,5-molaren NaCl-Lösung entspricht allerdings nicht den experimentellen Daten. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Quecksilbers mit optimiertem Parametersatz ist höher als der in seinem Vorgängersystem. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass Quecksilber in wässrigen NaCl-Lösungen einen höheren Selbstdiffusionskoeffizienten aufweist, als in Vergangenheit vermutet wurde.

6 Ausblick

In Zukunft ist es möglich, mit den gefundenen Zusammenhängen die Löslichkeit von Quecksilber in wässrigen Salzlösungen in Abhängigkeit der Temperatur und der Salinität zu beschreiben, sofern die durch MD-Simulation aufgezeigten Zusammenhänge auf experimentell gefundene Daten übertragen werden können. Leider standen uns nicht genügend Datensätze zur Verfügung, als dass dies möglich gewesen wäre. Eine solche Beschreibung könnte aber in Modellen für die globalen Quecksilberströme der Ozeane dazu dienen, die Verteilung und Bewegung des dort vorhandenen Quecksilbers auch in Abhängigkeit von der Temperatur und Salinität differenzierter einschätzen zu können und keine pauschalen Annahmen tätigen zu müssen.

Leider gibt unser optimierter Parametersatz die Löslichkeit von Quecksilber bei höheren NaCl-Konzentrationen nicht quantitativ korrekt wieder. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass noch weitere Lösungen für die durchgeführte Optimierung existieren, die in der Wiedergabe der Löslichkeit eventuell präziser sind. Dies könnte durch weitere Simulationen evaluiert werden. Vermutlich könnte auch durch die Einführung eines polarisierbaren Quecksilberteilchens ein Modell für Quecksilber in wässrigen Salzlösungen entwickelt werden, das die natürlichen Verhältnisse besser als bisherige Parametersätze beschreibt. Anderenfalls bietet dies Aufschluss über den Einfluss von Polarisierbarkeit und ggf. anderen Eigenschaften auf den Lösungsprozess von Quecksilber in wässrigen Salzlösungen.

Mit einem optimierten Quecksilbermodell, das das Verhalten von Quecksilber in wässrigen Salzlösungen korrekt wiedergibt, könnten neue Simulationen, wie z.B. die Untersuchung der Wirkung von Quecksilber auf Proteine, erstellt werden, die einen Einblick in die für den Organismus toxischen Mechanismen bieten. So könnten in Zukunft die zu erwartenden Ergebnisse von Experimenten hervorgesagt werden und die Kosten für teure, aufwändige Experimente gespart werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Henrykonstanten einiger Edelgase und von Hg(0).	4
2.2	Löslichkeiten von Quecksilber für div. NaCl-Lösungen und reines Wasser.	5
3.1	Illustration der Beschreibung des TIP4P-Ew-Modells.	12
3.2	Illustration des Insertions- und des Deletions-Schritts.	13
4.1	Diffusionskoeffizienten für System I ₅ und System I ₁ im Vergleich.	19
4.2	Diffusionskoeffizienten für System I und II.	21
4.3	Diffusionskoeffizienten für div. NaCl-Konzentrationen.	23
4.4	Exzess-chemisches Potential und Henrykonstanten für System I ₅	24
4.5	Exzess-chemische Potentiale und Henrykonstanten für diverse Hg- und NaCl-Konzentrationen.	25
4.6	Exzess-chemisches Potential und Henrykonstanten für System I und System II im Vergleich.	27
4.7	Exzess-chemisches Potential und Henrykonstanten für System II.	28
4.8	Vergleich der simulierten Datenpunkte und unserer Scharbeschreibungen.	31
4.9	Exzess-chemisches Potential und Henrykonstanten für System II gg. div. NaCl-Konzentrationen.	32
4.10	Darstellungen zur Bestimmung der Komponenten der scharbeschreibenden Funktion des exzess-chemischen Potentials.	33
4.11	Darstellungen zur Bestimmung der Komponenten der scharbeschreibenden Funktion für die Henrykonstante.	35
4.12	Grafiken zur Illustration des Optimierungsprozesses.	39
4.13	Exzess-chemische Potentiale für div. Parametersätze.	40
4.14	Diffusionskoeffizienten für System III und System II im Vergleich.	42
4.15	Exzess-chemisches Potential und Henrykonstanten für System III.	44

Tabellenverzeichnis

2.1	Werte der Quecksilberkonzentration aus der Literatur.	5
3.1	Parameter des TIP4P-Ew-Wasser-Modells.	12
4.1	Übersicht der untersuchten Systeme.	16
4.2	Parameter der simulierten Systeme.	17
4.3	Literaturangaben zu Selbstdiffusionskoeffizienten von Quecksilber.	18
4.4	Umrechnung von Anzahl Ionenpaare in Molenbruch bzw. Konzentration.	20
4.5	Koeffizienten der Taylornäherung.	29
4.6	Koeffizienten der Scharfunktion für das exzess-chemische Potential.	33
4.7	Koeffizienten der Scharfunktion für die Henrykonstante.	35
4.8	Zur Optimierung verwendete Parametersätze.	38
4.9	Parametersätze für div. Edelgase und Quecksilber.	41
4.10	Regressionsparameter des Selbstdiffusionskoeffizienten von Quecksilber.	41

Literaturverzeichnis

- [1] M. D'Agostino. Paracelso y el tratamiento mercurial. *El Dia medico*, 28(95):3032, 1956.
- [2] Erwin Riedel and Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin, 8. edition, 2011.
- [3] C. J. Watras, R. C. Back, S. Halvorsen, R. J. M. Hudson, K. A. Morrison, and S. P. Wentz. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Science of The Total Environment*, 219(2-3):183–208, 1998.
- [4] S. Mark Wilhelm, Lian Liang, and David Kirchgessner. Identification and Properties of Mercury Species in Crude Oil. *Energy and Fuels*, 20(10):180–186, 2006.
- [5] W.H. Schroeder, J. Munthe, and O. Lindqvist. Cycling of mercury between water, air, and soil compartments of the environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 48 (3-4):337–347, 1989.
- [6] Dominika Saniewska, Magdalena Beldowska, Jacek Beldowski, Michal Saniewski, Justyna Kwaśniak, and Lucyna Falkowska. Distribution of mercury in different environmental compartments in the aquatic ecosystem of the coastal zone of the Southern Baltic Sea. *Journal of Environmental Sciences*, 22(8):1144–1150, 2010.
- [7] Maria E. Andersson, Katarina Gårdfeldt, Ingvar Wängberg, and Dan Strömberg. Determination of Henry's law constant for elemental mercury. *Chemosphere*, 73: 587–592, 2008.
- [8] Isao Sanemasa. The solubility of elemental mercury vapor in water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 48(6):1795–98, 1975.
- [9] H. Lawrence Clever, Susan A. Johnson, and M. Elizabeth Derrick. The solubility of mercury and some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14(3):631–680, 1985.
- [10] J. Pempkowiak, D. Cossa, A. Sikora, and J. Sanjuan. Mercury in water and sediments of the southern Baltic sea. *The Science of the Total Environment*, 213: 185–192, 1998.
- [11] A. Urba, K. Kvietkus, and R. Marks. Gas-phase mercury in the atmosphere over the southern Baltic Sea coast. *The Science of the Total Environment*, 259:203–210, 2000.

- [12] Ingvar Wängberg, Stefan Schmolke, Peter Schager, John Munthe, Ralf Ebinghaus, and Åke Iverfeldt. Estimates of air-sea exchange of mercury in the Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, 35(32):5477–5484, 2001.
- [13] Roberto Fernández Prini and Rosa Crovetto. Evaluation of data on solubility of simple apolar gases in light and heavy water at high temperature. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(3):1231–1243, 1989.
- [14] Noel T. Southall, Ken A. Dill, and A. D. J. Haymet. A view of the hydrophobic effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(3):521–533, 2002.
- [15] D. N. Glew and D. A. Hames. Aqueous Nonelectrolyte Solutions. Part XI. Mercury Solubility in 6.10 molal Sodium Chloride. *Canadian Journal of Chemistry*, 50(19):3124–3128, 1972.
- [16] Isao Sanemasa, Kenji Haraguchi, and Hideo Nagai. Effects of salts on the solubility of elemental mercury in water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 54(4):1040–43, 1981.
- [17] E. Onat. Solubility studies of metallic mercury in pure water at various temperatures. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 36:2029–2032, 1974.
- [18] D. N. Glew and D. A. Hames. Aqueous Nonelectrolyte Solutions. Part X. Mercury Solubility in Water. *Canadian Journal of Chemistry*, 49(19):3114–3118, 1971.
- [19] Joachim Kuss and Bernd Schneider. Variability of the gaseous elemental mercury sea–air flux of the baltic sea. *Environmental Science & Technology*, 41(23):8018–8023, 2007.
- [20] Maria E. Andersson, Katarina Gårdfeldt, and Ingvar Wängberg. A description of an automatic continuous equilibrium system for the measurement of dissolved gaseous mercury. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 391(6):2277–2282, July 2008.
- [21] Oliver Wurl, Olaf Elsholz, and Ralf Ebinghaus. On-line determination of total mercury in the Baltic Sea. *Analytica Chimica Acta*, 438:245–249, 2001.
- [22] Richard P. Kennan and Gerald L. Pollack. Pressure dependence of the solubility of nitrogen, argon, krypton, and xenon in water. *The Journal of Chemical Physics*, 93(4):2724–2735, 1990.
- [23] F. A. Long and W. F. McDevit. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. *Chemical Reviews*, 51:119–169, 1952.
- [24] Jörg Holzmann. *Molekulardynamische Simulationen von Wasser und wässrigen Salzlösungen*. PhD thesis, Universität Rostock, 2010.
- [25] GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). *Reports and Studies No. 38*, chapter The atmospheric input of trace species to the world ocean, pages 71–76. World Meteorological Organization (UN), 1989.

- [26] N. T. Loux. Monitoring cyclical air/water elemental mercury exchange. *Journal of Environmental Monitoring*, 3:43–48, 2001.
- [27] Jo Dewulf, David Drijvers, and Herman Van Langenhove. Measurement of henry’s law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range. *Atmospheric Environment*, 29(3):323–331, 1995.
- [28] S. J. Smith and B. T. Sutcliffe. The development of Computational Chemistry in the United Kingdom. *Reviews in Computational Chemistry*, 70:271–316, 1997.
- [29] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulating in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255–268, 1984.
- [30] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase space distribution. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.
- [31] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transition in single crystals: A new molecular dynamics methods. *J. Appl. Phys.*, 52:7180–7182, 1981.
- [32] S. Nosé and M. L. Klein. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Mol. Phys.*, 50:1055–1076, 1983.
- [33] D. Paschek and A. Geiger. MOSCITO 4. Department of Physical Chemistry, University of Dortmund, 2002.
- [34] H. Bekker, H. J. C. Berendsen, E. J. Dijkstra, S. Achterop, R. van Drunen, D. van der Spoel, A. Sijbers, H. Keegstra, B. Reitsma, and M. K. R. Renardus. Gromacs: A parallel computer for molecular dynamics simulations. *Physics Computing 92*, 1993.
- [35] Hans W. Horn, William C. Swope, Jed W. Pitera, Jeffrey D. Madura, Thomas J. Dick, Greg L. Hura, and Teresa Head-Gordon. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *The Journal of Chemical Physics*, 120(20):9665–9678, 2004.
- [36] B. Widom. Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential. *Journal of Statistical Physics*, 19(6):563–574, 1978.
- [37] Charles H. Bennett. Efficient estimation of free energy differences from monte carlo data. *Journal of Computational Physics*, 22(2):245–268, 1976.
- [38] Joachim Kuss, Jörg Holzmann, and Ralf Ludwig. An elemental mercury diffusion coefficient for natural waters determined by molecular dynamics simulation. *Environmental Science & Technology*, 43(9):3183–3186, 2009.
- [39] In Suk Joung and Thomas E. Cheatham. Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(30):9020–9041, 2008.

- [40] Roger A. Svehla. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures. Technical Report R-132, National Aeronautics and Space Administration, 1962.
- [41] Robert C. Reid, John Michael Prausnitz, and Bruce E. Poling. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, 4 edition, 1988.
- [42] Dietmar Paschek and Alfons Geiger. *User's Guide and Manual: MOSCITO 4. Performing Molecular Dynamic Simulations*. Department of Physical Chemistry, University of Dortmund, 2003.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 29. Juli 2013

Robert Giessmann

Errata

S. 18 statt „Löslichkeit von Quecksilber in Wasser“ ist „Konzentration von Quecksilber im Ostseewasser“ einzusetzen.

S. 34 Gl. 4.8 lautet korrekt:

$$k_H/\text{bar} = \exp(9.668 - 543100 \text{ K}^2 * T^{-2} + 0.0918 \text{ l mol}^{-1} * c + 34050 \text{ K}^2 \text{ l mol}^{-1} * T^{-2} * c)$$

S. 35 Tabelle 4.7 lautet korrekt:

Koeffizient	Wert
k_0	9.668
k_1	-543100 K^2
k_2	$0.0918 \text{ l mol}^{-1}$
k_3	$34050 \text{ K}^2 \text{ l mol}^{-1}$

S. 38 statt „erfolgte die Auftragung als s_{ex}^0 gegen μ_{ex}^0 “ ist „erfolgte die Auftragung als $-s_{\text{ex}}^0$ gegen μ_{ex}^0 “ einzusetzen.

S. 38 statt „eine Erhöhung von σ primär zu einer Vergrößerung von s_{ex}^0 führt“ ist „eine Erhöhung von σ primär zu einer Vergrößerung von $-s_{\text{ex}}^0$ führt“ einzusetzen.