

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Computersimulationen	4
2.1	Das zwischenmolekulare Potential	5
2.2	Molekulardynamische Simulationstechnik	7
2.2.1	Die Kraftfeldberechnung	8
2.2.2	Lösung des Differentialgleichungssystems	9
2.2.3	Periodische Randbedingungen	12
2.2.4	Ensemble in MD-Simulationen	14
2.2.5	Fehlerbestimmung der Simulationsergebnisse	15
2.2.6	Reduzierte Einheiten	16
2.3	Die Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen	17
2.3.1	Grundlagen der Elektrostatik	18
2.3.2	Gittersummen	21
2.3.3	Die Ableitung der Gittersumme nach der Heuristik von de Leeuw et al.	23
2.3.4	Die Reaktionsfeldmethode	28
3	Entwicklung und Anwendung eines Zustandsgleichungskonzeptes	31
3.1	Vorstellung eines Zustandsgleichungskonzeptes	31
3.2	Konstruktion des neuen anziehenden Dispersionsbeitrages	33
3.2.1	Festlegung des Hartkörperanteils	33
3.2.2	Die Konstruktion von F_A aus experimentellen Daten	34
3.2.3	Alternative Wege zur Konstruktion von F_A	39
3.3	Der Einfluß der Elongation auf die dipolare freie Energie	39
3.3.1	Bestimmung der dipolaren freien Energie aus Simulationen	41
3.3.2	Resultate und Diskussion	44
3.4	Korrelative Anwendung	47
3.5	Prädiktive Anwendung	54
4	Simulationen für dipolare Gemische und eine Mischungsregel für F_D	64
4.1	Simulationen für Mischungen aus Lennard-Jones- und Stockmayer-Molekülen	64
4.1.1	Vergleich der Ergebnisse von Ewald-Summe und Reaktionsfeld	65

VI

4.1.2	Flüssig-Flüssig-Entmischung	69
4.2	Simulationen für Mischungen aus dipolaren und unpolaren 2CLJ-Molekülen: Flüssig-Flüssig-Entmischung	71
4.2.1	Simulationsergebnisse für das 2CLJ/2CLJD-System	72
4.2.2	Exzeßigenschaften der 2CLJ/2CLJD-Mischung	76
4.3	Simulationen für Mischungen aus dipolaren und unpolaren 2CLJ-Molekülen: Eine Mischungsregel für F_D	82
4.3.1	Zusätzliche Simulationsdaten für dipolare Mischungen	82
4.3.2	Die Dipol-Mischungsregel	87
4.3.3	Die Beurteilung der Dipol-Mischungsregel	89
4.3.4	Diskussion der Resultate der Mischungsregel für F_D	93
5	Zustandsgleichungen für Gemische	95
5.1	Grundlagen der Gemischzustandsgleichungen	95
5.2	Ein Konzept für die Anwendung physikalisch begründeter Zustandsgleichungen auf Mischungen	97
5.2.1	Mischungen von harten Körpern	97
5.2.2	Eine Mischungsregel für den anziehenden Dispersionsbeitrag zur Freien Energie	101
5.2.3	Eine Mischungsregel für den dipolaren Beitrag zur freien Energie	103
5.3	Ergebnisse für reale Gemische	104
6	Zusammenfassung	116
	Anhang	118
	Literatur	121