

# Ein Modellpotential für das Acetylen-Pyrazin und das Pyrazin-Pyrazin Dimer

Dennis Kuchenbecker

Open-Minded

Dies Academicus 2012

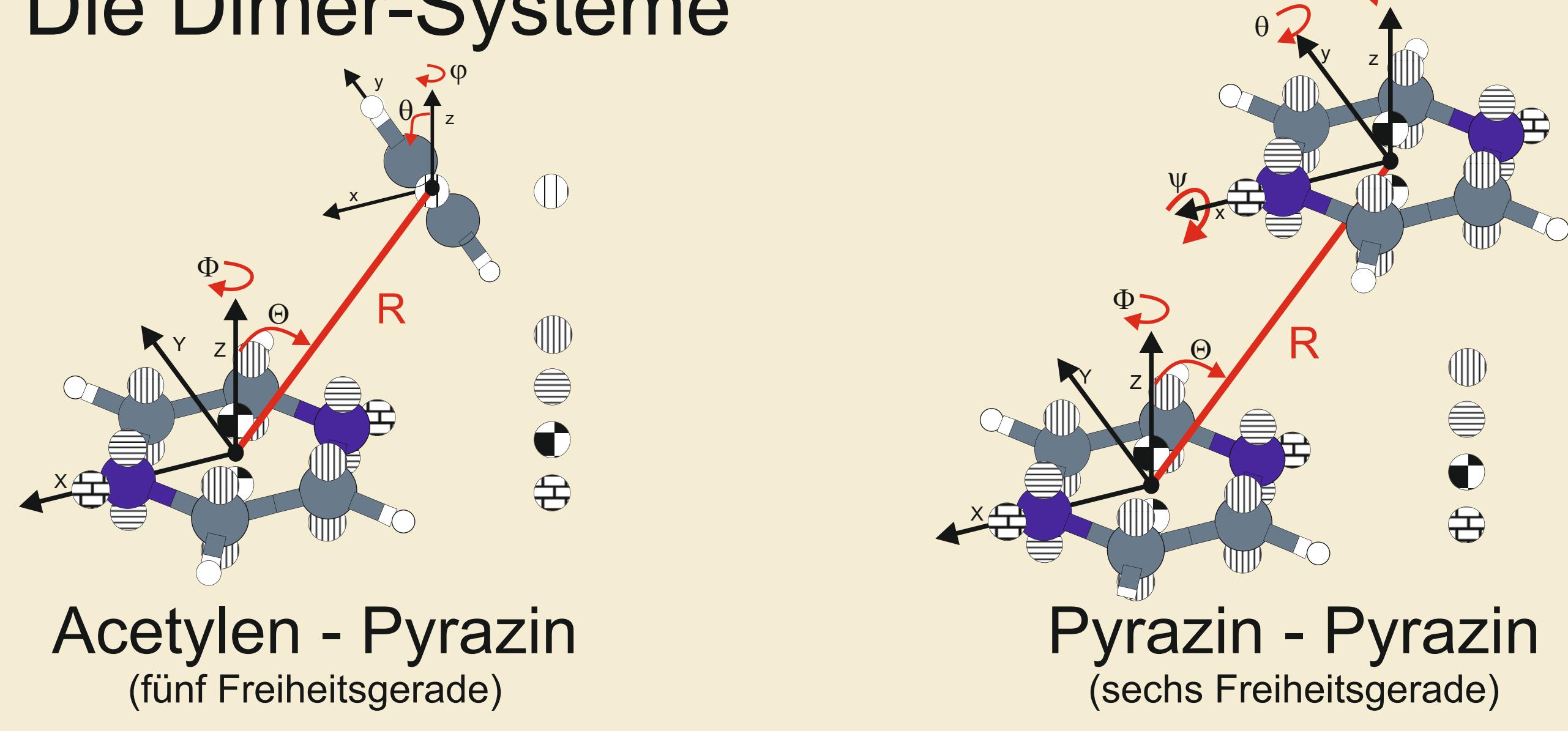
Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen, Universitätsstr. 5, 45117 Essen, Deutschland

email: dennis.kuchenbecker@uni-due.de

## Einleitung

Die Entstehung von Cokristallen, d.h. die Bildung von kristallinen Festkörpern in denen mehrere unterschiedliche Komponenten durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden, ist weitestgehend unverstanden. Da der Vorgang der Kristallisation im Allgemeinen zur Reinigung von Stoffen angewendet wird, ist die Bildung von molekularen Cokristallen umso erstaunlicher. Cokristalle stellen ein aktuelles Forschungsgebiet der pharmazeutischen Industrie dar, da unter anderem das Löslichkeitsverhalten von Cokristallen verschieden mit der Löslichkeit der Reinkomponenten sein kann. Um nun zu verstehen, warum einige Stoffe Cokristalle bilden, ist es notwendig den Mechanismus der Kristallbildung genau zu untersuchen. Die experimentellen Untersuchungsmöglichkeiten solcher molekularer Prozesse sind jedoch schnell erschöpft. Eine theoretische Möglichkeit, Kristallisationsvorgänge zu verstehen, bietet die Molekulardynamische (MD)-Simulation. Hierzu werden akkurate Modellpotentiale für die Systeme benötigt. Nachfolgend werden nun zwei akkurate site-site-Modellpotentiale für das Acetylen-Pyrazin- und das Pyrazin-Pyrazin-Dimer vorgestellt, die in der Lage sind, alle Aspekte der intermolekularen Wechselwirkung zwischen den Dimersystemen genau zu beschreiben.

## Die Dimer-Systeme



## Technische Details

Um ein analytisches Modellpotential zu entwickeln sind quantenmechanische Referenzwechselwirkungsenergien der Dimersysteme notwendig.

Als geeignete Methode zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen hat sich DFT-SAPT bewährt. Im Rahmen von DFT-SAPT wird die Wechselwirkungsenergie als Summe von Einzelbeiträgen ausgedrückt:

$$E_{int} = E_{el}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)} + \delta(HF)$$

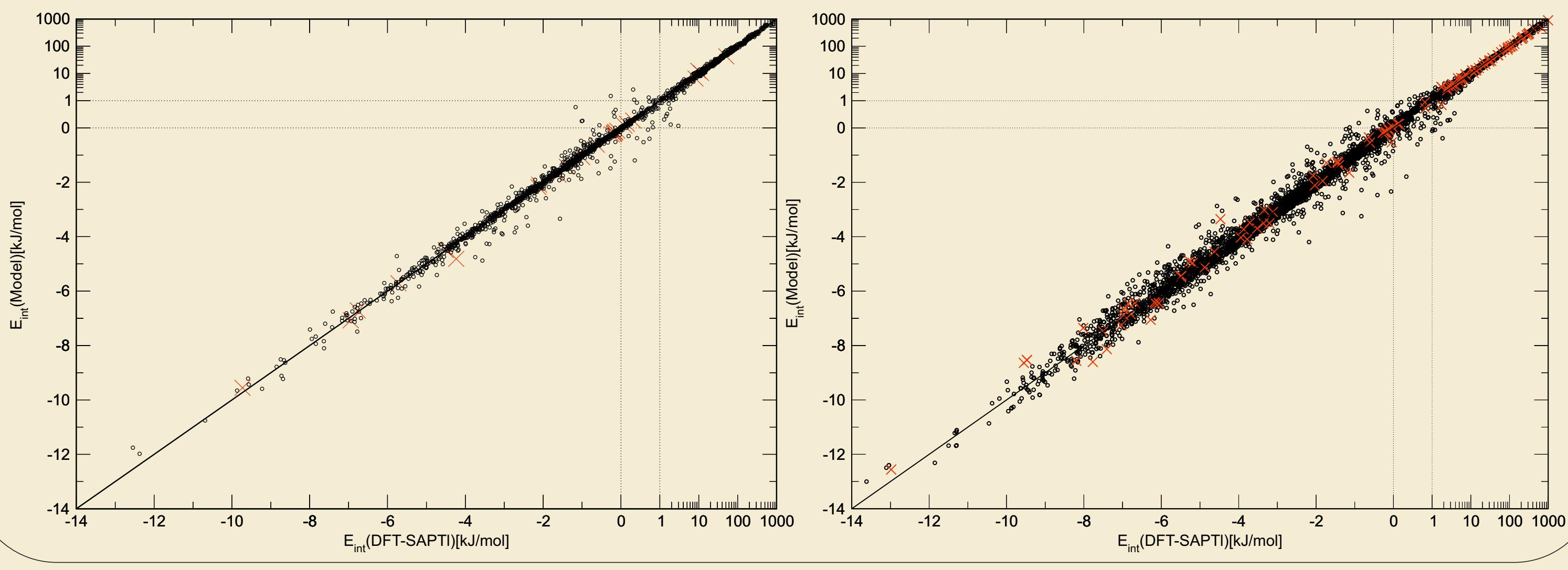
Als analytisches Modellpotential verwenden wir ein modifiziertes Buckingham Potential, das die Wechselwirkungsenergien zwischen den Monomeren als „paarweise“ additiv beschreibt.

$$V_{model} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} \underbrace{(\alpha_{ij} e^{-\beta_{ij} r_{ij}} + \frac{C_{ij}^6}{r_{ij}^6 + c_{ij}^6})}_{van-der-Waals} + \underbrace{(1 - e^{-\delta_{ij} r_{ij}}) \frac{q_i q_j}{r_{ij}}}_{electrostatic}$$

Die Fitparameter ( $\alpha, \beta, C, c$ ) wurden über eine Kombination eines *Simulated Annealing*- und eines *Full Newton*-Algorithmus durch Minimierung der Funktion Q bestimmt.

$$Q = \sum w_n (V_{ref}(x_n) - V_{model}(x_n; \alpha_{ij}, \beta_{ij}, C_{ij}, c_{ij}))^2$$

Mit Hilfe der bestimmten Fitparameter lassen sich nun über das Modellpotential die Wechselwirkungsenergien für die Dimersysteme berechnen. Eine Auftragung dieser Modellenergien gegen die Referenzenergien erlaubt eine qualitative Beurteilung der Güte der Fitparameter.



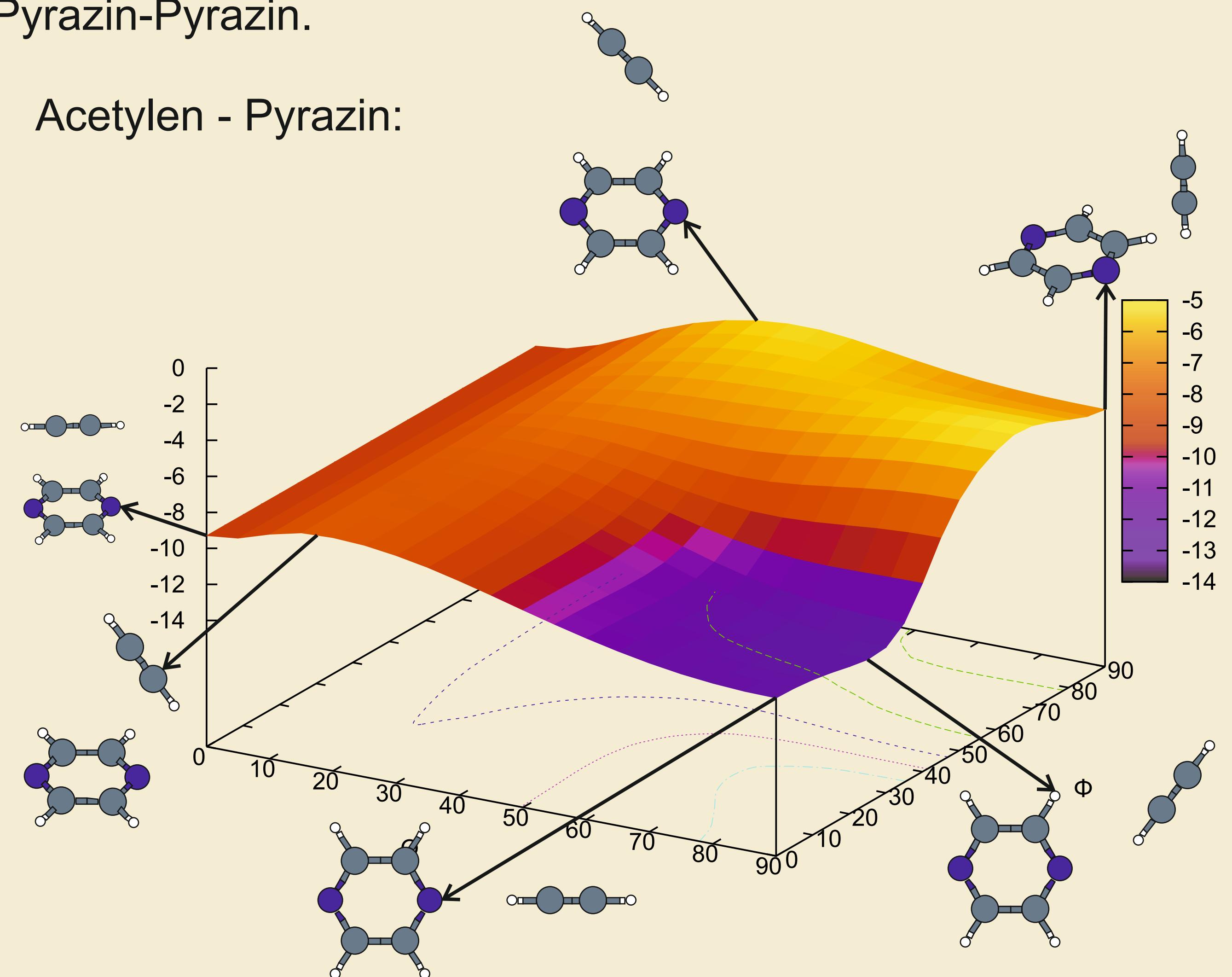
## Literatur

- A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Clarendon press, Oxford.
- C. A. Hunter , J. K. M. Sanders, *J.Am.Chem.Soc.* (1990) **112**, 5525
- K. Kleinermanns et al., *Chemical Physics Letters*, **467**, (2009), 255-259.
- A. Hesselmann, G. Jansen, and M. Schütz., *J. Chem. Phys.* (2005) **122**, 14103.
- J. Dennis, D. Gay, R. Welsch, *Transactions on Mathematical Software*, (1983) 7(3), 367.
- S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science* (1983) **220** (4598) 671.

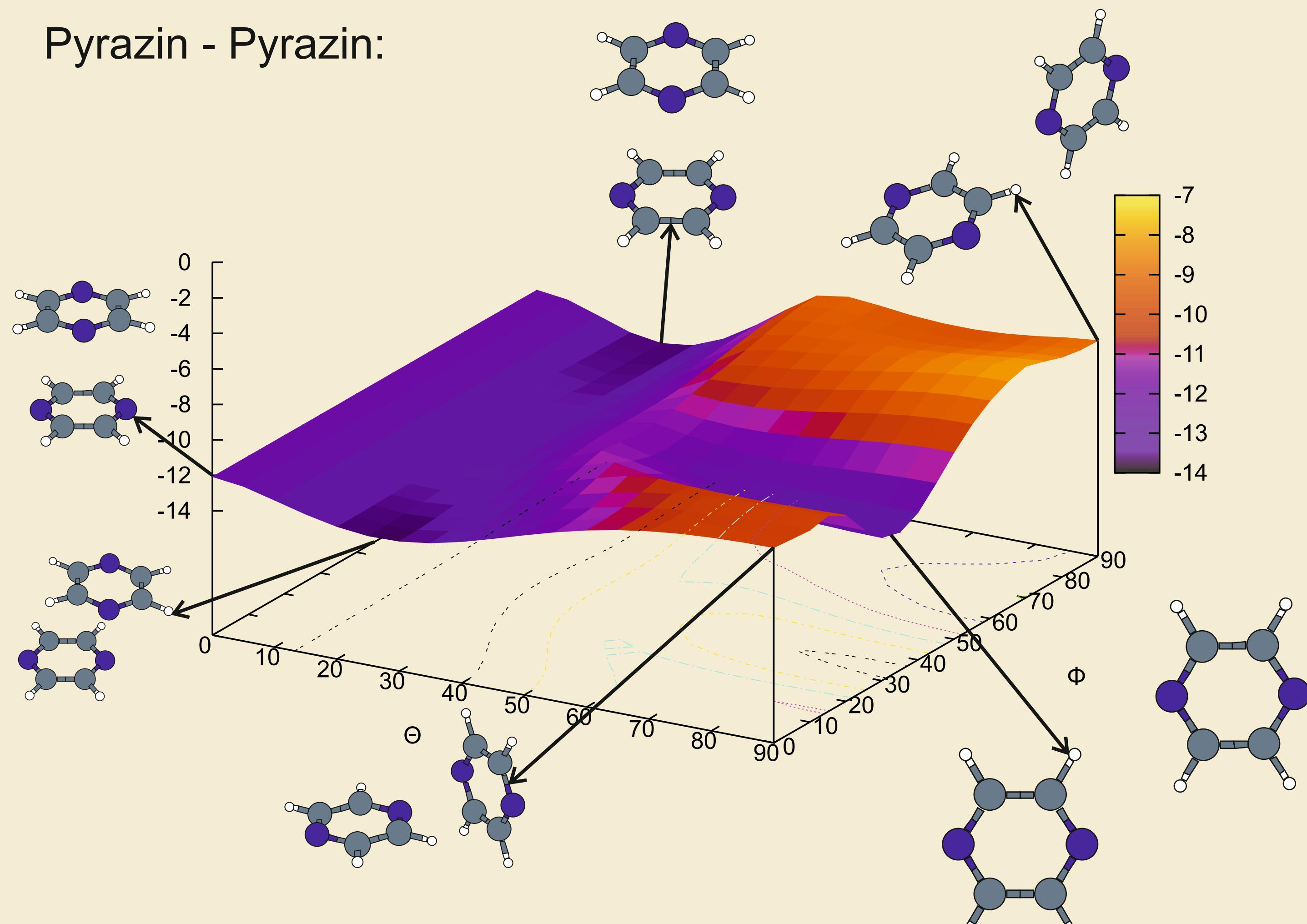
## Potentialenergiehyperflächen

Berechnet mit den Modellpotentialen von Acetylen-Pyrazine und Pyrazin-Pyrazin.

Acetylen - Pyrazin:



Pyrazin - Pyrazin:



## Zusammenfassung und Ausblick

Mit den hier vorgestellten Modellpotentialen ist es nun möglich, Geometrioptimierungen und molekulardynamische Simulationen von Acetylen-Pyrazin Clustern durchzuführen. Die so erhaltenen thermodynamischen und strukturellen Daten können zum Verständnis der Bildung von Cokristallen beitragen.

## Danksagungen

Mein Dank gilt in erster Linie Prof. Dr. Georg Jansen, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der *Theoretischen Organischen Chemie* bedanken:

Iris Erb, Rebekka Haak, Dr. Łukasz Rajchel, Beate Reitter, Rainer Schäffer und Robert Stadler

Auch gilt mein Dank Prof. Dr. Eckhard Spohr sowie seiner Arbeitsgruppe für die stetige Unterstützung.