

Molekulardynamische Simulationen von Wirt - Gast Komplexen

**Zur Bestimmung von Struktur, Dynamik und Komplexierungsverhalten
von p-Sulfonato-Calix[4]aren als Wirtmolekül
mit verschiedenen Kationen als Gastmolekülen**

Dissertation

dem

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
eingereicht

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

von Dipl. Chem. Thomas Fliege

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2001

Kurzzusammenfassung

Durch Molekulardynamische Simulationsläufe über jeweils 1000 ps werden Struktur, Dynamik und Komplexierungsverhalten von p-Sulfonato-Calix[4]aren⁵⁻ als Wirtmolekül mit 6 verschiedenen kationischen Gastmolekülen in Wasser temperaturabhängig untersucht.

Das Simulationsprogramm *moscito* vermag zusammen mit dem verwendeten SPC/E Wassermodell sowohl die Ergebnisse anderer Simulationen als auch experimentelle Werte zu reproduzieren.

Die aus den mittleren quadratischen Verschiebungen der Massenschwerpunkte ermittelten Translationsselfdiffusionskoeffizienten der Wirt - Gast Komplexe erweisen sich als relativ unabhängig vom Gastmolekül.

Die durch Umorientierungskorrelationsfunktionen von molekülfesten Achsensystemen ermittelten Reorientierungszeiten der Wirt - Gast Komplexe sind aufgrund der im Vergleich zum realen Wasser geringeren Viskosität von SPC/E-Wasser und der höheren Calixarenkonzentration im Vergleichsexperiment kürzer als im Experiment.

Die Hydratation der Gastmoleküle, des Wirtmoleküls und der Wirt - Gast Komplexe wird wie die Orientierung der Gäste im Wirtmolekül durch Paarverteilungsfunktionen, Winkelverteilungen, Torsionswinkelverteilungen und Scatterplots bestimmt.

Die Partialladungsverteilung des Calixarens erweist sich als wichtigste Einflußgröße für alle bestimmten Eigenschaften.

Abstract

By molecular dynamics simulation runs over 1000 ps the structure, dynamics and complexation behaviour of the host molecule p-Sulfonato-Calix[4]aren⁵⁻ with six different cationic guest molecules in water, are determined over a wide temperature range.

The employed simulation program *moscito*, together with the SPC/E water model, is able to reproduce experimental results as well as other simulation results.

The translational self-diffusion coefficients of the host-guest complexes, determined by the mean square displacements of the center of mass of the molecule, are quite independent of

the guest molecule.

The reorientational times of the host-guest complexes, determined by reorientational correlation functions of molecular axis systems, are shorter than in the experiment. This is due to the lower viscosity of SPC/E water compared to real water and the higher concentration of the calixaren in the experiment.

The hydration of the guests, the hosts and the host-guest complexes as well as the orientation of the guests in the host molecule are determined by pair distribution functions, angle distributions, dihedral angle distributions and scatter plots.

The distribution of the partial charges on the calixaren has the strongest influence on the determined properties.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einführung: Calixarene und Gastmoleküle	1
2	Simulationsgrundlagen	5
2.1	Molekulardynamische Simulation (MD)	5
2.1.1	Kraftfeld	6
2.1.2	Parametrisierung	8
2.1.3	Integrationsverfahren	10
2.1.4	Zwangskräfte	11
2.1.5	Periodische Randbedingungen	13
2.1.6	Weiterreichende Wechselwirkungen	14
2.2	Auswertungsmethoden	16
2.2.1	Translationsselbstdiffusionskoeffizient	16
2.2.2	Rotationsdiffusion	18
2.2.3	Paarverteilungsfunktion	26
2.2.4	Anzahl nächster Nachbarn	28
2.2.5	Scatterplot	30
2.2.6	Winkelverteilungen	32
2.2.7	Hydrodynamischer Radius und Viskosität von Wasser	36
2.2.8	Potential der mittleren Kraft und Umbrella - Sampling	38
3	Auswertung	43
3.1	Lösungsmittel SPC/E Wasser	43
3.1.1	Allgemeine Systemgrößen	44

3.1.2	Translationsdynamik	45
3.1.3	Struktur des SPC/E Wassers	46
3.1.4	Rotationsdynamik des Lösungsmittels	48
3.1.5	Hydrodynamische Radien	50
3.2	Kaliumkation (A) in Wasser	52
3.2.1	Allgemeine Systemgrößen	53
3.2.2	Translationsdynamik	53
3.2.3	Struktur der Hydrathülle	54
3.2.4	Rotationsdynamik des Lösungsmittels	60
3.2.5	Austauschverhalten der Hydrathülle	61
3.2.6	Hydrodynamische Radien	62
3.3	Gastmoleküle in Wasser	64
3.3.1	Allgemeine Systemgrößen	68
3.3.2	Translationsdynamik	68
3.3.3	Rotationsdynamik	69
3.3.4	Struktur der Hydrathülle	69
3.3.5	Rotationsdynamik des Lösungsmittels	78
3.3.6	Austauschverhalten der Hydrathülle	78
3.3.7	Hydrodynamische Radien	78
3.4	Calix ⁵⁻ (C5) in Wasser	81
3.4.1	Allgemeine Systemgrößen	81
3.4.2	Translationsdynamik	82
3.4.3	Rotationsdynamik des Wirtmoleküls	82
3.4.4	Monomerbewegungen des Wirtmoleküls	83
3.4.5	Position und Orientierung der Wassermoleküle im Wirtmolekül	84
3.4.6	Rotationsdynamik der Wassermoleküle im Wirtmolekül	86
3.4.7	Struktur der Hydrathülle	86
3.4.8	Austauschverhalten der Hydrathülle	90
3.4.9	Hydrodynamische Radien	92
3.5	Kaliumkation (A) - Calix ⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser	94
3.5.1	Allgemeine Systemgrößen	95
3.5.2	Translationsdynamik	95
3.5.3	Rotationsdynamik	97

3.5.4	Position des Gastmoleküls im Wirtmolekül	97
3.5.5	Struktur der Hydrathülle	98
3.5.6	Austauschverhalten der Hydrathülle	100
3.5.7	Hydrodynamische Radien	100
3.6	Wirt - Gast Komplexe in Wasser	102
3.6.1	Allgemeine Systemgrößen	102
3.6.2	Translationsdynamik	102
3.6.3	Rotationsdynamik des Wirtmoleküls	103
3.6.4	Position und Orientierung der Gastmoleküle im Wirtmolekül	104
3.6.5	Rotationsdynamik der Gäste im Wirtmolekül	106
3.6.6	Struktur der Hydrathülle	108
3.6.7	Austauschverhalten der Hydrathülle	117
3.6.8	Hydrodynamische Radien	118
3.7	Energiebarriere der Komplexierung	121
3.8	Vergleich verschiedener Calixarensimulationen in Wasser	126
3.8.1	Allgemeine Systemgrößen	127
3.8.2	Translationsdynamik und Rotationsdynamik des Wirtmoleküls	127
3.8.3	Monomerbewegungen des Wirtmoleküls	129
3.8.4	Position und Orientierung der Wassermoleküle im Wirtmolekül	131
3.8.5	Rotationsdynamik der Wassermoleküle im Wirtmolekül	134
3.8.6	Struktur der Hydrathülle	135
3.8.7	Hydrodynamische Radien	138
3.9	Vergleich mit experimentellen Werten	141
3.9.1	Rotation der Wassermoleküle und von C5 in Wasser	142
3.9.2	Rotation von Tetramethylammonium (C) in Wasser und in C5	144
3.9.3	Rotation von Trimethylbenzylammonium (E) in Wasser und in C5	145
4	Zusammenfassung und Ausblick	149
A	Gastmoleküle in Wasser	153
A.1	Kaliumkation (A) in Wasser	154
A.2	Ammonium (B) in Wasser	155
A.2.1	Translationsdynamik	155

A.2.2	Rotationsdynamik	156
A.2.3	Struktur der Hydrathülle	156
A.2.4	Austauschverhalten der Hydrathülle	157
A.3	Tetramethylammonium (C) in Wasser	159
A.3.1	Translationsdynamik	159
A.3.2	Rotationsdynamik	160
A.3.3	Struktur der Hydrathülle	160
A.3.4	Austauschverhalten der Hydrathülle	161
A.4	Anilinum (D) in Wasser	163
A.4.1	Translationsdynamik	163
A.4.2	Rotationsdynamik	164
A.4.3	Struktur der Hydrathülle	165
A.4.4	Austauschverhalten der Hydrathülle	166
A.5	Trimethylbenzylammonium (TBA) (E) in Wasser	168
A.5.1	Translationsdynamik	168
A.5.2	Rotationsdynamik	169
A.5.3	Struktur der Hydrathülle	170
A.5.4	Austauschverhalten der Hydrathülle	171
A.6	1-Adamantanylammonium (NADA) (F) in Wasser	173
A.6.1	Translationsdynamik	173
A.6.2	Rotationsdynamik	174
A.6.3	Struktur des Lösungsmittels	175
A.6.4	Austauschverhalten der Hydrathülle	176
B	Wirtmolekül in Wasser	179
B.1	Calix ⁵⁻ (C5) in Wasser	180
C	Wirt - Gast Komplexe in Wasser	181
C.1	Kaliumkation (A) - Calix ⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser	182
C.2	Ammonium (B) - Calix ⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser	183
C.2.1	Translationsdynamik	183
C.2.2	Rotationsdynamik	183
C.2.3	Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül	184

C.2.4	Struktur der Hydrathülle	184
C.3	Tetramethylammonium (C) - Calix ⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser	186
C.3.1	Translationsdynamik	186
C.3.2	Rotationsdynamik	186
C.3.3	Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül	187
C.3.4	Struktur der Hydrathülle	187
C.4	Anilinium (D) - Calix ⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser	189
C.4.1	Translationsdynamik	189
C.4.2	Rotationsdynamik	189
C.4.3	Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül	190
C.4.4	Struktur der Hydrathülle	190
C.5	Trimethylbenzylammonium (TBA) (E) - Calix ⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser . . .	192
C.5.1	Translationsdynamik	192
C.5.2	Rotationsdynamik	192
C.5.3	Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül	193
C.5.4	Struktur der Hydrathülle	194
C.6	1-Adamantanylammonium (NADA) (F) - Calix ⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser .	196
C.6.1	Translationsdynamik	196
C.6.2	Rotationsdynamik	196
C.6.3	Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül	197
C.6.4	Struktur der Hydrathülle	197
D	Parameter eines Beispielsystems	199
	Literaturverzeichnis	203



Abbildung 0.1: Selektivität in komplexen Wirt - Gast Beziehungen

Abkürzungsverzeichnis

a	Hydrodynamischer Radius
α	Winkel
Å	1 Ångstrom = 10^{-10} m
b	Anzahl beteiligter Moleküle
C (t)	Korrelationsfunktion
D _{rot}	Rotationsdiffusionskoeffizient
D _{trans}	Translationselstdiffusionskoeffizient
f	Mikroviskositätskorrekturfaktor
GG	Gleichgewicht
MQV	Mittlere quadratische Verschiebung
η	Viskosität
NF	Anzahl nächster Nachbarn (neighbour function)
noo	für Sauerstoff - Sauerstoff
nio	für Ion - Sauerstoff
PDF	Paarverteilungsfunktion g(r), (pair distribution function)
goo	für Sauerstoff - Sauerstoff
goh	für Sauerstoff - Wasserstoff
ghh	für Wasserstoff - Wasserstoff
gio	für Ion - Sauerstoff
gih	für Ion - Wasserstoff
r	Ort, Abstand
P1	Legendre Polynom 1. Ordnung $P1(x) = x$
P2	Legendre Polynom 2. Ordnung $P2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}$
P3	Legendre Polynom 3. Ordnung $P3(x) = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x$
P4	Legendre Polynom 4. Ordnung $P4(x) = \frac{35}{8}x^4 - \frac{15}{4}x^2 - \frac{3}{8}$
t	Zeit
T	Temperatur
$\tau_{\text{Austausch}}$	Austauschzeit
τ_2	Umorientierungszeit
UKF	Umorientierungskorrelationsfunktion
WW	Wechselwirkung

Substanzen

A	K ⁺	Kaliumkation
B	NH ₄ ⁺	Ammoniumion
C	N(CH ₃) ₄ ⁺	Tetramethylammonium
D	ANI	Anilinium
E	TBA	Trimethylbenzylammonium
F	NADA	1-Adamantanylammonium
C5	Calix ⁵⁻	p-Sufonatocalix[4]aren, 5-fach deprotoniert, mit GM Partialladungen
C5 _{RESP}		C5 mit RESP Partialladungen
C5 _{torsion0}		C5 mit Monomertorsionspotential $0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
C5 _{5Na}		C5 mit 5 Na ⁺ Gegenionen

1 Einleitung

1.1 Einführung: Calixarene und Gastmoleküle

Calix[n]arene [1] [2] [3] [4] [5] sind in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer wichtigen Klasse von Molekülen innerhalb der Supramolekularen Chemie geworden. Ihr Name Calix [1], griechisch $\chi\upsilon\lambda\iota\acute{\xi}$, beschreibt die becherförmige Struktur, die aus der cyclischen Anordnung ihrer 4 oder mehr über CH_2 - Gruppen in ortho - Position verbrückten Phenolmonomereinheiten entsteht (s. Abb. 1.1).

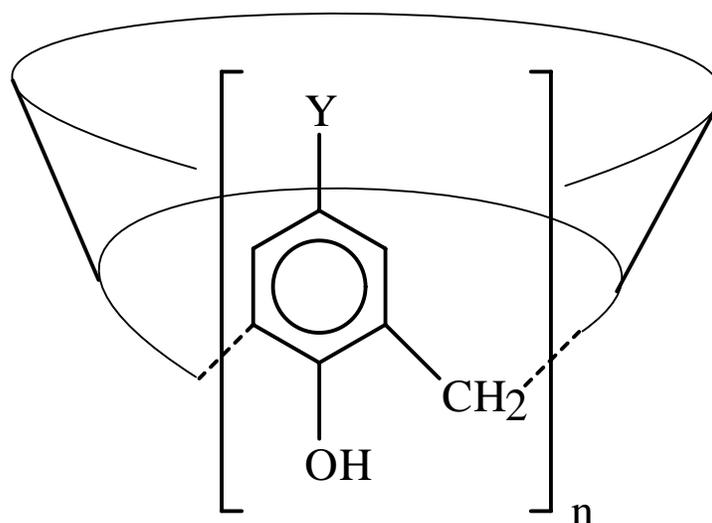


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der cyclisch verbrückten Calix[n]arene

In der sogenannten cone - Konformation, in der alle Monomere in dieselbe Richtung zeigen, stehen sich an ihrem unteren Rand (lower rim) die OH - Gruppen der Monomere gegenüber, die Wasserstoffbrücken miteinander bilden. Im Inneren befindet sich eine Kavität, die diese Sustanzklasse zum Wirt für Wirt - Gast - Komplexe werden lässt. Im Feststoff wird diese Konformation bevorzugt gefunden [6] [7], in Lösung findet ab der Koaleszenstempe-

ratur eine cone - inverse cone Umwandlung statt [8] [9], bei der die OH - Gruppen nach und nach [10] [11] [12] durch die Öffnung bzw. die durch die CH₂ - Gruppen aufgespannte Molekülebene hindurchschwingen. Calix[4]arene sind somit in 4 verschiedenen Konformationen anzutreffen: cone, partial cone (1 Monomer zeigt auf die andere Seite), 1,2 und 1,3 (2 Monomere nebeneinander bzw. gegenüber zeigen zur anderen Seite). Sie können durch ¹H - und ¹³C - NMR Spektren unterschieden werden: für die cone - Konformation zeigen die Brückenmethylengruppen bei tiefen Temperaturen zwei Dubletts, die bei der Koaleszenztemperatur zu einem Singulett verschmelzen. Die partial cone und die 1,2 Konformere zeigen zusätzlich zu den zwei Dubletts noch ein Singulett, untereinander können sie durch ihren aromatischen Teil unterschieden werden. Die hochsymmetrische 1,3 Konformation zeigt nur noch das Singulett.

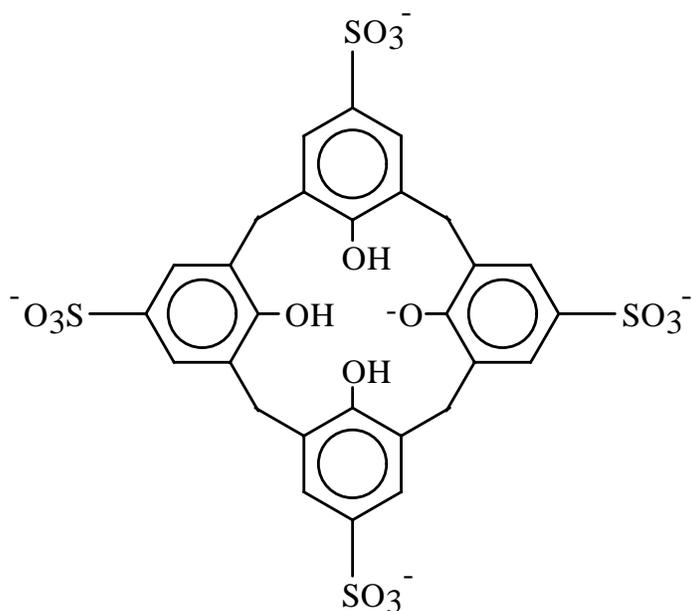
Die Konformationsumwandlungen sind bei Calix[4]arenen auch noch möglich, wenn die OH Gruppen durch O-CH₂-CH₃ ersetzt werden. Am oberen Rand (upper rim) lassen sich Calixarene noch weiter funktionalisieren, so werden sie wie das in dieser Arbeit betrachtete **p-Sulfonato-Calix[4]aren** durch die Substitution mit einer Sulfonsäuregruppe (Y = SO₃H) wasserlöslich gemacht. Der gesamte Darstellungsweg umfaßt somit die basenkatalytische Kondensation von p-tert-Butylphenol mit Formaldehyd [13] [14] [15] hauptsächlich zu p-tert-ButylCalix[4]aren (die Ausbeuten für n = 6 und 8 sind geringer, die für n = 5 und 7 noch wesentlich geringer [1]). Abschließend folgt eine Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure [16].

Bei pH = 7 liegt p-Sulfonato-Calix[4]aren als 5 - fach negativ geladenes Ion (C⁵⁻) vor [17] [10] [18] [19] [20], dabei sind wie in Abb. 1.2 dargestellt alle Sulfonsäuregruppen und eine OH - Gruppe deprotoniert (pK_{aOH1} ≈ 1 - 3, pK_{aOH2} > 11).

Für die Untersuchung von Wirt - Gast Komplexen wurden die Grundgerüste der Calixarene bisher oft am unteren Rand weiter funktionalisiert, so daß die OH - Gruppen henkel - oder käfigartig verbrückt wurden [21] [22][23]. So wurden beispielsweise Calixarenderivate synthetisiert, die fähig sind, selektiv Cs⁺ aus Na⁺ - reichen radioaktiven Abfällen zu komplexieren [24]. Größere Calixarene wurden synthetisiert, um kugelförmiges C₆₀ von ellipsoidem C₇₀ zu separieren [25] [26] [27]. Für die Verbrückung am oberen Rand wurden oft noch zusätzliche π - Donorgruppen eingesetzt [28], die die Kavität stabilisieren und noch attraktiver für positiv geladene Gäste machen.

Die Energiebarriere für die cone - inverse cone Umwandlung von p-MethylCalix[4]aren beträgt etwa 13 - 16 kcal/mol bei 300 K in verschiedenen Lösungsmitteln [29] [30]. Sowohl meine früheren Untersuchungen mit dem CHARMM - Kraftfeld [31] als auch die hier mit *moscito* [32] [33] erzielten Ergebnisse zeigen jedoch nur Konformationsumwandlungen in der Gasphase; in Wasser finden lediglich Schaukelbewegungen der Monomere statt.

Somit richtet sich hier das Interesse auf die Kation / Phenolring - π - Elektronensystem Wechselwirkung der cone - Konformation von C⁵⁻.

Abbildung 1.2: p-Sulfonato-Calix[4]aren⁵⁻ (C5)

Als Gastmoleküle werden hier das Kaliumkation (A), Ammoniumion (B), Tetramethylammoniumion (C), Anilinium (D), Trimethylbenzylammonium (E) und 1-Adamantanylammonium (F) verwendet.

Ein direkter Vergleich mit den experimentellen NMR Messungen von Jürgen Antony [17] ist somit für die Kombination C in C5 und E in C5 möglich.

2 Simulationsgrundlagen

2.1 Molekulardynamische Simulation (MD)

Zur Computersimulation von Molekülen wird hier die Methode der Molekulardynamischen Simulation (MD) verwendet. Die N Teilchen eines Systems werden trotz ihrer atomaren Dimensionen und den sie umgebenden Elektronen als klassische Teilchen betrachtet. Gerechtfertigt wird dies durch die Born - Oppenheimer - Näherung, die davon ausgeht, daß sich die Aufenthaltsorte der etwa 2000 mal leichteren Elektronen instantan den Orten der Kerne anpassen; dies ist die Voraussetzung dafür, daß die potentielle Energie E_{pot} des Gesamtsystems von den N Orten der Teilchen $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \equiv \mathbf{r}^N$ abhängig ist: $E_{\text{pot}} \equiv V(\mathbf{r}^N)$

Die Kraft F_i , die auf jedes einzelne Teilchen i wirkt, ergibt sich zu:

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} E_{\text{pot}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.1)$$

Die thermischen Bewegungen der klassischen Teilchen werden durch Integration der 2. Newton'schen Bewegungsgleichung erhalten:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (2.2)$$

Die Integration erfolgt numerisch mit einem Zeitschritt Δt , der typischerweise im Femtosekundenbereich liegt, da er kürzer sein muß als die Periode der schnellsten Schwingung im System. Die nach jedem Integrationsschritt erhaltenen neuen Koordinaten ergeben in ihrer Gesamtheit die sogenannte Trajektorie, den zeitlichen Bewegungsablauf aller Teilchen des Systems.

Der Rechenaufwand wird von der Größe des Systems bestimmt; bei heutigen Prozessoren wird die innerhalb weniger Wochen berechenbare Simulationszeit bei einer Systemgröße von 2500 Atomen auf den Bereich weniger Nanosekunden limitiert.

2.1.1 Kraftfeld

Die Gesamtenergie E_{ges} eines Systems besteht aus der kinetischen und der potentiellen Energie:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (2.3)$$

Für die kinetische Energie gilt dabei:

$$E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{N}{2} k T \quad (2.4)$$

Dabei ist m die Masse und \vec{v} die Geschwindigkeit des Teilchens i , N die Anzahl der Freiheitsgrade, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur.

Die potentielle Energie entstammt den Bestandteilen eines sogenannten Kraftfeldes (z. B. CHARMM [34] und Amber[35]), welche die verschiedenen WW - Arten eines atomaren bzw. molekularen Systems beschreiben:

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{inter}} + E_{\text{intra}} \quad (2.5)$$

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{LJ}} + E_{\text{C}} \quad (2.6)$$

$$E_{\text{intra}} = E_{\text{b}} + E_{\theta} + E_{\phi} + E_{\omega} + E_{\text{LJ}} + E_{\text{C}} \quad (2.7)$$

Im *moscito* Kraftfeld werden die intermolekularen WW (E_{inter}) durch die Van - der - Waals - WW (VdW - WW), dargestellt als Lennard - Jones - Potential

$$E_{\text{LJ}} = 4 \epsilon \sum_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

mit dem VdW - Durchmesser σ , der Minimumsenergie ϵ und dem Abstand r zwischen den Teilchen i und j

und durch die elektrostatische Coulomb - WW

$$E_{\text{C}} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.9)$$

mit den (Partial)ladungen q der Teilchen i und j beschrieben; beide sind in Abb. 2.1 dargestellt.

Die Potentialkurve der Lennard - Jones - WW besteht aus dem $\frac{1}{r^{12}}$ Term, der die starke Pauli - Repulsion bei enger Annäherung zweier Atome durch die Überlappung der Elektronenhüllen wiedergibt und dem weniger stark attraktiven $-\frac{1}{r^6}$ Term, der die London'schen Dispersionswechselwirkungen (Dipol - Dipol, Dipol - induzierter Dipol, induzierter Dipol - induzierter Dipol) wiedergibt. Das energetische Minimum, sozusagen der bevorzugte "Nicht - Bindungsabstand" r_{min} beträgt $\sqrt[6]{2} \sigma = 1.12 \sigma$.

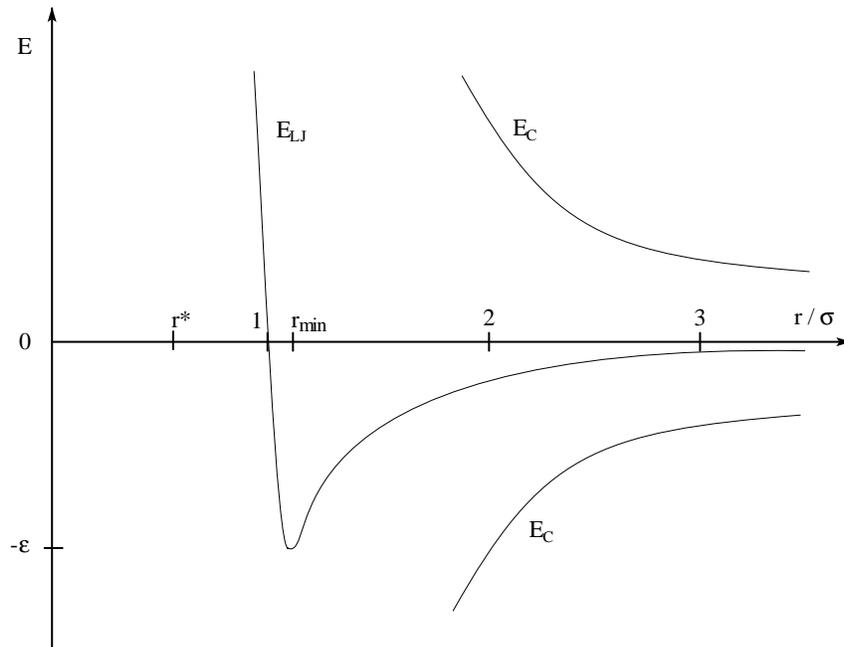


Abbildung 2.1: Schematischer Verlauf der Lennard - Jones und Coulomb Energien

Der Verlauf von E_{LJ} nähert sich asymptotisch $E = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und bei $r = \sigma$ beträgt er genau $E = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, die Tiefe des Potentialminimums bei r_{\min} beträgt ϵ . Der "effektive WW - Radius" r^* eines Teilchens kann somit als $r^* = r_{\min}/2 = 0.56\sigma$ angesehen werden. In der Literatur finden sich gelegentlich die Lennard - Jones Parameter A und B aus der äquivalenten Darstellung

$$E_{\text{vdw}} = \sum \left(\frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \right) \quad (2.10)$$

Diese lassen sich leicht umrechnen: $\sigma / \text{\AA} = \sqrt[6]{\frac{A}{B}}$ und $\epsilon / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = \frac{B^2}{4A}$,
weiterhin gilt: $\epsilon / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \epsilon / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot 4.184$ und $\epsilon / \text{K} = \epsilon / \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \cdot 503.22$.

Die Potentialkurve der Coulomb - WW besteht bei gleichnamigen Ladungen aus einem repulsiven $\frac{1}{r}$ Term und bei ungleichnamigen Ladungen aus einem attraktiven $-\frac{1}{r}$ Term. Aus Abb. 2.1 wird deutlich, daß bei einem gegebenen Abstand, etwa der Hälfte der Boxlänge (beispielsweise 3σ), die Coulomb - Hyperbeln sich noch lange nicht so stark dem Wert von $E = 0$ angenähert haben wie das Lennard - Jones Potential, die Coulomb - WW also wesentlich weitreichender ist.

Die intramolekularen WW (E_{intra}) bestehen aus Beiträgen der Bindungsenergie aller Paare

$$E_b = \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 \quad (2.11)$$

der Bindungswinkelenergie aller Tripel

$$E_{\theta} = \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.12)$$

und der Diederwinkelenergie aller Quadrupel

$$E_{\phi} = k_{\phi} (1 + \cos(n \phi - \phi_0)) \quad (2.13)$$

zwischen aufeinanderfolgenden Atomen (s. Abb. 2.2).

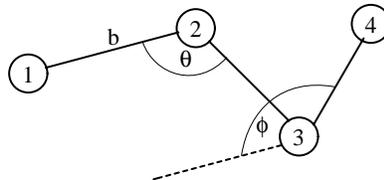


Abbildung 2.2: Bindungsabstand b , Bindungswinkel θ und Diederwinkel ϕ

Dabei ist k_b die Kraftkonstante der harmonischen Bindung zwischen Atom i und j und r_0 der Bindungsabstand im Energieminimum. Dasselbe gilt für das Bindungswinkelpotential, k_{θ} ist die Kraftkonstante und θ_0 der Bindungswinkel im Energieminimum. Beim Diederwinkelpotential ist k_{ϕ} die Kraftkonstante, ϕ_0 der Phasenwinkel und n die Multiplizität des Torsionspotentials.

Weiterhin wird gelegentlich noch ein harmonisches, sogenanntes unechtes Diederwinkelpotential

$$E_{\omega} = \frac{1}{2} k_{\omega} (\omega - \omega_0)^2 \quad (2.14)$$

zur Stabilisierung planarer Geometrien verwendet.

Zusätzlich kann in *moscito* noch bestimmt werden, inwieweit die VdW - und Coulomb - WW für benachbarte Atome (1-2, 1-3 und 1-4 WW) skaliert werden.

2.1.2 Parametrisierung

Zur möglichst realistischen Simulation eines Systems ist die genaue Bestimmung / Festlegung der Parameter σ , ϵ , q_i , k_b , r_0 , k_{θ} , θ_0 , k_{ϕ} , ϕ_0 , k_{ω} , ω_0 des Kraftfeldes notwendig. Meist läßt sich für eine bestimmte chemische Umgebung ein bestimmter Satz von Parametern zusammenfassen, der dann für diesen Atomtyp gilt (z. B. ein aromatischer Kohlenstoff). Dabei ist auch eine unterschiedliche, vom Simulationssystem abhängige Gewichtung festzustellen: für einfache Lennard - Jones Teilchen (z. B. Ar) in Wasser ist der Teilchendurchmesser σ wesentlich entscheidender als ϵ zur Reproduktion des das Wassernetzwerk störenden apolaren Teilchens. Nicht ohne Grund existieren für ein scheinbar so einfach aussehendes,

dreiatomiges Molekül wie Wasser eine Vielzahl von unterschiedlichen Modellen (SPC/E [36], ST2 [37], TIP3P und TIP4P [38], etc. [39] [40]). Das Zusammenspiel aller Parameter ermöglicht erst die Reproduktion von sich möglichst real verhaltendem Wasser. Trotzdem sind einige Modelle zur Reproduktion der Dynamik, andere zur Reproduktion der Thermodynamik genauer.

Sobald das Solvatmolekül aus mehr als 2 Atomen besteht, läßt sich auch die Verteilung der Partiaalladungen q_i aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten nicht mehr eindeutig aus dem Gesamtdipolmoment des Moleküls ableiten. Deshalb ist man darauf angewiesen, diese Partiaalladungsverteilungen entweder in langwierigen trial-and-error Prozeduren selber auszutesten, solche aus nur in wenigen Kraftfeldern vorhandenen zu verwenden oder separate Berechnungsverfahren zu benutzen. Dazu gehören Kombinationsmethoden (Charge Templates CT [41], Gasteiger - Marsili GM [42] und die Bindungspolarisationsmethode BPT [43]), semiempirische Verfahren (AM1, PM3 [44] und weitere [31] [45]) und ab-initio Verfahren (wie sie in Gaussian implementiert sind [46] [47] [48]). Mit den ab-initio Methoden läßt sich das elektrostatische Potential um das Molekül bestimmen. Eine weitere Methode (RESP [49] [50]) variiert dann alle Partiaalladungen iterativ so lange, bis das elektrostatische Potential möglichst genauso wiedergegeben wird.

Sämtliche Methoden zur Bestimmung der Partiaalladungsverteilung kranken jedoch an denselben, grundlegenden Problemen: zum einen werden die Partiaalladungen nur für eine, meist energieminierte Konformation bestimmt. Die sich aus Konformationsänderungen ergebende Umstrukturierung der Partiaalladungsverteilung wird dabei nicht berücksichtigt. Eine Neuberechnung nach jedem Simulationsschritt würde aber mit den meisten Methoden viel zu lange dauern (evtl. Stunden im Gegensatz zu weniger als einer Sekunde für einen Simulationszeitschritt). Zum anderen existiert nicht *die* eine, "richtige" Verteilung, die *alle* makroskopischen Meßgrößen richtig wiedergeben kann. Glücklicherweise sind zumindest die in dieser Arbeit interessierenden Größen wie Translations- und Rotationsdynamik und Wirt-Gast WW nicht allzusehr von den Partiaalladungen abhängig, eine Differenz von ± 0.1 e wirkt sich nicht entscheidend aus.

Die hier verwendeten Wechselwirkungsparameter der Gastmoleküle stammen aus dem Kraftfeld Amber [35] und die des Wirtmoleküls aus CHARMM [34]. Die Partiaalladungen der Gastmoleküle sind in den Abbildungen 3.21 und 3.22 ersichtlich, sie stammen aus Gaussian/RESP. Die Partiaalladungen des Wirtmoleküls (siehe Tabelle 3.5) sind nach der Gasteiger-Marsili (GM) Methode [42] bestimmt. Im Anhang D sind die Parameter eines Beispielsystems angegeben.

2.1.3 Integrationsverfahren

Die momentane potentielle Energie E_{pot} ergibt sich aus den oben angegebenen Kraftfeldgleichungen, die Kräfte \vec{F}_i , die auf jedes Atom i wirken, werden nach Gleichung (2.1) als Funktion der Zeit bestimmt. Mit der 2. Newton'sche Bewegungsgleichung (2.2) können mittels Division der Kräfte \vec{F}_i durch die Massen m_i die Beschleunigungen \vec{a}_i berechnet werden. Die Änderung der Geschwindigkeit \vec{v} ist dann gleich dem Integral über die Beschleunigung \vec{a} , die Änderung des Ortes \vec{r} ist gleich dem Integral über die Geschwindigkeit \vec{v} . Aus der Geschwindigkeit \vec{v} kann mit Gl.(2.4) die kinetische Energie und anschließend mit Gl. (2.3) die Gesamtenergie des Systems berechnet werden.

Zur Integration wird von *moscito* das zwar nicht genaueste, dafür aber effizienteste Verfahren, der Verlet-Algorithmus in der Leap-frog-Version, verwendet [51] [52]. Zu seiner Beschreibung betrachtet man am besten eine Zeitskala der Integrationszeitpunkte in halbzahligen Schritten: $t_{-\frac{1}{2}}, t_0, t_{\frac{1}{2}}, t_1$

Ist \vec{v} die durchschnittliche Geschwindigkeit zwischen t_0 und t_1 , so gilt *exakt*:

$$\vec{r}_i(t_1) = \vec{r}_i(t_0) + \vec{v}_i \Delta t \quad (2.15)$$

Als *Näherung* betrachtet man die Geschwindigkeit \vec{v} in der Mitte des Zeitintervalls:

$$\vec{v}_i = \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t_{\frac{1}{2}}) \quad (2.16)$$

Diese Größe kann *exakt* berechnet werden aus der Geschwindigkeit $\vec{v}(t_{-\frac{1}{2}})$, wenn die mittlere Beschleunigung \vec{a} zwischen $t_{-\frac{1}{2}}$ und $t_{\frac{1}{2}}$ bekannt ist:

$$\vec{v}_i(t_{\frac{1}{2}}) = \vec{v}_i(t_{-\frac{1}{2}}) + \vec{a}_i \Delta t \quad (2.17)$$

Als *Näherung* betrachtet man die Beschleunigung \vec{a} in der Mitte dieses Zeitintervalls:

$$\vec{a}_i = \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) \quad (2.18)$$

Die neue Geschwindigkeit ist dann:

$$\vec{v}_i(t_{\frac{1}{2}}) = \vec{v}_i(t_{-\frac{1}{2}}) + \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) \Delta t \quad (2.19)$$

Der neue Ort ist dann:

$$\vec{r}_i(t_1) = \vec{r}_i(t_0) + \vec{v}_i(t_{\frac{1}{2}}) \Delta t \quad (2.20)$$

Die Geschwindigkeiten werden also zur Hälfte jedes Zeitintervalls bestimmt und damit überspringen sie die Orte, die zu jedem vollen Intervall bestimmt werden. Die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt t_0 sind dann *näherungsweise*:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2}(\vec{v}_i(t_{-\frac{1}{2}}) + \vec{v}_i(t_{\frac{1}{2}})) \quad (2.21)$$

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild:

Leap-frog-Verlet Algorithmus				
Zeit	$t_{-\frac{1}{2}} = t_0 - \frac{1}{2}\Delta t$	t_0	$t_{\frac{1}{2}} = t_0 + \frac{1}{2}\Delta t$	$t_1 = t_0 + \Delta t$
Ort (Gl.2.20)		\vec{r}_0		\vec{r}_1
Geschw. (Gl.2.19)	$\vec{v}_{-\frac{1}{2}}$		$\vec{v}_{\frac{1}{2}} = \vec{v}_{-\frac{1}{2}} + \vec{a}_0\Delta t$	
Beschl. (Gl.2.18)		\vec{a}_0		\vec{a}_1
neue Geschw. (Gl.2.21)		\vec{v}_0		\vec{v}_1

Anschließend beginnt der Berechnungszyklus wieder von vorne. Dadurch, daß für die Berechnung der kinetischen Energie nur Näherungswerte für die Geschwindigkeiten eingesetzt werden, fluktuieren die Energiewerte etwas mehr als bei einem Algorithmus, der die exakten Geschwindigkeiten benutzt.

2.1.4 Zwangskräfte

2.1.4.1 SHAKE

Die für die MD-Simulation benötigte Rechenzeit steigt linear mit der Anzahl der zu berechnenden Zeitpunkte. Bei vorgegebener Gesamtdauer der Simulation sollte also der Zeitschritt Δt möglichst groß sein. Andererseits muß Δt jedoch auch signifikant kleiner sein als die Periode der schnellsten Schwingung im System. Da die höchstfrequente Schwingung in den betrachteten Molekülen die C-H Valenzschwingung ist, empfiehlt es sich, diese Schwingung während der Simulation mittels einer Zwangskraft "einzufrieren". Die O-H Schwingungen in den Wassermolekülen sind zumindest im starren SPC/E Modell nicht vorhanden.

Erreicht wird dies durch den Einsatz des von Ryckaert et al. entwickelten Verfahrens SHAKE [53] [52]. Sowohl deren Simulationen als auch die von Karplus, van Gunsteren et al. [54] [55] führten zu dem Schluß, daß die Konstanzhaltung der Bindungslänge die Ergebnisse nicht wesentlich beeinflusst, jedoch die etwaige Konstanzhaltung der Bindungswinkel zu deutlichen Abweichungen führt. Durch die Anwendung des SHAKE-Algorithmus kann deswegen der Zeitschritt erhöht werden, übliche Werte für Δt liegen bei 0.5 bis 2 fs.

Abb. 2.3 illustriert die Auswirkung von SHAKE auf ein zweiatomiges Molekül mit Bindungsabstand d_{ij} . Ausgehend von den Orten $\vec{r}_i(t)$ und $\vec{r}_j(t)$ bewegen sich die Atome durch die auf sie wirkenden Kräfte auf die Positionen $\vec{r}_i^*(t + \Delta t)$ und $\vec{r}_j^*(t + \Delta t)$. SHAKE führt beide Atome entlang der zum Zeitpunkt t bestehenden Verbindungsrichtung wieder auf den alten Bindungsabstand d_{ij} zurück. Die Zwangskräfte bewirken also statt einer Dehnung der Bindung eine Drehung der Verbindungsachse.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf komplexere Moleküle mit vielen Zwangsbedingungen werden zunächst alle Paare ij , zwischen denen eine Zwangskraft vorliegen

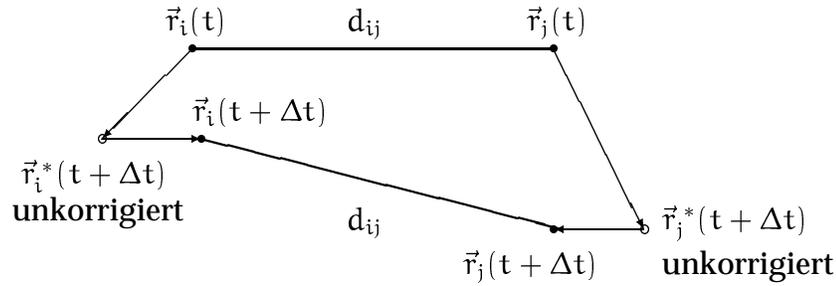


Abbildung 2.3: SHAKE

soll, unabhängig voneinander behandelt. Die daraus resultierenden Verschiebungsvektoren \vec{r}_{ij} können allerdings bei fortlaufender Korrektur die vorhergehenden, schon erfüllten Zwangsbedingungen wieder zerstören. Dies erfordert eine iterative Wiederholung der gesamten Prozedur, bis sämtliche Zwangsbedingungen einen vorgegebenen Toleranzwert unterschreiten.

2.1.4.2 Konstanter Druck, konstante Temperatur

Oftmals werden Simulationen bei konstanter Temperatur und/oder konstantem Druck durchgeführt, beispielsweise ist während der Equilibrierungsphase die Temperatur konstant zu halten. Eine Skalierung der Temperatur ist notwendig, da die potentielle Energie laufend Schwankungen unterworfen ist. Gelangt das Molekül z.B. in eine Konformation geringer potentieller Energie, so erhöht sich der Anteil der kinetischen Energie und somit auch die Temperatur. Zur Temperaturskalierung wird ein von Berendsen et al. [56] entwickelter Algorithmus verwendet. Er beruht auf einer Kopplung der Teilchen an ein virtuelles Temperaturbad mit der Referenztemperatur T_0 . Die einzelnen Geschwindigkeiten der Atome des Systems werden nach einer vorgegebenen Anzahl von Zeitschritten mit einem Faktor λ_T skaliert.

Für den Temperaturskalierungsfaktor gilt:

$$\lambda_T = \sqrt{1 + \kappa_T \Delta t \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad (2.22)$$

Die Skalierung des Drucks erreicht man in äquivalenter Weise durch die Kopplung an ein virtuelles Druckreservoir. Der Druckskalierungsfaktor ergibt sich zu

$$\lambda_p = \left(1 + \kappa_p \Delta t (p - p_0) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.23)$$

Dabei ist λ_p der Faktor, mit dem die Kantenlängen der Box und die Atomkoordinaten bei jedem MD-Schritt multipliziert werden müssen. κ_T und κ_p sind die Kopplungsparameter.

2.1.5 Periodische Randbedingungen

Zur möglichst realistischen Simulation von Wirt-Gast Komplexen in Lösung müssen genügend Solvatmoleküle hinzugefügt werden. Durch die Verwendung periodischer Randbedingungen wird ein großes, makroskopisches System ohne Oberflächen und den damit einhergehenden Effekten simuliert (s. Abb. 2.4).

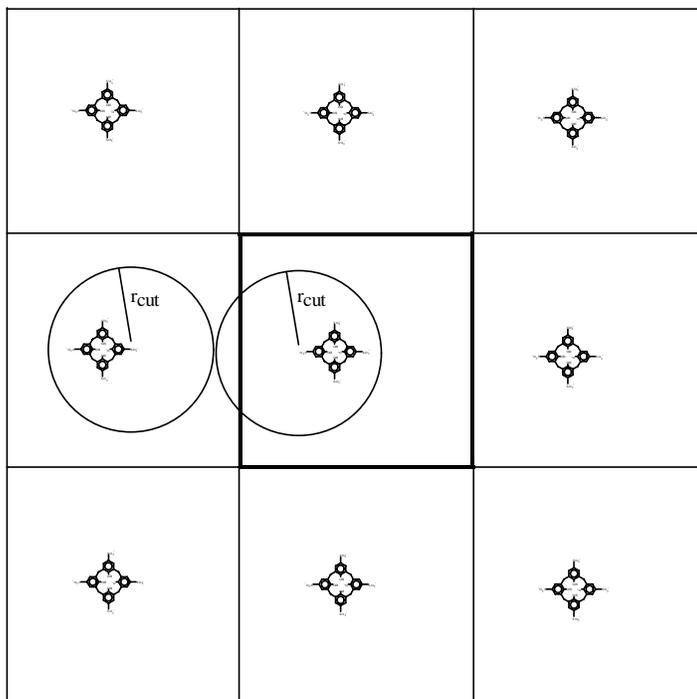


Abbildung 2.4: Periodische Randbedingungen (PBC) mit WW Radien an verschiedenen Stellen des Moleküls, die sich nicht überschneiden dürfen

Die Solvatmoleküle werden dafür hier in einem mit etwa 800 equilibrierten SPC/E Wassermolekülen gefüllten Kubus von etwa 30 Å Kantenlänge zentriert. Verläßt nun während der Simulation ein Molekül diesen Kubus, so wird es an der gegenüberliegenden Seite wieder in diesen eingebracht. Dadurch können sich alle Moleküle in einer Umgebung mit konstanter Dichte bewegen, die periodischen Randbedingungen verhindern, daß sich einzelne Moleküle von den anderen zu weit entfernen und sozusagen verdampfen.

Der Simulationskubus wird mindestens doppelt so groß wie die Dimension des Solvatmoleküls gewählt, damit dieses über die periodischen Randbedingungen hinweg nicht mit Teilen seiner selbst wechselwirken kann, sondern ausschließlich mit den umgebenden Sol-

vensmolekülen. Dafür ist prinzipiell eine möglichst große Anzahl von Solvensmolekülen wünschenswert (es sei denn, man will eine definierte Konzentration einstellen), sie wird jedoch durch die ansteigende Anzahl an WW Zentren und dem damit einhergehenden Rechenzeitverbrauch limitiert. Praktisch sinkt zumindest die VdW-WW nach etwa 3σ auf Null ab, d.h. das Solvatmolekül sollte von einer etwa 10 \AA dicken Wasserschicht umgeben sein.

2.1.6 Weiterreichende Wechselwirkungen

Der WW Radius eines Teilchens darf maximal die Hälfte der Kubuskantenlänge k betragen, bei ausgedehnteren Molekülen muß er noch um die Hälfte des Moleküldurchmessers d reduziert werden. Daraus ergibt sich der sogenannte cutoff Radius r_{cut} , bei dem die WW abgeschnitten werden:

$$r_{\text{cut}} = \frac{k}{2} - \frac{d}{2} \quad (2.24)$$

Genau betrachtet fallen die WW bis r_{cut} aber eben nicht auf Null ab, für E_C besteht dort immer noch eine meist nicht zu vernachlässigende Energie. Deshalb verwendet man gelegentlich eine sogenannte Switching-Funktion oder eine Shifting-Funktion [45]. Bei der

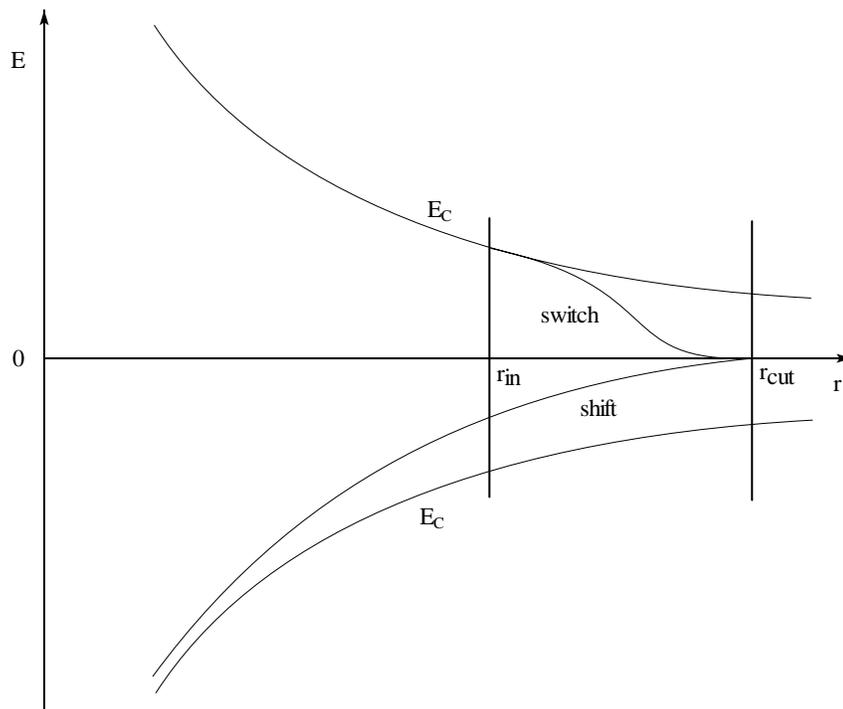


Abbildung 2.5: Anwendung einer switching Funktion und einer shifting Funktion zur Reduzierung der Coulomb WW bis zum cutoff r_{cut}

Switching-Funktion (s. Abb.2.5) wird in einem Bereich von einem inneren Abstand r_{in} bis zu r_{cut} die Energiefunktion mit einer S - förmig von 1 auf 0 abfallenden Funktion multipliziert. Diese Methode funktioniert gut, wenn sowohl r_{in} als auch r_{cut} schon große Werte besitzen (größer etwa 12 Å). Bei zu kleinen Werten führt die zwischen r_{in} und r_{cut} entstehende starke Krümmung zu ungewünschten Nebeneffekten. Bei einer Shifting-Funktion wird entweder die gesamte Energiefunktion von 0 bis r_{cut} mit einer von 1 auf 0 abfallenden Funktion multipliziert oder ein konstanter Wert $E(r_{cut})$ addiert bzw. subtrahiert. Dadurch wird jedoch der gesamte Energieverlauf beeinflusst, die (speziell bei der VdW - WW) optimierten Kraftfeldparameter stimmen eventuell nicht mehr.

Aufgrund solcher Schwierigkeiten wird oft, wie auch in *moscito*, das Ewald-Verfahren [57] [58] [48] zur Behandlung weitreichender WW verwendet. Dabei wird das durch die virtuelle Replikation der Ursprungsbox in alle Raumrichtungen entstehende periodische Gitter von (Partial)ladungen explizit berücksichtigt. Jede Punktladung wird mit einer gausskurvenförmigen Ladungsverteilung umgekehrten Vorzeichens umgeben; letztere wird durch eine Gaussverteilung mit wiederum umgekehrten Vorzeichen, dieses Mal aber im reziproken Gitterraum, kompensiert. Dies führt für die Coulombenergie im Endeffekt zu einer Summe aus Realraumterm, reziprokem Gitterterm und intermolekularem Term, vermindert um den Selbstwechselwirkungsterm und den molekularen Selbstwechselwirkungsterm [32]. Eine weitere Rechenbeschleunigung wird durch den Einsatz der Smooth-Particle-Mesh-Ewald- Methode [59] [60] erzielt.

2.2 Auswertungsmethoden

2.2.1 Translationsselfdiffusionskoeffizient

Zur Bestimmung der Translationsdynamik eines gelösten Solvatmoleküls läßt sich die mittlere quadratische Verschiebung (MQV) seines Massenschwerpunktes ermitteln. In einem makroskopischen System findet Diffusion üblicherweise entlang eines Konzentrationsgradienten statt, d.h. die Moleküle füllen nach und nach den gesamten ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig aus. In der Simulationsbox liegen im Allgemeinen keine Konzentrationsgradienten vor. Die Diffusion der Moleküle resultiert ausschließlich aus deren thermischer Bewegung und Stößen untereinander. Folgt man einem Teilchen, das diese völlig ungeordnete, Brown'sche Bewegung vollzieht, so trifft man es nach einem längeren Zeitintervall im Mittel wieder an seiner Ausgangsposition an, da jede Bewegungsrichtung gleichwahrscheinlich ist. Betrachtet man aber statt der Entfernung r die Entfernung r^2 zum Ausgangsort und summiert diese über die Zeit auf, so ergibt sich, bedingt durch die Elimination des Vorzeichens, ein Abstandsquadrat $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$, welches mit der Zeit linear anwächst (siehe Abb. 2.6).

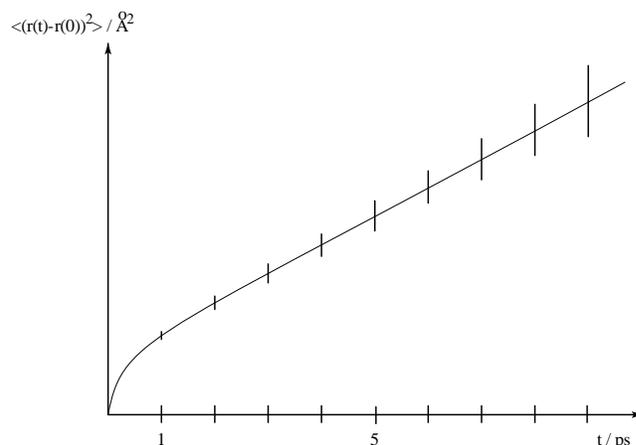


Abbildung 2.6: Schematischer Verlauf der MQV mit Fehlerbalken

Die Steigung m dieser Geraden ist, resultierend aus der Einstein-Gleichung [61] [62], mit dem Translationsselfdiffusionskoeffizienten D_{trans} über die folgende Gleichung verknüpft:

$$D_{\text{trans}} / 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = \frac{m / \frac{\text{Å}^2}{\text{ps}}}{60000} \quad (2.25)$$

Betrachtet man nun die MQV über einen Simulationslauf von beispielsweise 100 ps, bei

dem alle 0.1 ps die Koordinaten abgespeichert wurden, die Trajektorie also aus 1000 Datensätzen besteht, so ergibt sich folgender Verlauf:

Von 0 bis etwa 1 ps steigt die Kurve relativ steil an, flacht dort ab, um bis etwa 50 ps linear anzusteigen und führt dann mehr und mehr chaotische Schwingungen aus. Innerhalb der ersten Picosekunde kann die Bewegung des Solvats noch nicht als klassische Diffusion, sondern als Bewegung im Käfig der Nachbarn bezeichnet werden. Erst ab etwa 1 ps und entsprechend vielen Integrationszyklen tritt die klassische Diffusion ein.

Die MQV wird derart bestimmt, daß man den Ort des Teilchens aus dem ersten Datensatz als Referenz verwendet. Mit dem zweiten Datensatz wird die MQV über das kleinstmögliche Intervall Δt , hier 0.1 ps, erhalten. Mit dem dritten Datensatz wird die MQV über die doppelt so große Zeit, $2\Delta t$, erhalten. Allerdings ist als Differenz zum zweiten Datensatz die Information über Δt auch nochmal enthalten. Mit dem vierten Datensatz ist dann die Information über $3\Delta t$ einmal, über $2\Delta t$ zweimal und über Δt dreimal bekannt. Über die gesamte, N Datensätze umfassende Trajektorie stehen also mit zunehmender Zeit t immer weniger Werte der MQV zur Mittelung zur Verfügung, ab etwa der Hälfte der Simulationsdauer wird die Mittelung nach und nach zunehmend ungenauer, so daß die oben angesprochenen Oszillationen resultieren.

Zur Bestimmung der Steigung der Kurve sollte also der Bereich nach dem anfänglichen Abflachen bis zu maximal der Hälfte des Simulationlaufes (besser noch wesentlich weniger) verwendet werden. Steht nur ein Teilchen zur Mittelung zur Verfügung (wie etwa das Solvatmolekül), so ergibt im oben angenommenen Fall eine Auftragung über etwa $1/20$ der Simulationszeit glatte Kurven. Stehen dagegen viele Teilchen (wie etwa alle 251 Wassermoleküle) zur Verfügung, so verläuft deren Kurve der MQV auch bis zu $1/4$ der Simulationszeit sehr glatt.

2.2.2 Rotationsdiffusion

Zur Bestimmung der Rotationsdynamik der Moleküle werden hier die Umorientierungskorrelationsfunktionen von molekülfesten Achsensystemen betrachtet. Die Hauptträgheitsachsen bzw. Hauptsymmetrieachsen der Wirt- und Gastmoleküle werden dabei als z -Achsen definiert (s. Abb. 2.7).

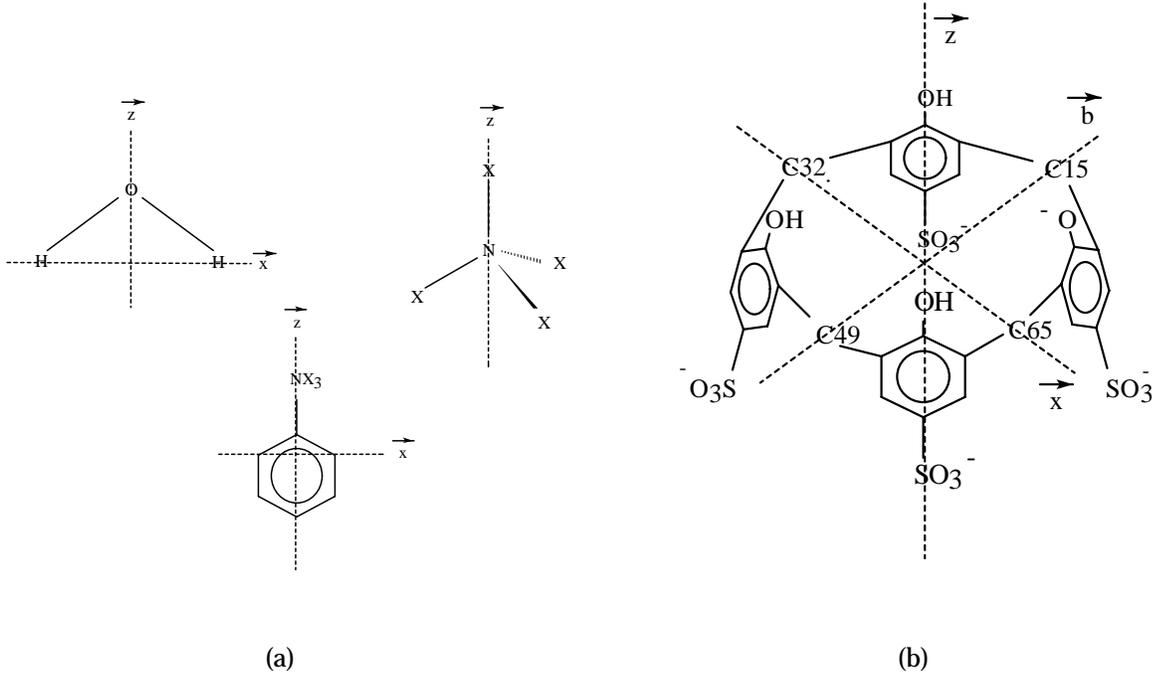


Abbildung 2.7: Definition der Achsensysteme

Beim Wirtmolekül bildet der Verbindungsvektor zweier gegenüberliegender Methylengruppenkohlenstoffe die x -Achse, derjenige der beiden anderen Methylengruppenkohlenstoffe eine Hilfsachse \vec{b} , zu beiden senkrecht steht die z -Achse. Die zur x und z -Achse senkrecht stehende y -Achse stimmt annähernd mit \vec{b} überein.

Die Umorientierungszeitkorrelationsfunktion $C_1(t)$ des Vektors \vec{r} wird gemäß

$$C_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle = \frac{\langle \vec{r}(0) \cdot \vec{r}(t) \rangle}{\langle r^2(0) \rangle} \quad (2.26)$$

bestimmt. Dabei ist θ der Winkel, um den sich der Vektor umorientiert. Mit dem 2. Legendre - Polynom [63] wird die Zeitkorrelationsfunktion $C_2(t)$ zu

$$C_2(t) = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta(t) \rangle - \frac{1}{2} \quad (2.27)$$

bestimmt. Genügen die Zeitkorrelationsfunktionen dabei Exponentialfunktionen

$$C_1(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right), \quad (2.28)$$

so können die Umorientierungskorrelationszeiten τ_1 und τ_2 aus geeigneten Exponentialfits (Methode e und ep), aus der Steigung einer logarithmischen Auftragung von $C_1(t)$ (Methode ln) oder aus einer Integration von $C_1(t)$ (Methode i) erhalten werden. Im Debye'schen Rotationsdiffusionsmodell [64] wird dabei die Beziehung $\tau_1 = 3 \tau_2$ erwartet.

In der Praxis ergeben sich aber nur bei ausreichender Simulationsdauer und - noch wichtiger - ausreichender Anzahl gleicher Moleküle zur Mittelung sinnvoll auswertbare Korrelationsfunktionen. In Abb. 2.8 ist der Cosinus des Umorientierungswinkels θ des Dipolvektors eines Wassermoleküls und der x - Achse von C5 dargestellt. Mit Blick auf die unterschiedlichen Zeitachsen und unter der Berücksichtigung mehrerer hundert Wassermoleküle zur Mittelung läßt sich für Wasser eine wesentlich bessere Statistik erwarten.

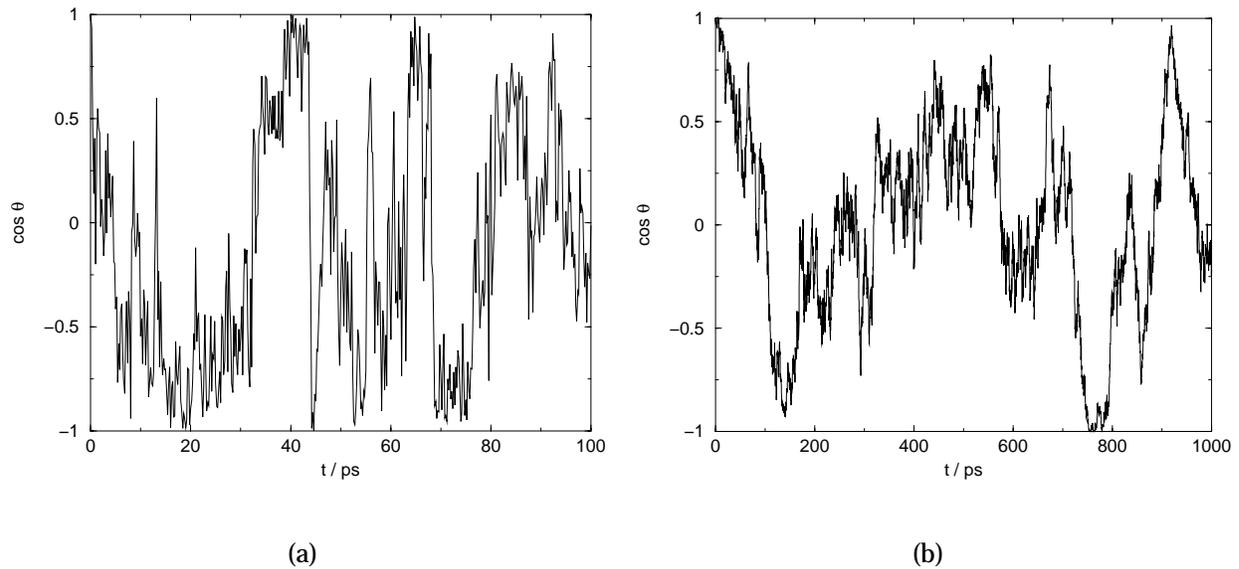


Abbildung 2.8: Cosinus des Umorientierungswinkels θ des Dipolvektors eines einzelnen Wassermoleküls bei 300 K (a) und der x - Achse von C5 bei 360 K (b)

Für 100 Wassermoleküle ergeben sich die in Abb. 2.9(a) dargestellten Korrelationsfunktionen der Umorientierung der Dipolvektoren bei 300 K. Steht, wie beim Wirtmolekül, aber nur ein Molekül zur Verfügung, welches sich innerhalb der Simulationszeit von 1000 ps nur selten umorientiert, so haben die Korrelationsfunktionen nur eine entfernte Ähnlichkeit mit einer abfallenden Exponentialfunktion. Als Beispiel dafür sind in Abb. 2.9(b) die Korrelationsfunktionen der Umorientierung der x - Achse von C5 bei 360 K dargestellt.

Selbst beim Wasser schwankt der Langzeitverlauf jedoch um den Wert von Null, dies wird in Abb. 2.9(a) durch das Absinken der Integralkurven oder eventuelle Erreichen eines Plateauwertes von P1 und P2 deutlich. Das Integrationsverfahren (Methode i) liefert unbrauchbare Endwerte end, allenfalls der Wert des 1. Maximums max1 oder ein Mittelwert kann zu einer Abschätzung verwendet werden (siehe auch Tabelle 2.2.2).

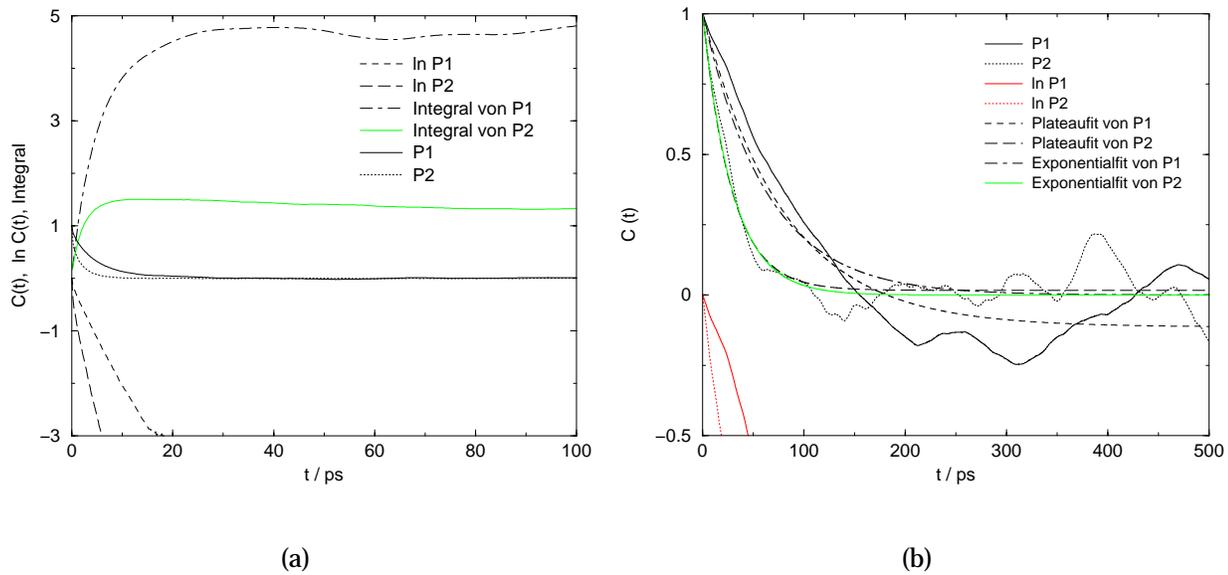


Abbildung 2.9: UKF von 100 Wasser Dipolvektoren bei 300 K (a) und UKF der x - Achse von C5 bei 360 K (b)

Häufig fällt die Korrelationsfunktion im Langzeitverlauf auf einen von Null verschiedenen Wert ab (s. Abb. 2.9(b)). Zur Bestimmung der Korrelationszeiten τ_1 läßt sich dann eine Exponentialfunktion mit Plateauwert p fitten:

$$C_1(t) = p + (1 - p) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (2.29)$$

Für Werte von etwa $|p| > 0.1$ ist jedoch der Sinn der gesamten Korrelationsfunktion zweifelhaft, es ist eher davon auszugehen, daß eine komplette Umorientierung in der betrachteten Simulationszeit gar nicht stattfindet.

Lediglich die Steigung m der linearen Regression mit $y = m \cdot x + b$ der logarithmischen Auftragung (Methode ln) über den anfänglichen linearen Bereich liefert einigermaßen konsistente Werte. Dabei ist noch der Achsenabschnitt b zu berücksichtigen: $\tau_1 = \frac{-1}{m} \cdot \exp b_1$, wenn τ über das Integral $\tau = \int_0^{\infty} [C_1(t) - C_1(\infty)] dt$ definiert und in Gl. 2.29 eingesetzt wird.

Auch die Verwendung der höheren Legendre - Polynome P3 und P4 führt sowohl beim Wasser als auch beim C5 lediglich für Methode ln annähernd zu den Sollwerten von $\tau_1 = 3 \tau_2$, $\tau_1 = 6 \tau_3$ und $\tau_1 = 10 \tau_4$, wie Tabelle 2.2.2 verdeutlicht.

Somit liefern also Methode e und ep bei ausreichender Statistik übereinstimmende Ergebnisse, wenn auch die Verhältnisse von den Sollwerten abweichen. Methode ln liefert gute Verhältnisse, die abweichenden Umorientierungszeiten verdeutlichen die Schwankungsbreite der Ergebnisse in Bezug auf die Werte von Methode e und ep. Methode i erweist sich meist als unbrauchbar.

Umorientierung		Wasser				C5			
Methode		P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
e	τ_1	4.46	1.35	0.55	0.25	62	29	16	9.6
	τ_1/τ_1	1	3.3	8.1	18	1	2.1	3.9	6.5
ep	τ_1	4.4	1.34	0.56	0.25	79	28	16	9.6
	p	0	0	0	0	-0.11	0.02	0	0
	τ_1/τ_1	1	3.3	8.1	18	1	2.8	4.9	8.2
ln	m	-0.18	-0.42	-0.68	-0.98	-0.0102	-0.029	-0.055	-0.107
	b	-0.20	-0.47	-0.73	-0.97	0.009	0.002	-0.037	-0.007
	τ_1	4.53	1.48	0.71	0.39	99	35	18	9.3
	τ_1/τ_1	1	3.1	6.4	12	1	2.8	5.6	11
i	end τ_1	5.0	1.48	0.74	0.45	35	37	13	9.8
	max1 τ_1	4.75	1.49	0.71	0.40	153	112	43	29
	τ_1/τ_1	1	3.1	6.7	12	1	1.4	3.6	5.3

Bei weniger guter Statistik und größeren Molekülen wie im Fall des C5 läßt sich die Umorientierung mit einer Kugeldarstellung veranschaulichen (Abb. 2.10). Dabei wird in einer 3D - Darstellung der zeitliche Verlauf des (Einheits-) Vektors dargestellt. Dieser beschreibt, bei sehr häufiger Umorientierung, die Oberfläche einer Kugel. Durch die leider nicht zu umgehende Projektion dieser Kugel auf die Papierebene zeigt sich jedoch die Schwäche dieser Art der Darstellung: je nach Betrachtungsrichtung kann die Liniendichte einen ganz unterschiedlichen Eindruck erwecken.

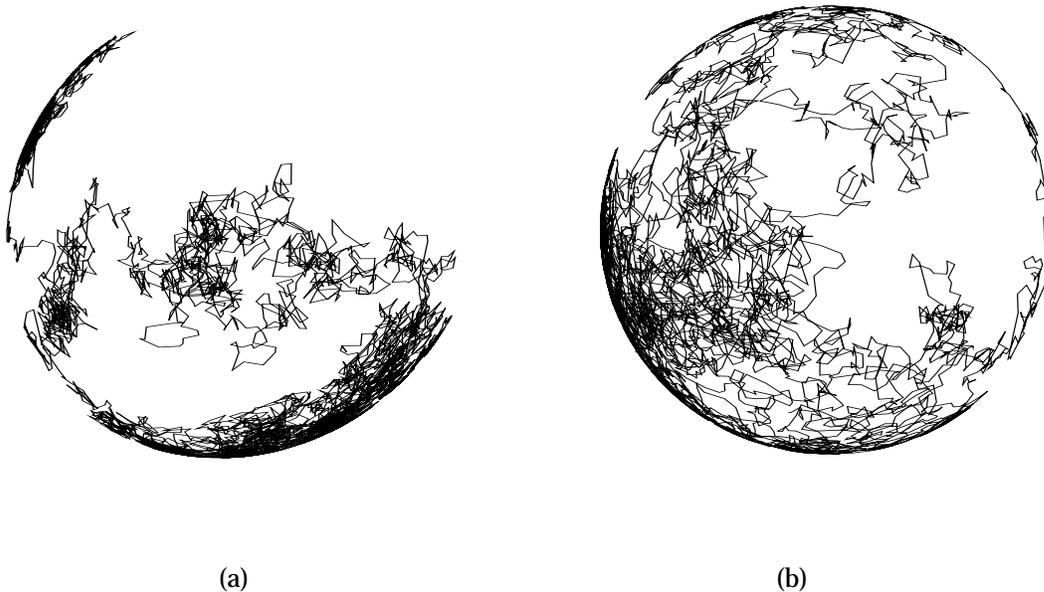


Abbildung 2.10: Kugeldarstellung der Orientierung des z-Vektors von C5 über die gesamte Simulationsdauer von 1000 ps bei 280 K (a) und 360 K (b)

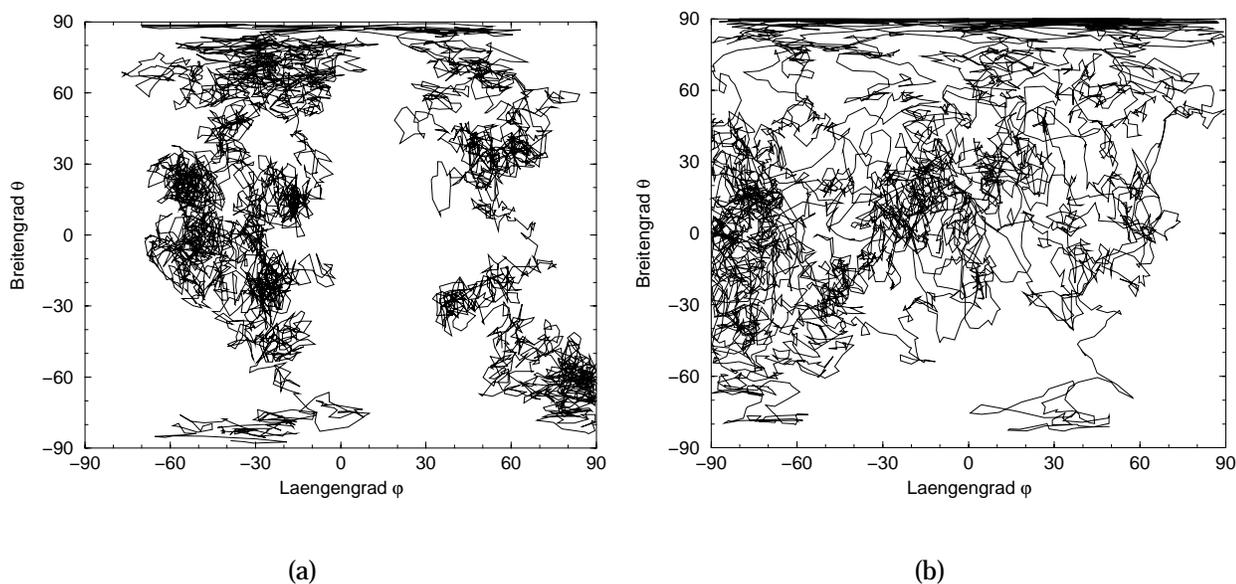


Abbildung 2.11: Projektion der Orientierung des z-Vektors von C5 über die gesamte Simulationsdauer von 1000 ps bei 280 K (a) und 360 K (b)

Eine andere Art der Darstellung bietet eine Projektion (Abb. 2.11). Dabei wird eine Umwandlung der rechtwinkligen x , y , z - Koordinaten des Einheitsvektors der Molekülachse in die Polarkoordinaten θ und ϕ vorgenommen:

$$\theta(-90\dots90^\circ) = \arccos(z) \quad \text{und} \quad \phi(-90\dots90^\circ) = \arcsin\left(\frac{y}{\sin\theta}\right)$$

Die Schwäche dieser Darstellung liegt in einem Auseinanderziehen der Nord- und Südpolregion (vergl. die Darstellung der Antarktis auf einer Weltkarte).

Für die Umorientierung von C5 wird die im folgenden beschriebene Methode nach Lynden-Bell und Stone [65] für anisotrope Rotatoren verwendet.

Die Beschreibung der zeitgemittelten Umorientierung erfolgt über die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Molekül nach der Zeit t um den Euler-Winkel $\delta\Omega$ umorientiert hat. Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich nach einem vollständigen Satz orthogonaler Winkelfunktionen, beispielsweise den Wigner-Rotationsmatrizen $D_{mk}^l(\delta\Omega)$, entwickeln [65] [66].

$$p(\delta\Omega, t) = \frac{1}{8\pi^2} \sum_{l,m,k} C_{mk}^l(t) D_{mk}^{l*}(\delta\Omega) (2l+1)$$

Die in dieser Formulierung auftretenden Entwicklungskoeffizienten $C_{mk}^l(t)$ sind die sogenannten Umorientierungskorrelationsfunktionen, welche folgendermaßen definiert sind :

$$\begin{aligned} C_{mk}^l(t) &= \int_{\Omega} p(\delta\Omega, t) D_{mk}^l(\delta\Omega) d(\delta\Omega) \\ &= \langle D_{mk}^l(\delta\Omega(t)) \rangle \end{aligned}$$

Die $C_{mk}^l(t)$ lassen sich gemäß letzterer Gleichung direkt aus den MD Daten berechnen. Dabei ergibt sich als Vereinfachung für symmetrische Kreisel, daß nur die Diagonalelemente $C_{mm}^l(t) = C_m^l(t)$ ungleich Null sind. Für das vorliegende System ist diese Vereinfachung gültig, wenn man annimmt, daß die über die internen Fluktuationen gemittelte Molekülstruktur die Geometrie eines Ellipsoids aufweist.

Die Umorientierung von C5 wird dabei durch die Umorientierung des oben (Abb. 2.7) illustrierten orthogonalen 3-Achsen-Systems beschrieben. Die Methylenkohlenstoffe C15, C32, C49 und C65 bilden näherungsweise ein Quadrat. Die x-Achse wird als Verbindungsvektor der gegenüberliegenden Atome C32 und C65 festgelegt:

$$\vec{x} = \frac{\vec{r}_{C65} - \vec{r}_{C32}}{|\vec{r}_{C65} - \vec{r}_{C32}|}$$

Die Hilfsachse \vec{b} wird als Verbindungsvektor der gegenüberliegenden Atome C49 und C15 definiert:

$$\vec{b} = \frac{\vec{r}_{C49} - \vec{r}_{C15}}{|\vec{r}_{C49} - \vec{r}_{C15}|}$$

Die z-Achse, die auch ungefähr mit der Symmetrieachse des Moleküls übereinstimmt, ist dann: $\vec{z} = \vec{x} \times \vec{b}$, die y-Achse $\vec{y} = \vec{x} \times \vec{z}$ stimmt ungefähr mit \vec{b} überein.

Die Berechnung der Umorientierungs-Korrelationsfunktionen wird über den Richtungs-Cosinus durchgeführt. Unter der Voraussetzung, daß die oben genannten Achsenvektoren als Einheitsvektoren definiert sind, ergeben sich die betrachteten Korrelationsfunktionen durch:

$$\begin{aligned}
 C_0^1(t) &= \langle \vec{z}(0) \vec{z}(t) \rangle \\
 C_1^1(t) &= \left\langle \frac{1}{2} [\vec{x}(0) \vec{x}(t) + \vec{y}(0) \vec{y}(t)] \right\rangle \\
 C_0^2(t) &= \left\langle \frac{1}{2} [3(\vec{z}(0) \vec{z}(t))^2 - 1] \right\rangle \\
 C_1^2(t) &= \left\langle \frac{1}{2} [\vec{x}(0) \vec{x}(t) + \vec{y}(0) \vec{y}(t)] [2\vec{z}(0) \vec{z}(t) - 1] \right\rangle \\
 C_2^2(t) &= \left\langle \frac{1}{2} [(\vec{x}(0) \vec{x}(t) + \vec{y}(0) \vec{y}(t))^2 - \frac{1}{2}(1 + \vec{z}(0) \vec{z}(t))^2] \right\rangle
 \end{aligned}$$

Zur Beschreibung der diffusiven Rotation sind dabei für einen Ellipsoiden zwei rotatorische Diffusionskoeffizienten notwendig, D_{\parallel} für die Rotation um die Symmetrieachse und D_{\perp} für die Umorientierung der Symmetrieachse.

Die Umorientierungskorrelationsfunktionen eines solchen Rotators ergeben sich aus dem Debye'schen Rotationsdiffusionsmodell [67] über den folgenden exponentiellen Zusammenhang:

$$C_m^l(t) = \exp [(-l(l+1)D_{\perp} - m^2(D_{\parallel} - D_{\perp})) t] \quad (2.30)$$

Dabei gilt es allerdings zu berücksichtigen, daß der betrachtete Korrelationszeitraum ausreichend groß gewählt ist, um wirklich diffusives Umorientierungsverhalten zu beobachten. Für die betrachteten Werte von l gleich 1 und 2 und von m gleich 0, 1 und 2 können aus der Steigung s der Ausgleichsgeraden $y = s \cdot x + b$ der logarithmischen Auftragung von $C_m^l(t)$ gegen t die Diffusionskoeffizienten gewonnen werden:

$$\ln C_0^1(t) = -2 D_{\perp} t \quad (2.31)$$

$$\ln C_0^2(t) = -6 D_{\perp} t \quad (2.32)$$

$$\ln C_1^1(t) = (-D_{\perp} - D_{\parallel}) t \quad (2.33)$$

$$\ln C_1^2(t) = (-5 D_{\perp} - D_{\parallel}) t \quad (2.34)$$

$$\ln C_2^2(t) = (-2 D_{\perp} - 4 D_{\parallel}) t \quad (2.35)$$

Für die Korrelationszeiten gilt: $\tau = -\frac{1}{s} \cdot \exp b$.

Da für $m = 0$ in $C_0^l(t)$ nur D_{\perp} eingeht, verkörpern die $C_0^l(t)$ die Umorientierung der Symmetrieachse ("tumbling motion"). Ob eine ausgeprägte Anisotropie des Moleküls vorliegt, kann dabei anhand einer deutlichen Unterscheidung des zeitlichen Rahmens von "tumbling motion" und "spinning motion" erkannt werden.

Für die Simulation bei 360 K ergeben sich die in Abb. 2.12 dargestellten Umorientierungskorrelationsfunktionen und ihre logarithmierten Werte.

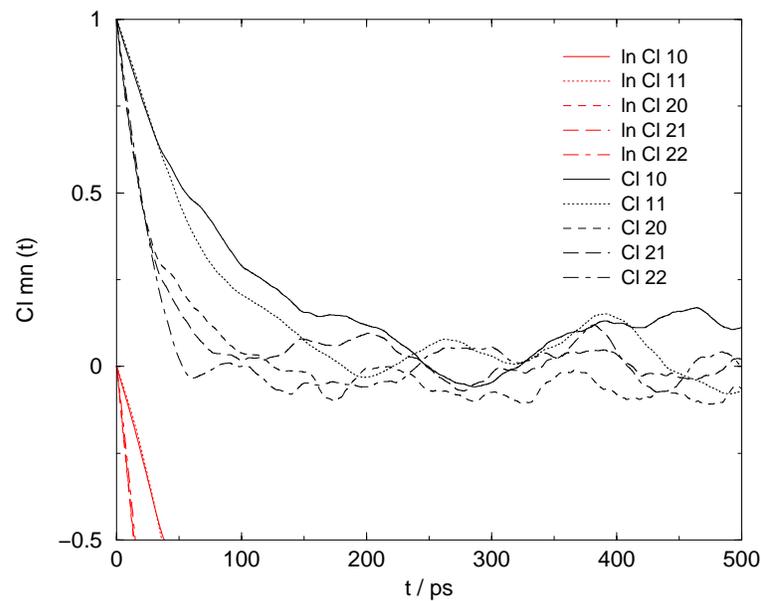


Abbildung 2.12: Korrelationsfunktionen von C5 bei 360 K nach Lynden - Bell und Stone und logarithmierte Werte

Nach dem Modell von Lynden-Bell und Stone ergeben sich für C5 in Wasser folgende Korrelationszeiten:

$$\tau_{C_0^1} = 75\text{ps}, \quad \tau_{C_1^1} = 76\text{ps}, \quad \tau_{C_0^2} = 27\text{ps}, \quad \tau_{C_1^2} = 26\text{ps} \quad \text{und} \quad \tau_{C_2^2} = 24\text{ps},$$

wobei die $\tau_{C_m^l}$ aus Gl. 2.30 bzw. den 5 nachfolgenden Gleichungen bestimmt werden.

So bietet sich eine gute Mittelungsmöglichkeit bei nur einem Molekül, das Verhältnis von τ_1 zu τ_2 beträgt 3, das Verhältnis von $D_{\perp} = 6.42 \cdot 10^9\text{s}^{-1}$ und $D_{\parallel} = 6.77 \cdot 10^9\text{s}^{-1}$ beträgt 0.95. Für C5 liegt also eine isotrope Rotation vor.

2.2.3 Paarverteilungsfunktion

Die Struktur einer Flüssigkeit liegt zwischen dem wohlgeordneten Zustand eines perfekten Kristalls und der völligen Unordnung in einem Gas. Sie enthält sowohl geordnete als auch ungeordnete Bereiche.

Zur Charakterisierung der Struktur einer Flüssigkeit eignet sich die radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$. Nimmt man ein Atom als Ursprung an, so ist sie ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Atom in der Entfernung r zu finden.

Die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Atom im Bereich zwischen r und $r + dr$ zu finden, beträgt bei isotroper Verteilung $4\pi r^2 \Delta r$. Die Paarverteilungsfunktion hat die Form :

$$g(r) = \frac{V}{N} \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\langle n \left(r - \frac{\Delta r}{2}, r + \frac{\Delta r}{2} \right) \rangle}{4 \pi r^2 \Delta r} \quad (2.36)$$

Dabei ist $\langle n \left(r - \frac{\Delta r}{2}, r + \frac{\Delta r}{2} \right) \rangle$ die über die Zeit sowie alle möglichen Referenzteilchen gemittelte Teilchenzahl, die im Abstandsintervall $\left(r - \frac{\Delta r}{2}, r + \frac{\Delta r}{2} \right)$ vom Referenzteilchen gefunden wird, V ist das Volumen der Simulationsbox und N die Anzahl der Teilchen.

In einem Feststoff, speziell in einem perfekten Kristall, zeigt $g(r)$ ein periodisches Muster scharfer Peaks (siehe Abb. 2.13(a)), ein Anzeichen dafür, daß die Teilchen fest an definierten Orten liegen. Diese Regelmäßigkeit setzt sich bis zu sehr großen Abständen fort, da der perfekte Kristall eine Fernordnung besitzt. In einem realen Kristall führen die Teilchen Schwingungen um ihre Gitterplätze aus, außerdem ist auch noch eine Fehlordnung vorhanden. Beides führt zu einer Verbreiterung der Peaks.

Schmilzt der Kristall, so geht seine Fernordnung verloren, bei großen Abständen r wird die Wahrscheinlichkeit, ein zweites Teilchen zu finden, überall gleich groß. Deshalb wird $g(r)$ so normiert, daß sie für große r gleich 1 ist. Für kleine Abstände jedoch bleiben die nächsten Nachbarn annähernd an ihren relativen Positionen, auch wenn sie durch andere Teilchen ausgetauscht werden. Eine Sphäre nächster Nachbarn ist in der Paarverteilungsfunktion einer Flüssigkeit deutlich zu erkennen, es liegt eine Nahordnung vor (siehe Abb. 2.15).

In einem Gas sind die Teilchen über den ganzen ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig verteilt, so daß $g(r)$ überall gleich 1 ist (Abb. 2.14(a)).

Die Form der Paarverteilungsfunktion hängt aber auch noch von der Art der betrachteten Teilchen ab. Für harte Kugeln (Durchmesser σ , keine intermolekulare Wechselwirkungen) im festen Zustand liegt der erste Peak genau bei σ , weitere folgen in geometrisch durch die Kugelpackung bedingten Abständen (Abb. 2.13(a)).

Lennard - Jones Teilchen (Durchmesser σ , Tiefe der Potentialfunktion ϵ) können sich gegenseitig etwas durchdringen, ihr energetisch günstigster Abstand zueinander beträgt $\sqrt[3]{2} \sigma$. Ihre Flexibilität führt dazu, daß ihre $g(r)$ für den festen Zustand (aber $T > 0$ K) aus deutlich verbreiterten Linien besteht. Ihr erstes Maximum liegt bei 1.1σ , weitere Maxima sind

auch bei größeren Abständen zu erkennen, somit ist also auch eine Fernordnung vorhanden (Abb. 2.13(b)).

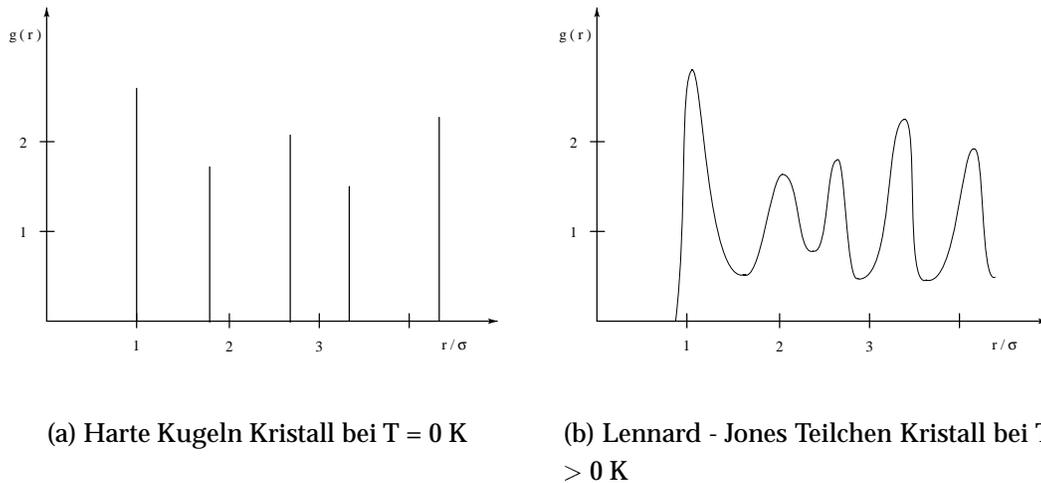


Abbildung 2.13: Schematischer Verlauf von $g(r)$ für den festen Zustand

Im gasförmigen Zustand können sich harte Kugeln bis auf ihren Durchmesser σ annähern, stoßen elastisch miteinander und entfernen sich wieder. Für diesen Fall ist $g(r)$ eine Stufe, die bei σ anfängt und dann einen Wert von 1 annimmt (Abb. 2.14(a)).

Gasförmige Lennard - Jones Teilchen erfahren jedoch eine Anziehung untereinander, durchdringen sich etwas, verharren durch ihre Anziehung einen Moment beieinander und trennen sich wieder. Dieser "Aufenthalt" spiegelt sich in einem Maximum bei 1.1σ wieder, danach nimmt $g(r)$ wieder einen Wert von 1 an (Abb. 2.14(b)).

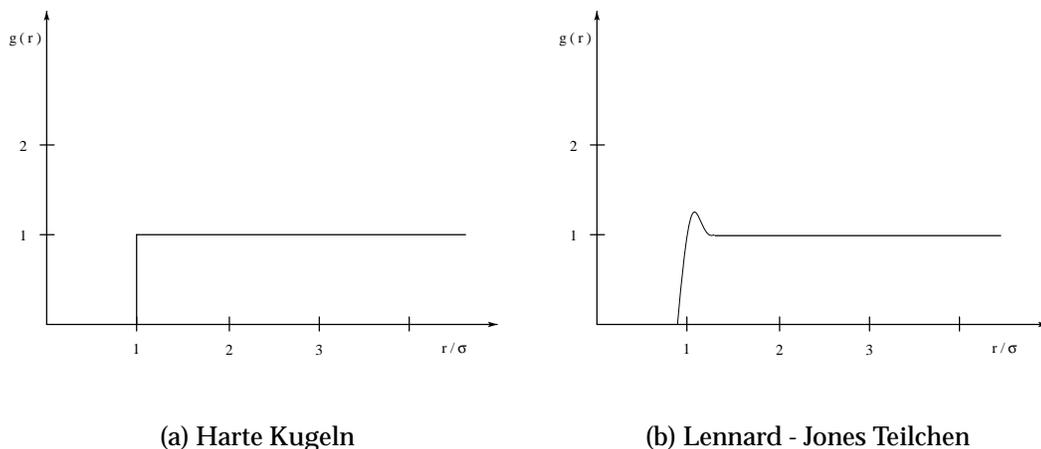


Abbildung 2.14: Schematischer Verlauf von $g(r)$ für den gasförmigen Zustand

Im flüssigen Zustand zeigen sowohl harte Kugeln als auch Lennard - Jones Teilchen eine

Nahordnung, die sich nach ca. 3σ verliert. Der Verlauf von $g(r)$ zeichnet sich durch ein deutliches erstes und eventuell ein zweites, schwächeres Maximum aus (Abb. 2.15) und ähnelt somit dem Verlauf einer gedämpften Schwingung.

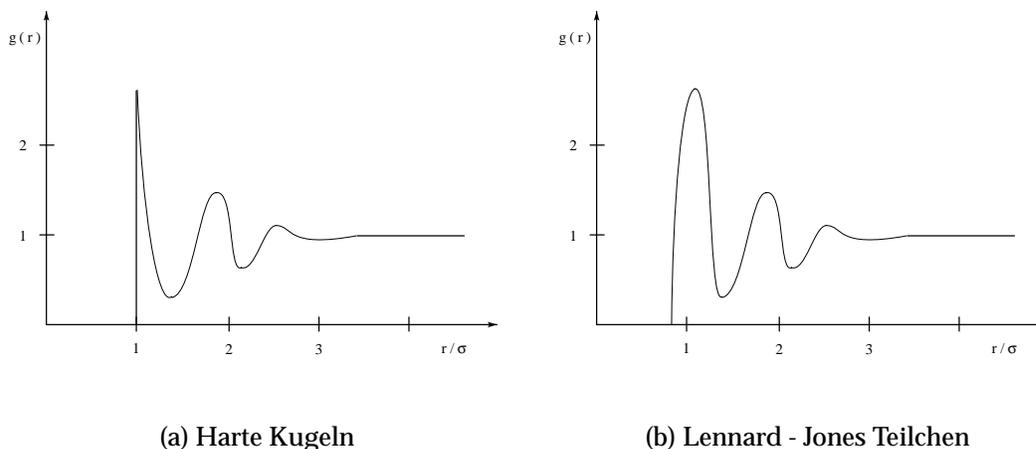
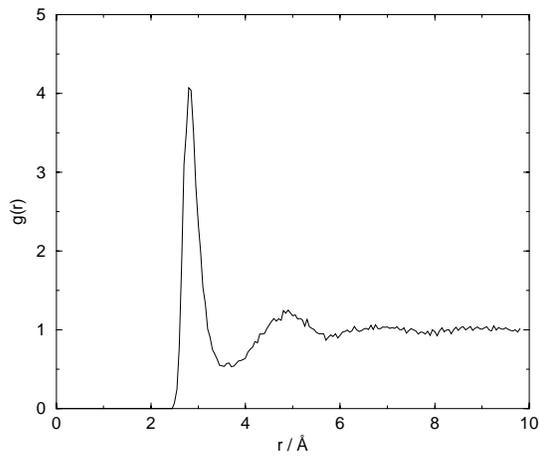


Abbildung 2.15: Schematischer Verlauf von $g(r)$ für den flüssigen Zustand

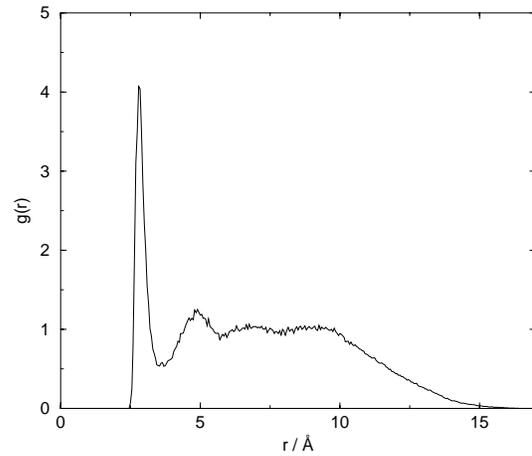
Besitzen die Lennard-Jones Teilchen auch noch Ladungen bzw. Partialladungen, so beeinflusst die Coulomb Wechselwirkung auch noch das Aussehen von $g(r)$. Für das Sauerstoffmolekül des SPC/E Wassers zum Beispiel ist $\sigma = 3.16\text{\AA}$, aber bedingt durch die Coulomb-Wechselwirkung der wasserstoffbrückenverbundenen $\text{O-H} \cdots \text{O}$ Anordnung liegt das 1. Maximum von $g(r)$ für den OO-Abstand bei 2.8\AA .

2.2.4 Anzahl nächster Nachbarn

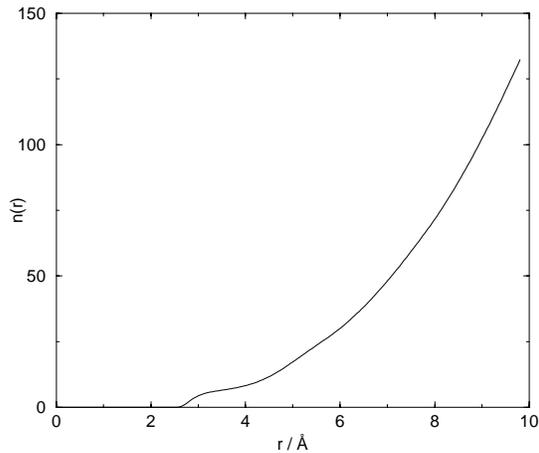
Die Anzahl nächster Nachbarn $n(r)$ (auch als neighbor function NF bezeichnet) um ein Referenzteilchen entspricht einer Integration von $g(r)$ über einen Abstandsbereich, üblicherweise von null bis zum ersten Minimum. Betrachtet man nun den Verlauf von $n(r)$ (s. Abb. 2.17(a)) für die dazugehörige PDF (Abb. 2.16(a)) bis zu einem Abstand $\text{Boxlänge}/2$, so fällt auf, daß $n(r)$ nur etwa den halben Wert der in der Simulation verwendeten Wassermoleküle erreicht. Im hier illustrierten Fall sind dies 132 von 251 H_2O bei einer Boxlänge von etwa 20\AA . Trägt man $g(r)$ dagegen bis zu einem Abstand von $\text{Boxlänge} \cdot \sqrt{3}$ auf (Abb. 2.16(b)), so sinkt $g(r)$ ab $\text{Boxlänge}/2$ kontinuierlich auf 0 ab. Das dazugehörige $n(r)$ erreicht dann den Endwert von 251 Wassermolekülen (Abb. 2.17(b)). Diese Ergebnisse lassen sich geometrisch erklären. Das Volumen des Simulationskubus beträgt $V_{\text{Kubus}} = (2a)^3$ (mit $a = \text{Boxlänge}/2$), das Volumen der größten in den Kubus passenden Kugel ist $V_{\text{Kugel}} = \frac{4}{3}\pi a^3$, ihr Verhältnis beträgt also $V_{\text{Kubus}}/V_{\text{Kugel}} = 1.91$. Wird die radiale Paarverteilungsfunktion (das Referenzteilchen liegt genau in der Mitte des Kubus) also nur bis zu einem Abstand von



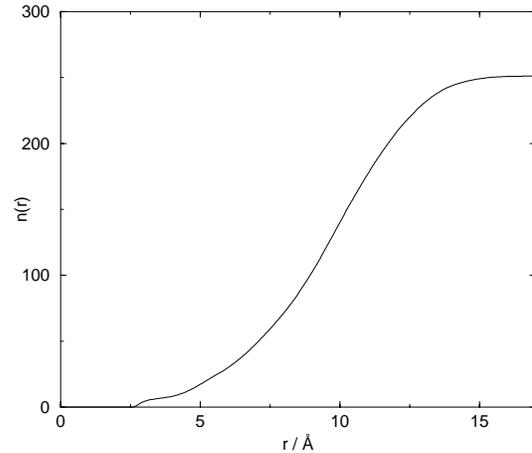
(a) gio bis Box/2



(b) gio darüber hinaus

Abbildung 2.16: Verlauf von $g(r)$ 

(a) nio bis Box/2



(b) nio darüber hinaus

Abbildung 2.17: Verlauf von $n(r)$

$r = \text{Boxlänge}/2$ integriert, so können auch nur etwa 52 Prozent der in der gesamten Box vorhandenen Wassermoleküle erfaßt werden. Wächst der Radius der Kugel über a hinaus, so liegen in den Ecken des Kubus immer weniger Wassermoleküle vor. Dies wird in dem Abfall von $g(r)$ über $\text{Boxlänge}/2$ hinaus sichtbar. Erst wenn der Kugelradius die äußersten Ecken des Kubus erreicht, sind alle Wassermoleküle erfaßt.

2.2.5 Scatterplot

Zur Visualisierung der Hydrathülle eines Solvats sind Scatterplots gut geeignet. Dazu wird der erste Datensatz einer Trajektorie als Referenz verwendet. Der zweite Datensatz wird über den ersten gelegt, wobei alle Koordinaten so verschoben werden, daß das Solvatmolekül des zweiten Datensatzes genau an der Position des Solvatmoleküls des ersten Datensatzes liegt. Besteht das Solvatmolekül aus einem ausgedehnteren Molekül als einem Atom, so werden alle Koordinaten des zweiten Datensatzes auch noch so rotiert, daß sich die Solvatmoleküle wieder genau decken. Bei einem flexiblen Molekül muß die Einschränkung in Kauf genommen werden, daß nur vorher definierte feste Molekülachsen wieder auf Deckung gebracht werden können. Genauso wird mit allen weiteren Datensätzen der Trajektorie verfahren. Aus der daraus resultierenden "Superbox" (vergl. Abb. 2.18), die natürlich noch um die periodischen Randbedingungen korrigiert wird, schneidet man beispielsweise eine Scheibe in xy - Richtung mit der z - Dicke von 2 \AA aus und betrachtet diese aus der z - Richtung.

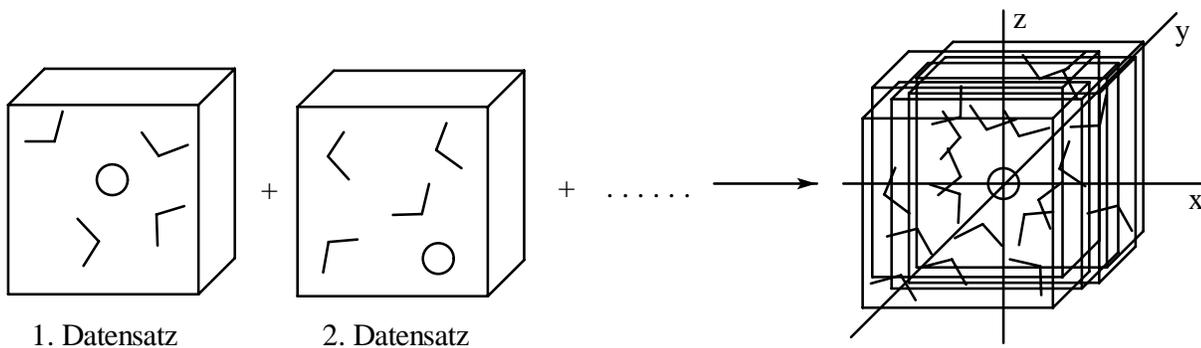


Abbildung 2.18: Erstellung eines Scatterplots

Das Solvat liegt nun im Zentrum der Projektion und jeder Wassersauerstoff wird durch einen Punkt dargestellt. So erscheint um das Solvatmolekül eine zeitliche Mittelung aller Sauerstoffpositionen, es lassen sich die Hydrathüllen, deren Größe und Anzahl und die Gleichverteilung der Punkte bei großen Abständen erkennen.

In Abb. 2.19 ist der Scatterplot um ein Mg^{2+} Ion dargestellt, die 1. Hydrathülle bei 2.2 \AA ist sehr stark ausgeprägt, eine zweite, wesentlich schwächere ist bei 4.3 \AA zu erkennen. Die in der Abbildung darübergelegte Ion - Sauerstoff Paarverteilung zeigt genau dieselben Ausprägungen.

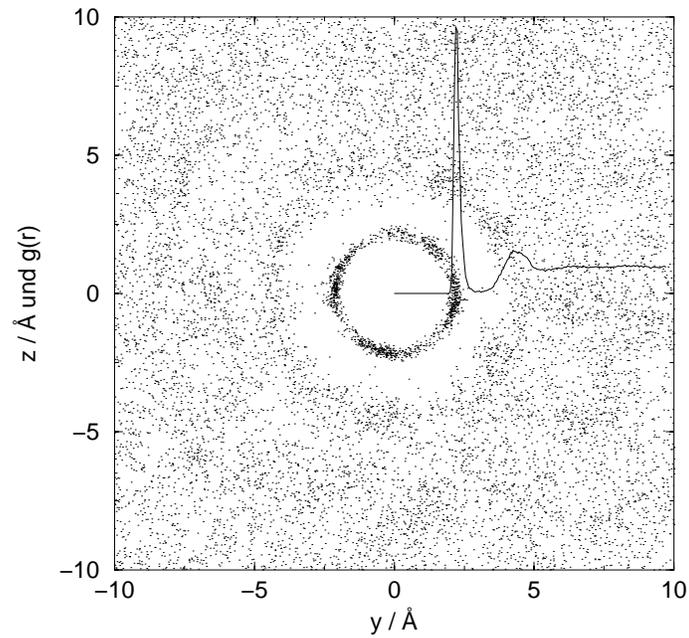


Abbildung 2.19: Scatterplot um Mg^{2+}

2.2.6 Winkelverteilungen

Neben den Paarverteilungsfunktionen können auch die Orientierungsverteilungen zur Bestimmung der Struktur einer Flüssigkeit herangezogen werden. Dabei bestimmt man die Wahrscheinlichkeit $P(\cos(\alpha))$ der Winkel α zwischen dem Verbindungsvektor Wassersauerstoff - Solvatmolekül und dem Wasserdipolvektor, dem Wasser HH - Vektor und den beiden OH Vektoren (siehe Abb. 2.20). Die Wahrscheinlichkeit der Winkel wird dabei so

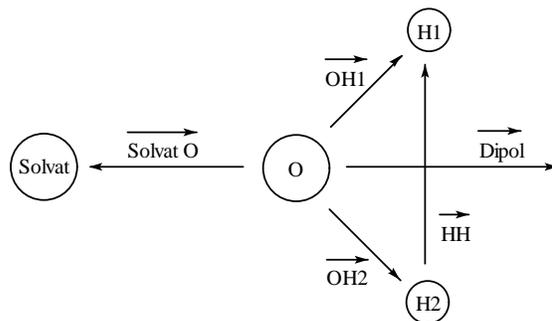


Abbildung 2.20: Definition der betrachteten Vektoren

normiert, daß die Fläche unter der von 180 Grad ($\cos(\alpha) = -1$) bis 0 Grad ($\cos(\alpha) = 1$) reichenden Kurve gleich eins ist. Eine völlige Gleichverteilung aller Winkel ergäbe somit eine horizontale Gerade bei $P(\cos(\alpha)) = 0.5$.

Für verschieden geladene Solvatmoleküle sind nun folgende geometrische Anordnungen denkbar :

Zu einem **Kation** mit sehr hoher Ladungsdichte (Quotient Ladung / Teilchendurchmesser) kann ein Wassermolekül mit beiden freien Elektronenpaaren zum Kation hin orientiert sein, dies entspricht einer planaren Anordnung (Abb. 2.21(a)). Im Verteilungsdiagramm zeigt dann der Dipolvektor ein Maximum bei 180 Grad, der HH - Vektor eines bei 90 Grad und beide OH - Vektoren solche bei 125 Grad (siehe auch Abb. 2.24 und Tabelle 2.1).

Zu einem Kation mit geringerer Ladungsdichte kann ein Wassermolekül genau mit einem seiner freien Elektronenpaare hin orientiert sein, dies entspricht einer tetraedrischen Anordnung (Abb. 2.21(b)). Im Verteilungsdiagramm zeigt somit der Dipolvektor ein Maximum bei 125 Grad, der HH - Vektor eines bei 90 Grad und beide OH - Vektoren solche bei 109 Grad.

Für **apolare Teilchen** (Hydrophobe Hydratation [68] [69] [32] [70] [71]) existieren auch wieder 2 Koordinationsmöglichkeiten. Entweder zeigt ein freies Elektronenpaar des Wassermoleküls genau von ihm weg; dies entspricht einem Dipolmaximum bei 55 Grad, einem HH Maximum bei 90 Grad und beiden OH Maxima bei 70 Grad. Oder ein Wasserwasserstoff zeigt genau von ihm weg, entsprechend einem Dipolmaximum bei 125 Grad, einem HH Maximum bei 35 Grad und einem bei 145 Grad und OH Maxima bei 180 Grad und bei

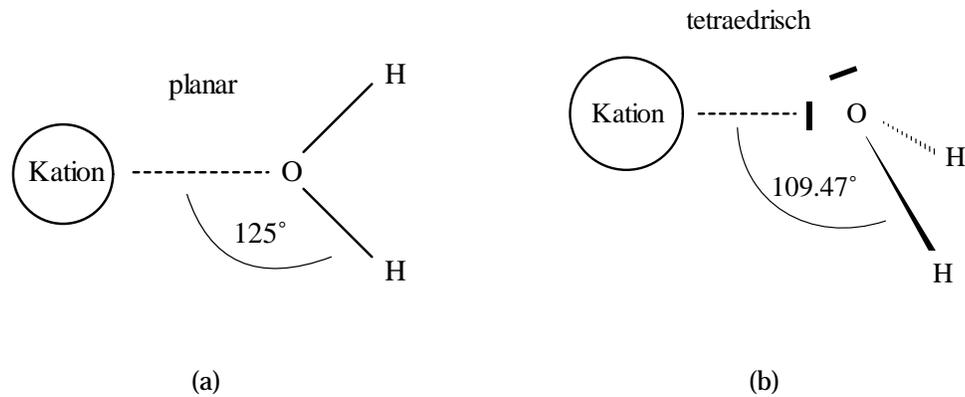


Abbildung 2.21: Mögliche Orientierungen von Wasser zu einem Kation

70 Grad. Beide Möglichkeiten sind in Abb. 2.22 illustriert.

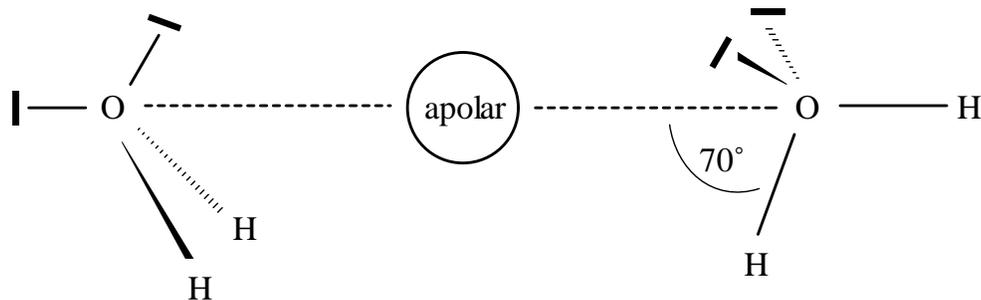


Abbildung 2.22: apolar

Anionen sind meist so koordiniert, daß ein Wasserstoff des Wassermoleküls direkt darauf hin gerichtet ist (Abb. 2.23). Der Dipolvektor besitzt somit ein Maximum bei 55 Grad, der HH - Vektor eines bei 145 Grad und eines bei 35 Grad, die OH - Vektoren solche bei 0 Grad und bei 109 Grad.

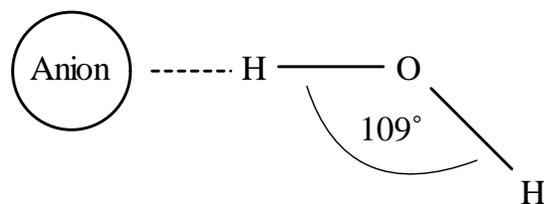


Abbildung 2.23: Mögliche Orientierungen von Wasser zu einem Anion

Das folgende Schema und die folgende Tabelle fassen alle Maxima noch einmal zusammen.

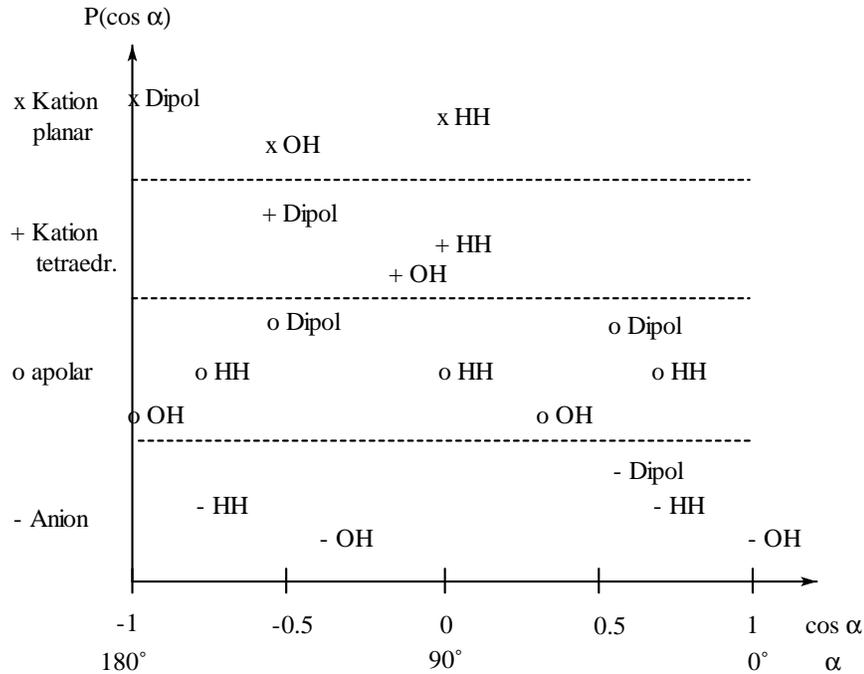
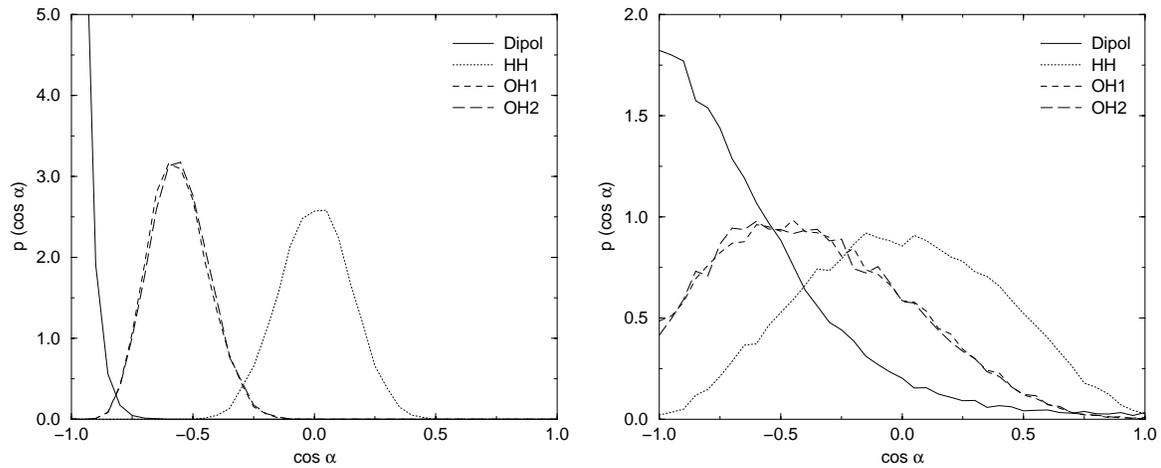


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Lage der Maxima der Winkelverteilungen (die Höhen sind nicht maßgeblich)

Orientierung der Wassermoleküle		Dipol		HH		OH	
		α	$\cos(\alpha)$	α	$\cos(\alpha)$	α	$\cos(\alpha)$
Kation	planar	180	-1	90	0	125	-0.57
	tetraedrisch	125	-0.57	90	0	109	-0.33
apolar	e weggerichtet	55	0.57	90	0	70	0.34
	H weggerichtet	125	-0.57	35	0.82	180	-1
	H weggerichtet			145	-0.82	70	0.34
Anion		55	0.57	145	-0.82	0	1
				35	0.82	109	-0.33

Tabelle 2.1: Lage der Maxima von $P(\cos(\alpha))$, dabei ist α in Grad angegeben und $\cos(\alpha)$ dimensionslos

In Abb. 2.25 sind die Winkelverteilungen für die 1. und die 2. Hydrathülle um Mg^{2+} dargestellt, erstere ist sehr stark kationisch ausgeprägt (planare Anordnung), zweite schwächer kationisch.



(a) 1. Hydrathülle

(b) 2. Hydrathülle

Abbildung 2.25: Winkelverteilungen um Mg^{2+}

2.2.7 Hydrodynamischer Radius und Viskosität von Wasser

Aus der Stokes - Einstein Beziehung [61] [31] [62] [72]

$$D_{\text{trans}} = \frac{k T}{6 \pi \eta a} \quad , \quad (2.37)$$

die einen Zusammenhang zwischen dem Translationsdiffusionskoeffizienten D_{trans} und der Viskosität η des Lösungsmittels angibt, läßt sich der hydrodynamische Radius a eines gelösten Teilchens berechnen. Sie gilt sowohl für neutrale Teilchen als auch für Ionen. Unter der Annahme, daß das Teilchen als kugelförmig angesehen werden kann, gibt der hydrodynamische Radius den "effektiven" Radius eines diffundierenden Teilchens an. Dieser kann beispielsweise bei einem sehr kleinen, hochgeladenen Ion wie Mg^{2+} mit $a = 5 \text{ \AA}$ wesentlich größer als der eigentliche Teilchenradius von $\sigma/2 = 0.82 \text{ \AA}$, sowie größer als die aus der Paarverteilungsfunktion g_{io} gewonnene Größe der 1. Hydrathülle von 2.1 \AA und sogar der 2. Hydrathülle von 4.2 \AA sein, weil es seine Hydrathüllen so stark an sich bindet, daß diese komplett mit dem Ion diffundieren.

Aus der Stokes-Einstein-Debye Beziehung [73] läßt sich der hydrodynamische Radius auch aus der Umorientierungskorrelationszeit τ_2 eines als kugelförmig angenommenen Teilchens ermitteln:

$$\tau_2 = \frac{4/3 a^3 \pi \eta}{k T} \quad (2.38)$$

Für einen Vergleich mit experimentell ermittelten Umorientierungskorrelationszeiten muß bei "bekanntem" hydrodynamischen Radius jedoch beachtet werden, daß die effektive Viskosität des Lösungsmittels am Rand des gelösten Teilchens nicht unbedingt der Bulk - Viskosität des Lösungsmittels entspricht. Gierer und Wirtz führten deshalb einen dimensionslosen Mikroviskositätskorrekturfaktor f ein. Er liegt nahe bei 1, wenn das Teilchen einen wesentlich größeren Radius als die Lösungsmittelmoleküle hat, letzteres also als homogen und kontinuierlich erscheint und ein klassisches Rotationsdiffusionsverhalten des Teilchens ermöglicht. Sind Teilchen und Lösungsmittelmolekül annähernd gleich groß ($f = 0.16$), so erscheint das Lösungsmittel als Ansammlung diskreter Teilchen, deren Viskosität herabgesetzt ist. Ist das Teilchen kleiner als die Lösungsmittelmoleküle ($f \approx 0.02$), so "klappert" es in den Zwischenräumen, der der Rotation entgegenwirkende Reibungswiderstand ist sehr klein und es kann relativ frei rotieren. Weitere Korrekturen von Hu und Zwanzig für eher scheibenförmige oder langgestreckte Teilchen berücksichtigen deren Rotationsanisotropie. Für SPC/E Wasser wurden bisher nur wenige Viskositäten ermittelt, die Werte von Heyes [72], Smith [74] und Balasubramanian [75] sind zusammen mit den experimentell ermittelten Werten realen Wassers (CRC Handbook [76]) in Abb. 2.26(a) aufgetragen. Die Simulationsdaten weichen weit voneinander ab und streuen so stark, daß sich kein vernünftiger Fit erhalten läßt. Geht man nun aber für SPC/E Wasser von einem von der Temperatur

unabhängigen hydrodynamischen Radius a aus, der gerade halb so groß ist wie das erste Maximum der goo PDF ($a = 1.375 \text{ \AA}$) und verwendet zuverlässige (aus $5 \cdot 5$ Simulationen gewonnene) Werte für $D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}/\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1816.274 \frac{1}{\text{T/K}} - 4.61$), so ergibt sich die auch in Abb. 2.26 dargestellte, als "SPC/E modifiziert" bezeichnete Kurve:

$$\eta(T)/\text{cP} = (k \cdot T \cdot 10^7) / (6 \cdot \pi \cdot D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \cdot 1.375 \text{ \AA}).$$

In Abb. 2.26(b) sind die mit den experimentellen und den modifizierten SPC/E - Wasser-viskositäten ermittelten hydrodynamischen Radien von Gastmolekül E und dessen SPC/E Wasser einander gegenübergestellt. Somit ist a für Wasser temperaturunabhängig, dasselbe scheint auch für E zu gelten.

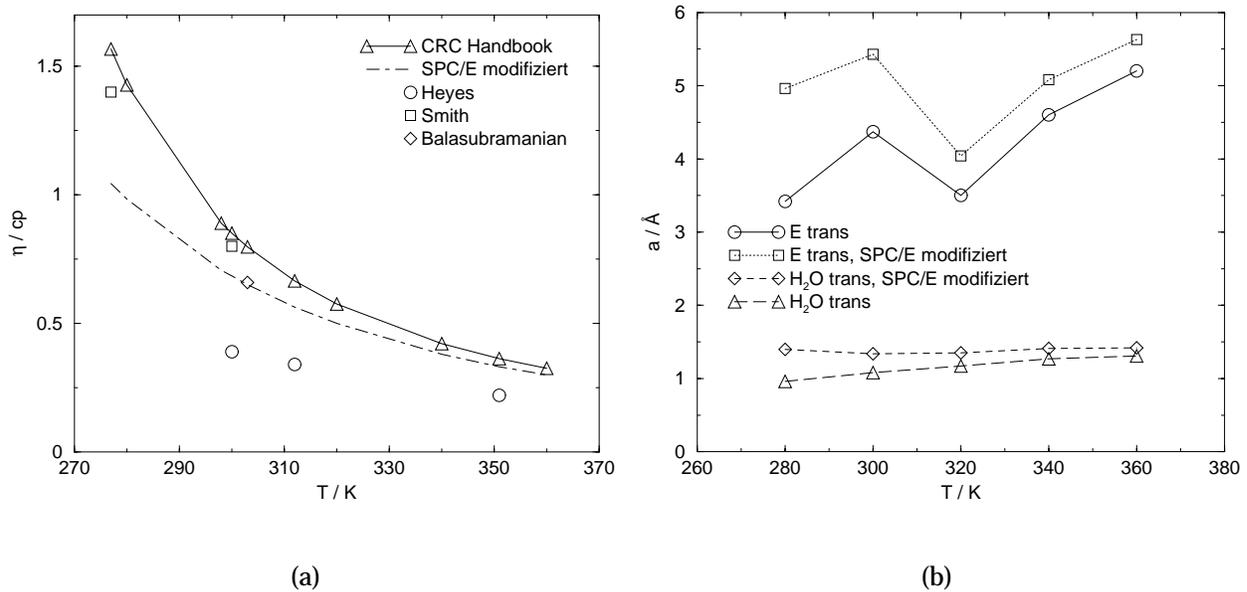


Abbildung 2.26: Viskosität in Centipoise (cP) von Wasser (CRC Handbook) und SPC/E Wasser (a); hydrodynamische Radien aus der Translation (b)

2.2.8 Potential der mittleren Kraft und Umbrella - Sampling

Die freie Energie $W_{AB}(r)$ ist die reversible Arbeit, die benötigt wird, um zwei Solvatmoleküle A und B in einem Solvens aus unendlich großem Abstand auf den Abstand r zu bringen. Ihre Ableitung nach r ist die effektive Kraft, die zwischen den Teilchen wirkt, weshalb $W_{AB}(r)$ auch Potential der mittleren Kraft (PMF) genannt wird. Ihr Verlauf beschreibt den Einfluß des Solvens auf die WW zwischen A und B, zeigt z.B. beim Paar Kation / Anion ein Minimum bei kleinen Abständen, was einem direkten Kontakt von A und B entspricht, dann erfolgt eine Energiebarriere und ein zweites, nicht ganz so stark ausgeprägtes Minimum, welches dem solvensverbrücktem Zustand A.....Solvens.....B zugeordnet wird. Zur Berechnung von $W_{AB}(r)$ kann die Perturbationsmethode [77], die Thermodynamische Integration [78] oder das im folgenden beschriebene Umbrella - Sampling [79] [80] [81] verwendet werden. Führt man eine ganz normale MD Simulation mit einem Teilchen A und einem Teilchen B in einer mit Wassermolekülen gefüllten Box durch, so wird in der endlichen Simulationszeit der Abstand zwischen A und B wahrscheinlich nicht über den gesamten Bereich vom Kontaktabstand bis zum größtmöglichen Abstand variieren und auch nicht gleichmäßig, d.h. überall mit gleicher Häufigkeit abgedeckt werden. Deshalb führt man beim Umbrella - Sampling eine ganze Serie von MD Simulationen durch, bei denen die Abstände zwischen A und B durch ein zusätzliches Umbrella - Potential, ein harmonisches Potential

$$U(r) = \frac{1}{2}k_b(r - r_0)^2 \quad (2.39)$$

mit r = momentanem Abstand, r_0 = Sollabstand und k_b = Kraftkonstante festgehalten werden und von Simulation zu Simulation schrittweise, beispielsweise um 1 \AA vergrößert werden. Von jeder Simulation bestimmt man dann in üblicher Weise die PDF, die hier als gestörte (biased) Paarverteilungsfunktion

$$g^*(r) = \frac{V}{N} \frac{n^*(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.40)$$

bezeichnet werden soll (da das Umbrella - Potential die direkte WW zwischen A und B stört). Dabei ist $n^*(r)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte im gestörten System, daß sich A in einem Abstand zwischen $r - \frac{\Delta r}{2}$ und $r + \frac{\Delta r}{2}$ von B befindet.

Die erste Schwierigkeit beim Umbrella - Sampling besteht nun darin, die Parameter k_b und r_0 so zu wählen, daß sich die PDF für aufeinanderfolgende Abstandsfenster ausreichend überlappen.

Betrachtet man zunächst als Teilchen A und B zwei harte Kugeln im Vakuum, so ist deren einziges WW Potential das Umbrella - Potential $U(r)$. Die Kraftkonstanten k_b und die Abstände r_1, r_2, r_3 der verschiedenen Simulationen werden (aus Probesimulationen ermittelt) so gewählt, daß sich die anschließend berechneten PDF ausreichend überlappen.

Für harte Kugeln im Vakuum (siehe Abb. 2.27(a)) resultiert aus jedem Umbrella - Potential

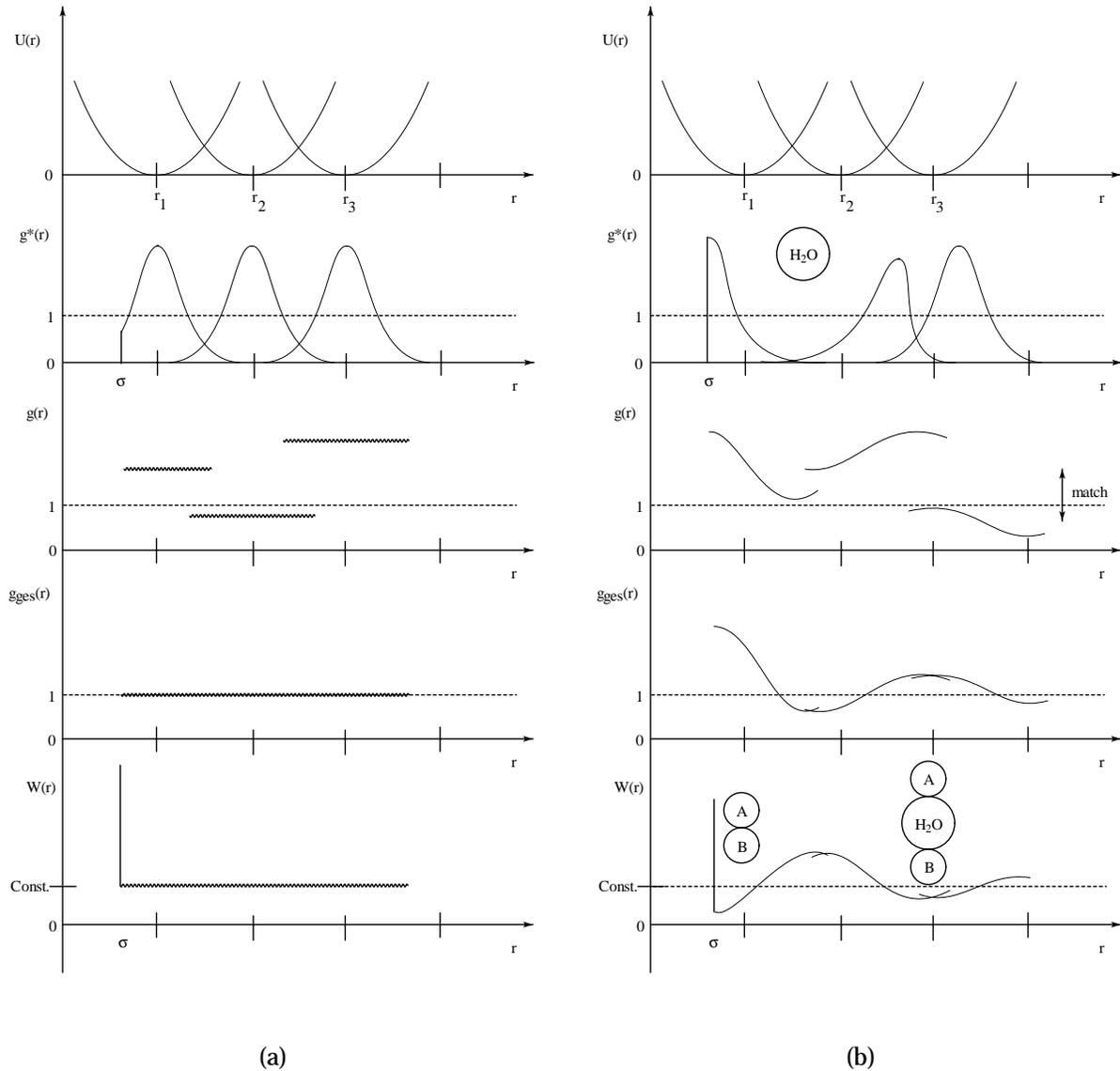


Abbildung 2.27: Schematischer Verlauf des Umbrella Sampling für harte Kugeln im Vakuum (a) und in Wasser (b)

(die wie eine Reihe umgedreht aufgestellter Regenschirme aussehen) genau an den Stellen r_1, r_2, r_3 jeweils ein Maximum der PDF.

Die PDF besitzen eine gewisse Breite, sind symmetrisch (bis auf die erste, bei der der Abstand von $r = \sigma$ enthalten ist) und überlappen einander. Um die Störung durch $U(r)$ wieder zu entfernen und auf die Größe von $g(r)$ im ungestörten (unbiased) System zurückzurechnen, wird folgende Beziehung verwendet:

$$g(\mathbf{r}) = g^*(\mathbf{r}) \cdot \frac{e^{+U(\mathbf{R})/RT}}{\langle e^{+U(\mathbf{R})/RT} \rangle_{E_{pot}+U}} = g^*(\mathbf{r}) \cdot \frac{e^{+U(\mathbf{R})/RT}}{c} \quad (2.41)$$

Der Normierungsfaktor im Nenner ist jedoch unbekannt, bzw. ist er dadurch, daß der Term $e^{+U(r)/RT}$ an den Rändern der Fenster sehr große Werte annimmt, numerisch sehr ungenau. So wird also $g(r)$ für jedes Fenster einzeln bis auf die Konstante c bestimmt, es resultieren mehr oder weniger oszillierende Horizontalen, deren Höhe für alle Fenster verschieden ist. In einer sogenannten "matching procedure" werden diese miteinander in Deckung gebracht. Dabei wird so verfahren [79], daß bei ausreichend großen Abständen (dem Fenster mit dem größten Abstand r , bei dem keine WW zwischen A und B mehr zu vermuten ist, hier r_3), alle Werte von $g(r)$ multiplikativ so skaliert werden, daß für den größtmöglichen Abstand r der Wert von $g(r)$ gleich eins wird. Der Verlauf von $g(r)$ des nächsten Fensters, hier r_2 , wird dann so multiplikativ skaliert, daß sich dessen Ende möglichst gut mit dem Anfang von $g(r)$ von r_3 deckt. So wird auch sukzessive für alle weiteren Fenster verfahren, bis sich ein $g_{\text{ges}}(r)$ für den gesamten Abstandsbereich ergibt. Im Falle harter Kugeln im Vakuum sollte dies eine bei $r = \sigma$ beginnende Horizontale mit dem Wert von eins sein. Die PDF ist nun mit dem Potential der mittleren Kraft bis auf eine additive Konstante C verknüpft :

$$W(r) = -R T \ln g_{\text{ges}}(r) + C \quad (2.42)$$

Daraus ergibt sich hier ein konstantes Potential der mittleren Kraft über den gesamten Bereich von σ bis zu großen r . Dies entspricht genau dem WW - Potential zwischen A und B, welches bei harten Kugeln im Vakuum ja nicht vorhanden ist.

Betrachtet man nun die beiden harten Kugeln in Wasser, so ergeben sich trotz in gleichen Abständen r_1, r_2, r_3 angesetzten Umbrella - Potentialen für die gestörten $g^*(r)$ wesentliche Abweichungen zur Vakuumsimulation. Das Maximum des ersten $g^*(r)$ kann zu deutlich geringeren Abständen als r_1 verschoben sein, während seine äußeren Ausläufer nur noch sehr geringe Werte annehmen. Das Maximum des zweiten $g^*(r)$ kann dagegen zu größeren Abständen als r_2 verschoben sein, während seine inneren Ausläufer nur noch sehr geringe Werte annehmen. Das dritte $g^*(r)$ kann dann wieder ein normales Aussehen zeigen, aber dennoch zu größeren Werten als r_3 verschoben sein.

Nach der Umrechnung auf die ungestörten $g(r)$ ergeben sich keine Horizontalen mehr, sondern Kurven mit Maxima und Minima, die wiederum in der "matching procedure" miteinander in Deckung gebracht werden. Aus dem resultierenden $g_{\text{ges}}(r)$ läßt sich wiederum $W(r)$ berechnen. Dessen 1. Minimum kann dem direkten Kontakt von A und B zugeordnet werden, das folgende Maximum entsteht aus der Energie, die aufgewendet werden muß, um ein oder mehrere Wassermoleküle aus der Solvathülle eines Teilchens zu verdrängen und das 2. Minimum kann dem solvensverbrückten Zustand zugeordnet werden.

In den Abstandsbereichen, aus denen die Teilchen besonders stark durch die Wassermoleküle verdrängt werden ist die Überlappung besonders schlecht, außerdem ergeben die sehr kleinen Werte von $g^*(r)$ auch sehr große Ungenauigkeiten für $g(r)$, vor allem je weiter sich r von r_0 entfernt. Deshalb ist man darauf angewiesen, in diesen Bereichen mehrere neue

Umbrella - Potentiale zu plazieren, aber dort die Kraftkonstante wesentlich zu erhöhen. Bei sehr großen Abständen dagegen kann man zur Steigerung der Effizienz die Kraftkonstante etwas herabsetzen.

3 Auswertung

3.1 Lösungsmittel SPC/E Wasser

Im Rahmen dieser Arbeit wird für alle Simulationen das SPC/E - Wassermoleköl als Lösungsmittel verwendet. Dieses von Berendsen et al. [36] entwickelte 3 - Zentrenmodell besitzt eine OH - Bindungslänge von 1 Å, einen tetraedrischen HOH Bindungswinkel und ein Lennard - Jones Wechselwirkungszentrum auf dem Sauerstoff. Seine Parameter σ und ϵ sowie die Partiaalladungen und das resultierende Dipolmoment sind der Abbildung 3.1 zu entnehmen. Dieses Wassermoleköl wird verwendet, da es hinsichtlich der Translationsdynamik die beste Übereinstimmung mit dem Experiment bietet [82], sein Reorientierungsverhalten und seine Struktur gut mit experimentellen Werten übereinstimmen [83], sowie auch von D.Paschek [32], dem Entwickler des hier verwendeten Simulationsprogramms *moscito*, als geeignetstes Modell für seine Studien zur hydrophoben Hydratation verwendet wurde.

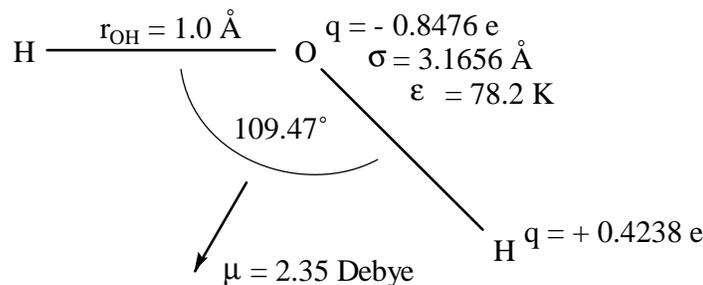


Abbildung 3.1: SPC/E Wasser

Das Simulationssystem für reines Wasser besteht aus einem Kubus von etwa 20 Å Kantenlänge, der mit 251 SPC/E Wassermolekülen gefüllt ist (siehe Abbildung 3.2). Es werden 5 Simulationen bei konstantem Druck bei 280 K, 300 K, 320 K, 340 K und 360 K durchgeführt. Zunächst wird das System durch eine erste, "harte" Equilibrierung über 4 ps auf die jeweilige Simulationstemperatur gebracht; anschließend folgt eine Equilibrierung über 40 ps. Nun wird die eigentliche Simulation über 80 ps gestartet, sie besteht aus 40000 Simu-

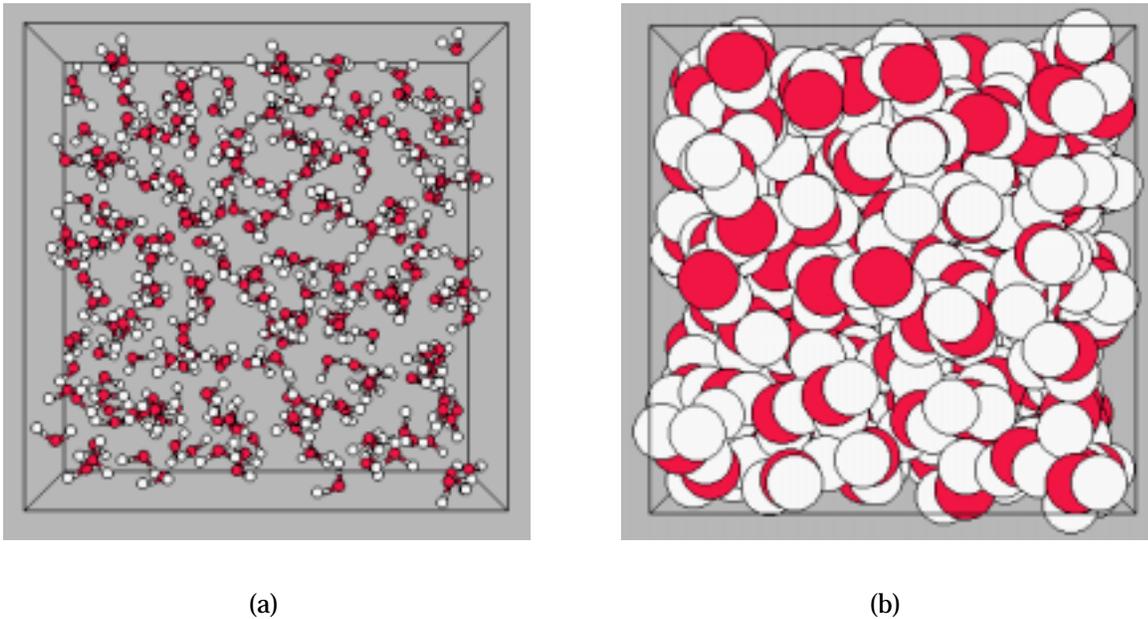


Abbildung 3.2: Simulationsbox als stick und ball (a) und als Kalottenmodell (b)

lationszeitschritten zu je 2 fs. Alle 0.2 ps werden die Daten abgespeichert, die Trajektorie besteht also aus 400 Datensätzen.

Wie auch in allen anderen durchgeführten Simulationen beträgt die Temperaturkoppelungskonstante ("scale temperature" im *moscito*-parameter file) 0.002 und die Druckkoppelungskonstante ("scale pressure" im *moscito*-parameter file) $5.0 \cdot 10^{-7} \text{MPa}^{-1}$; dies entspricht den in [32] empfohlenen Werten.

3.1.1 Allgemeine Systemgrößen

Die mittlere Simulationstemperatur liegt jeweils weniger als 1 K unter der Solltemperatur, ihre Standardabweichung σ_{n-1} beträgt 8 bis 10 K (siehe auch Tabelle 3.1 am Ende dieses Kapitels). Der Mittelwert des Drucks liegt sehr gut bei den gewünschten 0 MPa, die Standardabweichung beträgt etwa 70 MPa.

Die Seitenlänge des Simulationskubus' (auch als Boxlänge bezeichnet) nimmt mit der Temperatur von 19.6 auf 20.0 Å zu, da die Simulation bei konstantem Druck durchgeführt werden. Die Standardabweichung von etwa 0.05 Å ist wegen der geringen Kompressibilität des Wassers sehr gering.

Die bei 300 K vorliegende mittlere potentielle Energie von $-46.93 \pm 0.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ liegt hervorragend in dem von van der Spoel und Berendsen [36] erzielten Bereich, temperaturabhängig stimmen sie auch mit den von Paschek [32] ermittelten Werten überein. Zunächst soll überprüft werden, ob das verwendete Simulationsprogramm die Literaturdaten für reines Was-

ser mit dem SPC/E Wassermmodell reproduzieren kann.

3.1.2 Translationsdynamik

In Diagramm 3.3 sind die mittleren quadratischen Verschiebungen (MQV) von Wasser (3.3(a)) gegen die Zeit aufgetragen. Die Steigungen lassen kaum statistische Schwankungen vermuten, für den aufgetragenen Bereich bis zu 20 ps sind sie sehr glatt.

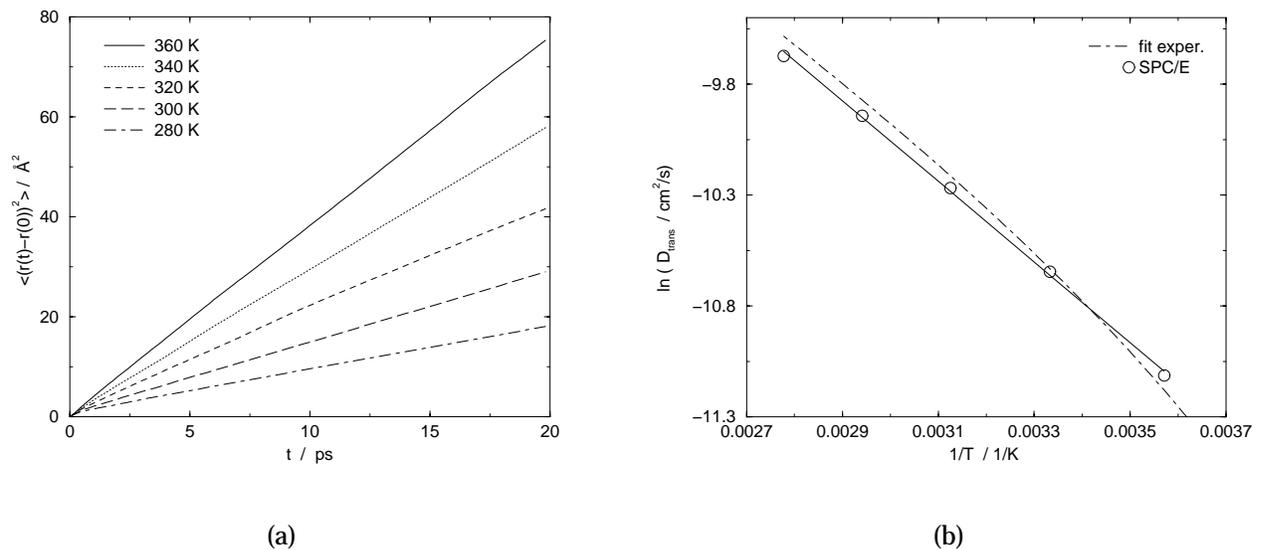


Abbildung 3.3: MQV von Wasser (a) und Arrheniusplot ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1815 \frac{\text{K}}{T} - 4.61$) (b)

Im Arrheniusplot (Abb. 3.3(b)), der Auftragung des natürlichen Logarithmus des Selbstdiffusionskoeffizienten D_{trans} gegen die reziproke Temperatur, liegen die Werte gut bei ihrer Ausgleichsgeraden. Die Selbstdiffusion zeigt also Arrheniusverhalten, die aus der Steigung der berechnete Aktivierungsenergie beträgt 15.1 kJ/mol.

Bei 298 K liegt der Simulationswert von $2.25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ sehr gut beim experimentellen Literaturwert [61] [84] von $2.3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Auch mit den in Abb. 3.3(b) als "fit. exper." bezeichneten, von Paschek und Geiger [85] gefitteten experimentellen Werten [86] zeigt sich eine gute Übereinstimmung, bei tiefen Temperaturen ist die Translationsdiffusion von SPC/E Wasser geringfügig zu langsam, ab etwa 295 K ist sie geringfügig zu schnell.

3.1.3 Struktur des SPC/E Wassers

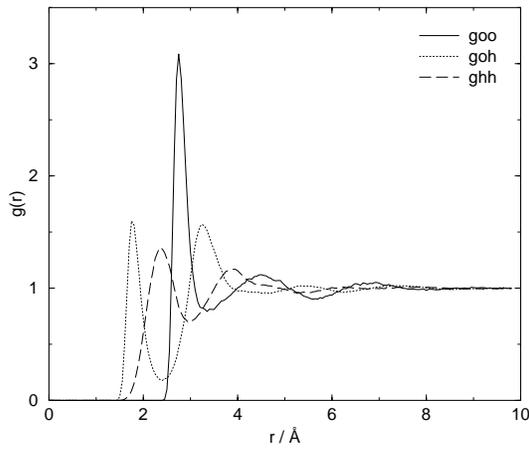
In Abbildung 3.4(a) sind die **Paarverteilungsfunktionen** (PDF) der Sauerstoffe (g_{oo}), der von Sauerstoff und Wasserstoff (g_{oh}) und der Wasserstoffe (g_{hh}) für 300 K dargestellt.

Das erste Maximum von g_{oo} (Abb. 3.4(b)) liegt bei 2.8 Å, seine Höhe nimmt mit der Temperatur von 3.3 auf 2.7 ab, eine Verbreiterung ist nur auf der äußeren Seite festzustellen, dadurch verschiebt sich auch das 1. Minimum bei 3.3 Å und einer Höhe von 0.73 geringfügig auf einen Abstand von 3.5 Å und eine Höhe von 0.9. Ein zweites Maximum bei 4.5 Å ist wesentlich schwächer ausgeprägt als das erste.

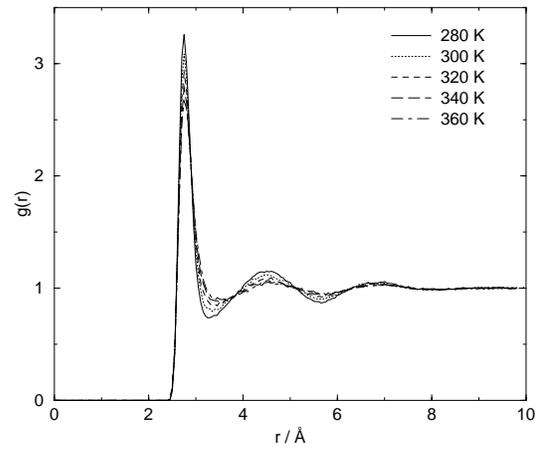
Die Lagen und Höhen der g_{oo} Maxima stimmen sowohl mit den Simulationsergebnissen von van der Spoel und Berendsen [83] als auch mit den experimentellen Werten von Soper [87] [88] überein.

g_{oh} besitzt zwei Maxima ähnlicher Höhe (Abb. 3.4(c)), eines bei 1.8 Å und eines bei 3.3 Å, g_{hh} besitzt auch zwei Maxima (Abb. 3.4(d)), eines bei 2.4 Å und eines bei 3.9 Å. Die Lagen erweisen sich als temperaturunabhängig, die Höhen als temperaturabhängig.

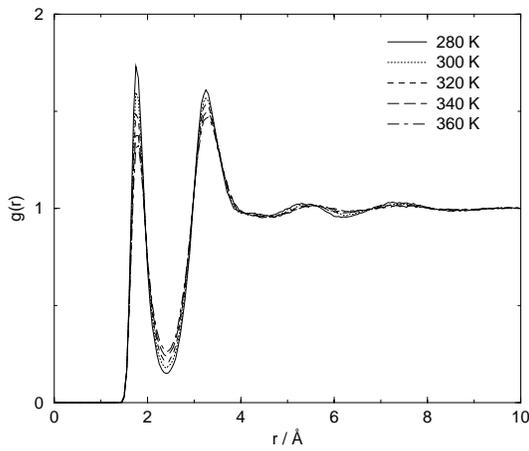
Aus diesen drei PDF kann die geometrische Anordnung zweier Wassermoleküle konstruiert werden (Abb. 3.4(f)). Das erste Maximum von g_{oo} legt den Abstand der Sauerstoffe zueinander fest. Das erste Maximum von g_{oh} liegt zwischen den beiden Sauerstoffen, 1 Å (also gerade die Bindungslänge des OH Vektors) vor dem g_{oo} Maximum. Das zweite g_{oh} Maximum liegt etwa 0.5 Å außerhalb des g_{oo} Maximums, ein Wasserstoff ist also direkt auf den anderen Sauerstoff ausgerichtet, der andere bedingt durch den Tetraederwinkel schräg von ihm weg. Die beiden g_{hh} Maxima geben die intermolekularen Wasserstoff - Wasserstoff Abstände an. Das erste Maximum liegt um 0.6 Å weiter außen als das erste g_{oh} Maximum, es gibt also den Abstand der Wasserstoffe des einen Wassermoleküls zu dem verbrückenden Wasserstoff des anderen Wassermoleküls an. Das zweite g_{hh} Maximum liegt um 0.6 Å weiter außen als das zweite g_{oh} Maximum, es gibt also den Abstand derselben Wasserstoffe des einen Wassermoleküls zu dem äußeren Wasserstoff des anderen Wassermoleküls an. Dadurch, daß jeweils nur ein Peak für die beiden Maxima existiert, müssen beide Wassermoleküle symmetrisch zueinander ausgerichtet sein.



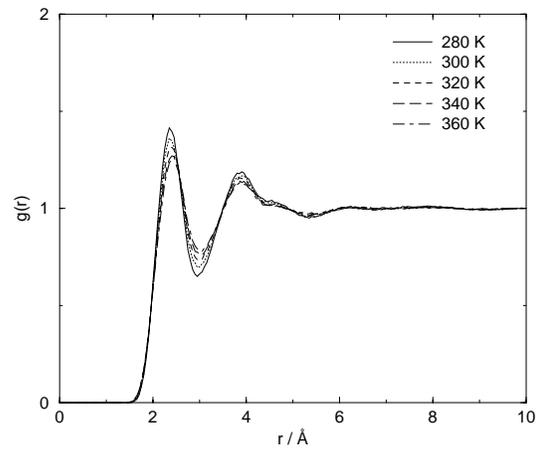
(a) Wasser - Wasser PDF bei 300 K



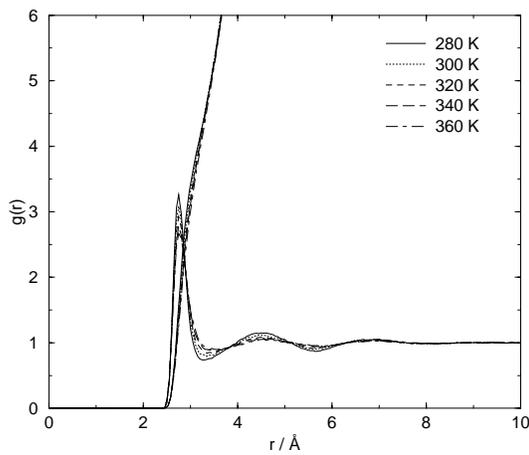
(b) Sauerstoff - Sauerstoff PDF goo



(c) Sauerstoff - Wasserstoff PDF goh



(d) Wasserstoff - Wasserstoff PDF ghh



(e) wie (b) mit NF

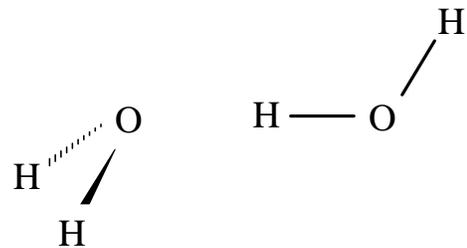
(f) Anordnung H₂O – H₂O

Abbildung 3.4: Wasser PDF

Die **Anzahl der Nachbarn** N_F bzw. n_{oo} eines Wassermoleküls ist zusammen mit g_{io} in Abbildung 3.4(e) wiedergegeben. Sie liegt bis zum Abstand von 3.5 Å bei einer Anzahl von 5.3 Nachbarmolekülen, in Übereinstimmung mit dem bei Haberlandt [89] angegebenen Wert. In Abb. 3.5 sind die **Winkelverteilungen** zwischen einem Referenzwassermolekül und den Wassermolekülen in dessen 1. Hydratationssphäre (bis zu 3.5 Å) dargestellt. Für den Dipolvektor ergeben sich Maxima bei 53 Grad ($\cos \alpha = 0.6$) und 143 Grad ($\cos \alpha = -0.8$), für den HH Vektor bei 37 Grad ($\cos \alpha = 0.8$), 90 Grad ($\cos \alpha = 0$) und 143 Grad ($\cos \alpha = -0.8$), für beide OH Vektoren bei 0 Grad ($\cos \alpha = 1$) und 109 Grad ($\cos \alpha = -0.33$). Sie bestätigen die in Abb. 3.4(f) dargestellte Orientierung zweier Wassermoleküle zueinander.

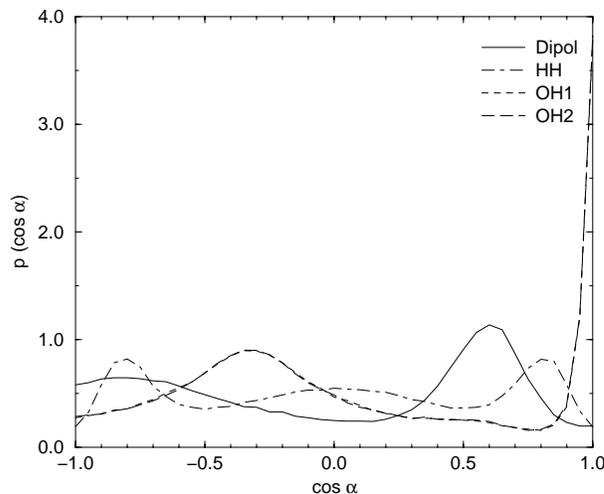


Abbildung 3.5: Winkelverteilungen Wasser - Wasser

3.1.4 Rotationsdynamik des Lösungsmittels

In Abbildung 3.6(a) sind die mit Hilfe der Legendre Polynome erster (P1) und zweiter Ordnung (P2) gewonnenen Umorientierungskorrelationsfunktionen (UKF) der Wasser - Dipol, OH und HH Vektoren bei 280 K dargestellt.

Die ermittelten Umorientierungszeiten von $\tau_1 \approx 4.2$ ps und $\tau_2 \approx 1.6$ ps stimmen bei 300 K mit den von van der Spoel [83] und den von Chandra [90] ermittelten Werten gut überein, gegenüber den experimentellen Werten für reales Wasser [91] von $\tau_1 = 4.76$ ps und $\tau_2 = 1.92$ ps sind die Umorientierungen geringfügig zu schnell.

Das Verhältnis von τ_1 zu τ_2 , das einen Indikator für die Art des Rotationsdiffusionsprozesses darstellt, liegt für den Dipolvektor zwischen 3.08 und 3.35, weist also auf eine Diffusion hin, die aus kleinen Winkelschritten besteht. Für den HH bzw. OH Vektor liegt das Verhältnis zwischen 2.28 und 2.41 bzw. 2.56 und 2.76, was eher auf eine sprungartige Diffusion über größere Winkelschritte schließen läßt.

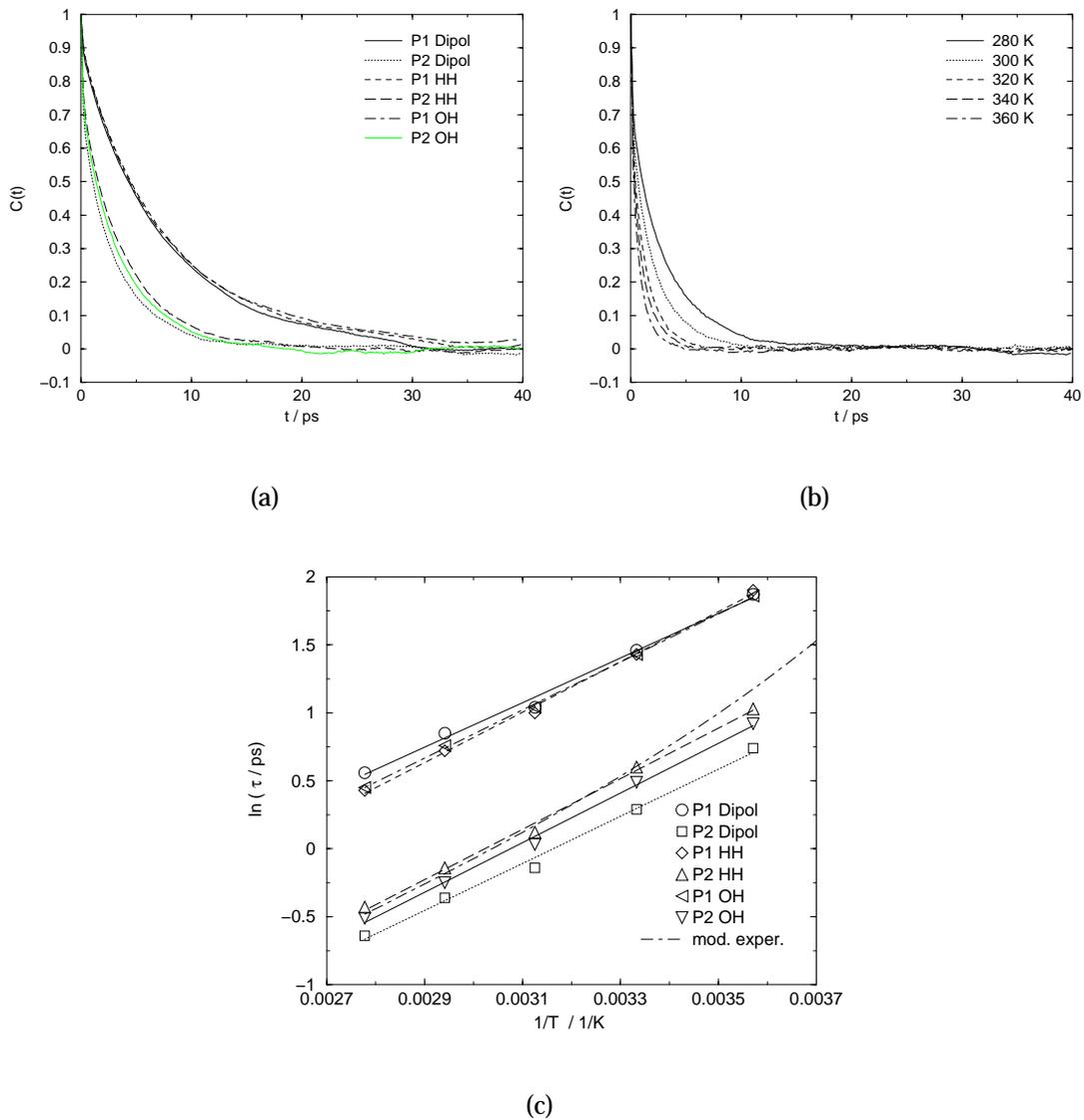


Abbildung 3.6: UKF der Wassermolekülvektoren bei 280 K (a), UKF P2 des Dipolvektors (b) und Arrheniusplot (c), $(\ln(\tau_2^{\text{H}_2\text{ODipol}}/\text{s}) = 1793.9 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 33.31)$

Die Temperaturabhängigkeit der Wasserumorientierung ist in Abb. 3.6(b) dargestellt. Sie zeigt wie auch alle anderen UKF Arrheniusverhalten (siehe Abb. 3.6(c)), ihre Aktivierungsenergie beträgt $14.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Gegenüber den mit "mod. exper." bezeichneten, von Paschek, Geiger [85] und Ludwig [92] modifizierten experimentellen Werten von Lüdemann [93] der Umorientierungszeiten τ_2 der OH Bindungen reorientiert sich das SPC/E Wasser geringfügig zu schnell. Es zeigt sich eine Divergenz zu geringen Temperaturen hin.

3.1.5 Hydrodynamische Radien

Die in Abb. 3.7 dargestellten hydrodynamischen Radien aus der Translationsdiffusion (D_{trans}) und aus der Rotationsdiffusion (τ_2^{Dipol}) erweisen sich mit den modifizierten Viskositäten beide als temperaturunabhängig, die aus der Rotation (im Diagramm als H₂O rot bezeichneten) gewonnenen Werte liegen etwas konsistenter beieinander. Ihre Größe von etwa 1.3 Å ist geringer als $\sigma/2$ und als die Hälfte des aus der PDF g_{oo} ermittelten Sauerstoff - Sauerstoff Abstandes zweier Wassermoleküle. Die Größe des hydrodynamischen Radius führt zu dem Schluß, daß ein Wassermolekül einzeln durch seine Umgebung diffundiert, wobei der reale Mechanismus natürlich wesentlich komplexer ist.

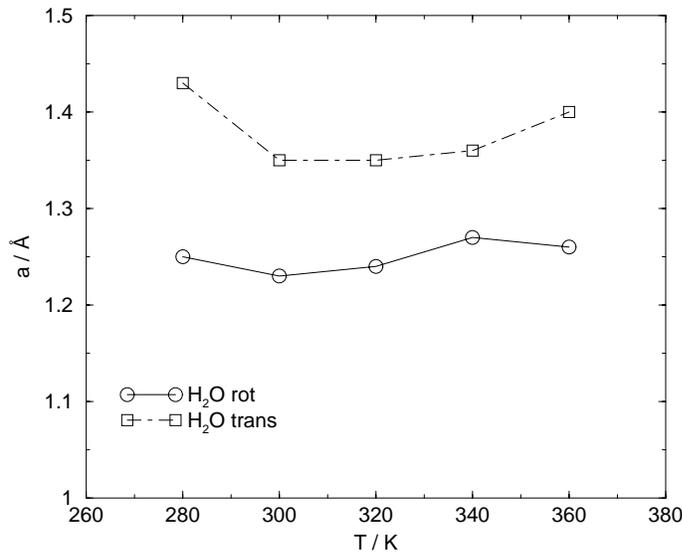


Abbildung 3.7: Hydrodynamische Radien

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Das SPC/E Wassermolekül ist in Bezug auf die Translations- und die Rotationsdynamik sehr gut geeignet, sein hydrodynamischer Radius beträgt etwa 1.3 Å.
- SPC/E Wasser zeigt eine deutliche Strukturierung, ein Wassermolekül ist in seiner ersten Hydrathülle von 5.3 Nachbarn umgeben.

Die abschließende Tabelle 3.1 faßt noch einmal die wichtigsten Simulationsergebnisse zusammen.

SPC/E	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
T in K	297.3 ± 8.2	299.0 ± 8.7	319.0 ± 9.1	339.0 ± 9.9	359.0 ± 10.2	–
p in MPa	0.45 ± 68	0.68 ± 70	0.25 ± 67	0.51 ± 71	0.49 ± 69	–
Box in Å	19.65 ± 0.06	19.71 ± 0.04	19.8 ± 0.05	19.87 ± 0.05	20.0 ± 0.05	–
E_{pot} in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-48.15 ± 0.3	-46.93 ± 0.2	-45.65 ± 0.3	-44.48 ± 0.3	-43.33 ± 0.3	–
$D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}$	1.46	2.38	3.47	4.81	6.3	15.1
H ₂ O Umorientierung						
Dipol τ_1	6.5	4.3	2.8	2.4	1.8	13.6
Dipol τ_2	2.1	1.3	0.9	0.7	0.5	14.5
τ_1/τ_2	3.08	3.21	3.25	3.35	3.35	–
HH τ_1	6.7	4.2	2.7	2.1	1.5	15.4
HH τ_2	2.8	1.8	1.1	0.9	0.7	15.4
τ_1/τ_2	2.4	2.28	2.41	2.38	2.35	–
OH τ_1	6.4	4.2	2.8	2.2	1.6	14.7
OH τ_2	2.5	1.6	1.0	0.8	0.6	15.2
τ_1/τ_2	2.56	2.56	2.74	2.76	2.63	–
goo 1. Max	2.75/3.25	2.75/3.08	2.75/2.92	2.75/2.78	2.75/2.66	–
goo 1. Min	3.27/0.73	3.35/0.78	3.39/0.84	3.46/0.88	3.5/0.90	–
$\frac{\text{goo}(1.\text{Max})}{\text{goo}(1.\text{Min})}$	4.45	3.95	3.48	3.16	2.95	–
goo 2. Max	4.49/1.15	4.5/1.12	4.55/1.08	4.56/1.06	4.57/1.05	–
noo bis 3.5Å	5.26	5.31	5.30	5.31	5.22	–
Hydrodynamischer Radius a in Å von H ₂ O aus ...						
D_{trans}	1.43	1.35	1.35	1.36	1.40	–
Dipol τ_2	1.25	1.23	1.24	1.27	1.26	–

Tabelle 3.1: Eigenschaften des SPC/E Modellwassers; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und τ in ps angegeben, die Angaben für g_{oo} sind r in Å / $g(r)$, n_{oo} ist die Anzahl der nächsten Nachbarn.

3.2 Kaliumkation (A) in Wasser

Anhand der Simulation eines Kaliumkations in Wasser [94] [95] [96] [97] wird im Folgenden die Auswertung der Simulationen von Ionen (den Gastmolekülen der Wirt - Gast Komplexe mit Calix) in Wasser ausführlich dargestellt.

Die Auswertungen der anderen Simulationen von Ionen in Wasser erfolgen im nächsten Kapitel im direkten Vergleich zueinander.

Anhand dieses Systems wird die Reproduzierbarkeit der Simulationsergebnisse überprüft. Das Simulationssystem besteht aus einem Kaliumkation (Ladung = +1.0, Masse = 39.098 g/mol) mit den Lennard-Jones Parametern von Åqvist [94] ($\sigma = 4.93 \text{ \AA}$, $\epsilon = 0.165 \text{ K}$) in einem Kubus von etwa 20 Å Kantenlänge, der mit 251 SPC/E Wassermolekülen gefüllt ist (siehe Abbildung 3.8).

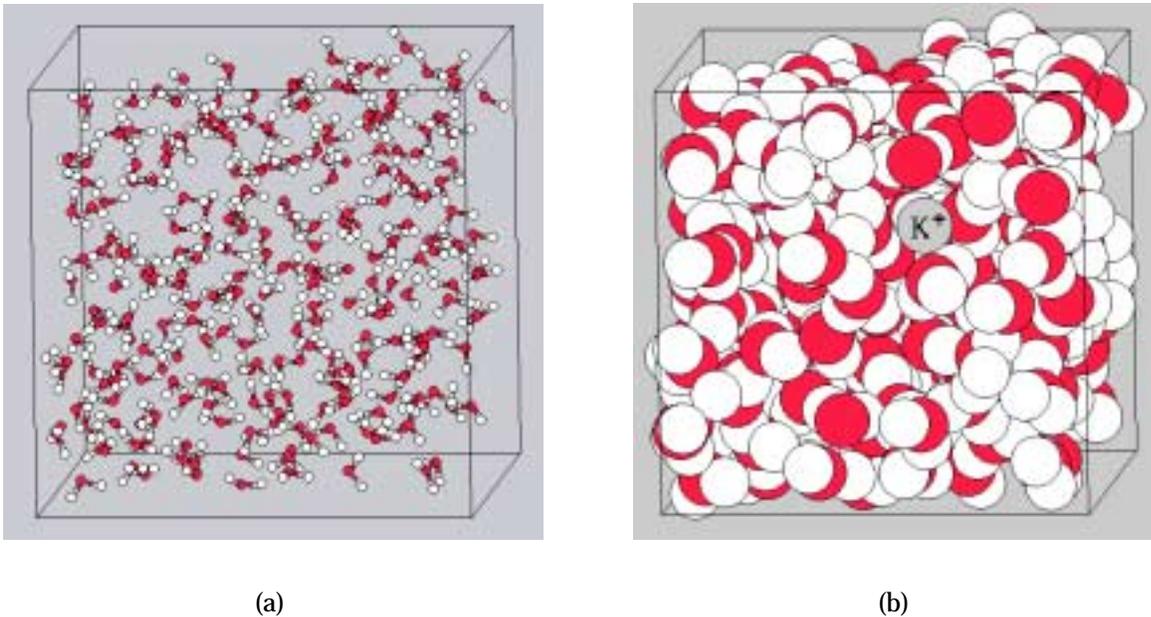


Abbildung 3.8: Simulationenbox als ball-and-stick (a) und als Kalottenmodell (b)

Durch kurzzeitige Simulation bei verschiedenen Temperaturen und Abspeichern der Endkonfigurationen, Nullsetzen der jeweiligen Geschwindigkeiten und Kräfte in der *moscito structure* Datei werden unterschiedliche Startkonformationen für die folgenden Simulationen erhalten.

Je 5 Simulationen bei konstantem Druck bei jeweils 280 K, 300 K, 320 K, 340 K, und 360 K (also insgesamt 25 Simulationen) werden durchgeführt. Zunächst wird das System durch eine erste, "harte" Equilibrierung über 4 ps auf die jeweilige Simulationstemperatur gebracht; anschließend folgt eine Equilibrierung über 40 ps. Nun wird die eigentliche Simulation über 400 ps gestartet, sie besteht aus 200000 Simulationszeitschritten zu je 2 fs. Alle 0.2 ps

werden die Daten abgespeichert, die Trajektorie besteht also aus 2000 Datensätzen.

3.2.1 Allgemeine Systemgrößen

Die erzielte Simulationstemperatur liegt jeweils weniger als 1 K unter der Solltemperatur, ihre Standardabweichung σ_{n-1} beträgt 8 bis 10 K (siehe auch Tabelle A.1). Der Mittelwert des Drucks liegt sehr gut bei den gewünschten 0 MPa, die Standardabweichung beträgt etwa 70 MPa. Die Boxlänge nimmt mit der Temperatur von 19.5 auf 19.9 Å zu. Die Standardabweichung von etwa 0.05 Å ist sehr gering.

3.2.2 Translationsdynamik

Da für die Berechnung der Translationsselfdiffusionskoeffizienten von K^+ nur ein Teilchen zur Auswertung zur Verfügung steht, sind von vornherein größere statistische Schwankungen zu erwarten.

In Diagramm 3.9 sind die mittleren quadratischen Verschiebungen (MQV) von K^+ (3.9(a)) und von Wasser (3.9(b)) für einen Temperatursatz gegen die Zeit aufgetragen. Die leichten Krümmungen der Kurven beim K^+ lassen schon statistische Schwankungen vermuten, für den aufgetragenen Bereich bis zu 20 ps sind sie aber erfreulich glatt. Für Wasser sind aufgrund der größeren Anzahl von 251 Wassermolekülen die Linien aber auch über wesentlich größere Zeiten sehr glatt.

Im Arrheniusplot (3.9(c)) sind die Mittelwerte jeweils aller 5 Simulationen mitsamt ihren Standardabweichungen wiedergegeben. Die Mittelwerte liegen gut bei ihren Ausgleichsgeraden, ihre Standardabweichungen liegen für K^+ zwischen 0.1 und $0.55 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, diese stehen in ihrer Größe aber in keinem Zusammenhang zur Temperatur. Bei 298 K liegt der Simulationswert von $1.72 \pm 0.25 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ für K^+ erfreulich genau beim experimentellen Literaturwert [61] für 298 K von $1.97 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und beim Simulationswert anderer Autoren [97] von $1.83 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ in SPC/E Wasser. Die Selfdiffusion zeigt Arrheniusverhalten, die aus der Steigung der Ausgleichsgerade berechnete Aktivierungsenergie liegt bei 13.1 kJ/mol.

Für Wasser liegen die Mittelwerte noch näher an ihrer Ausgleichsgeraden, die Standardabweichungen variieren von 0.04 bis $0.42 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, und damit überraschenderweise in derselben Größenordnung wie die des K^+ . Bei 300 K liegt der Simulationswert von $2.33 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ sehr gut beim experimentellen Literaturwert reinen Wassers [61] für 298 K von $2.3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Die Aktivierungsenergie liegt bei 15.1 kJ/mol. Das Bulkwasser um K^+ verhält sich also genauso wie reines Wasser, zum Vergleich ist auch noch die mit mod. exper. bezeichnete Kurve der Werte von Paschek, Geiger und Lüdemann [85] angegeben.

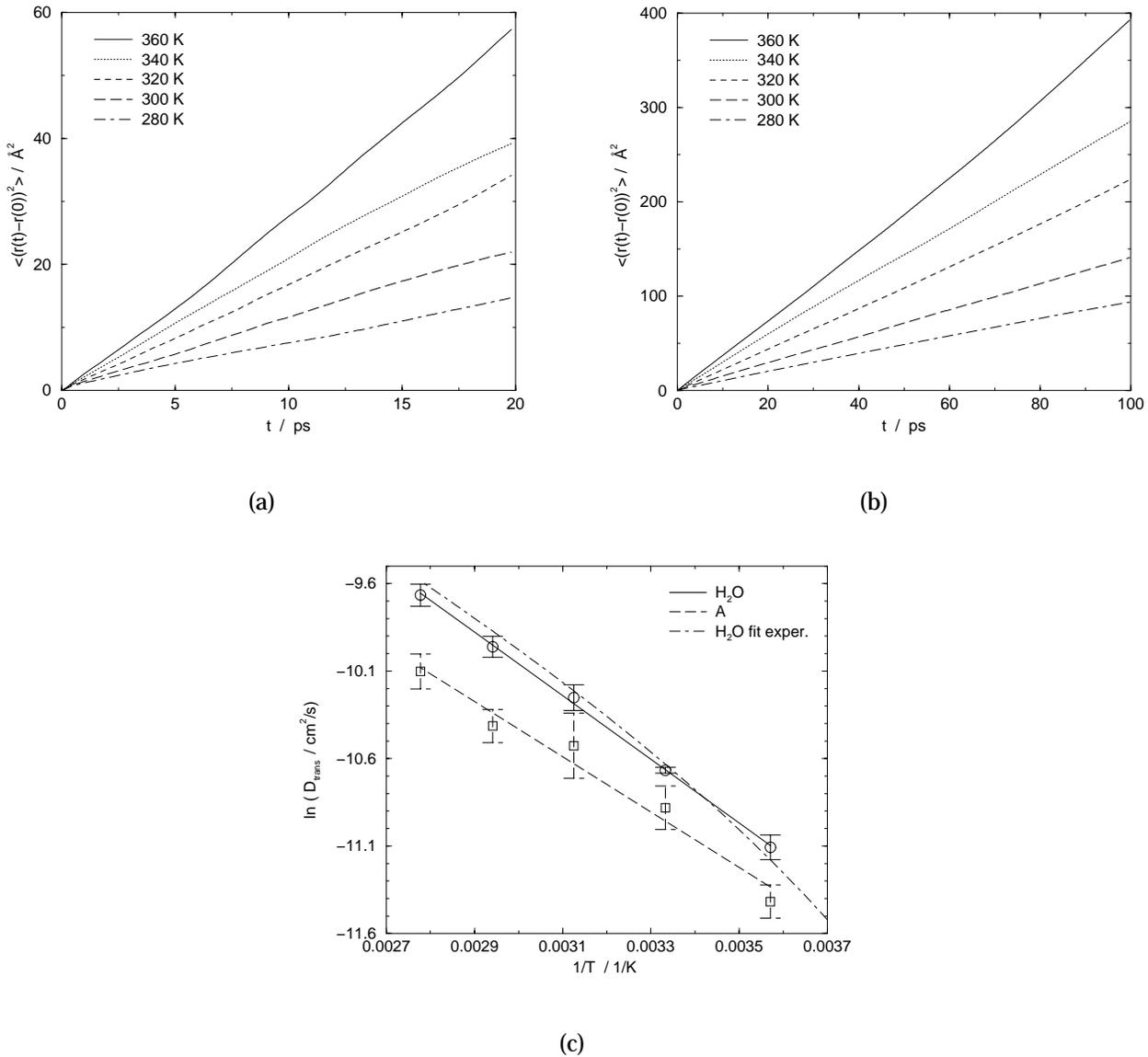


Abbildung 3.9: MQV von K^+ (a), von Wasser (b) und Arrheniusplot $\ln(D_{\text{trans}}^{H_2O} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1816.274 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 4.61$ und $\ln(D_{\text{trans}}^A / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1579.4 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 5.69$ (c)

3.2.3 Struktur der Hydrathülle

In Abbildung 3.10 sind die **Paarverteilungsfunktionen** (PDF) zwischen K^+ und dem Wassersauerstoff (g_{io}) und zwischen K^+ und dem Wasserwasserstoff (g_{ih}), sowie die Anzahl der nächsten Wassernachbarn (n_{io}) um K^+ für alle 5 Temperaturen dargestellt. Die hier nicht dargestellten PDF aus den anderen 4 Simulationsreihen verlaufen genauso. Sie stimmen mit den PDF anderer Simulationen [97] in SPC/E Wasser überein.

Bei allen Simulationen ist das erste Maximum von g_{io} sehr scharf ausgeprägt und liegt bei 2.8 Å. Bedingt durch die Coulomb Wechselwirkung kommen sich das Kaliumkation und

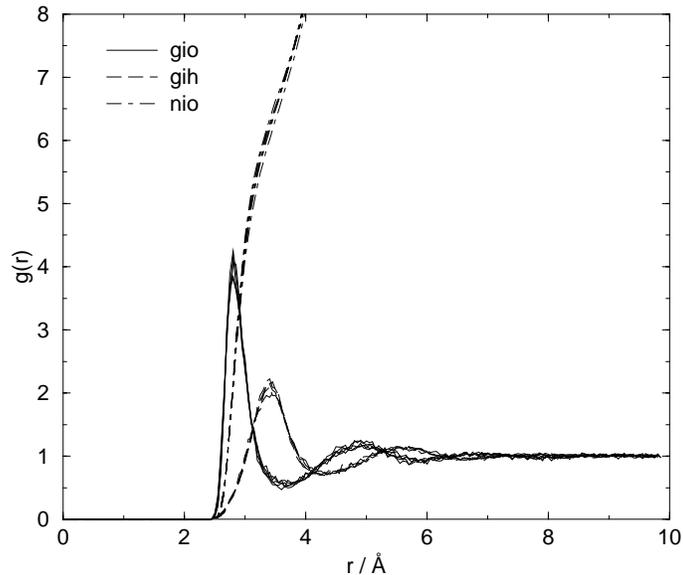


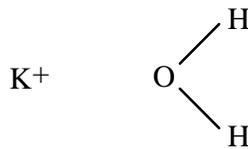
Abbildung 3.10: PDF und NF n_{io} um K^+ für alle 5 Temperaturen

der Wassersauerstoff also wesentlich näher als die Hälfte der Summe beider Van der Waals Durchmesser von $(3.16 \text{ \AA} + 4.93 \text{ \AA}) / 2 \approx 4.0 \text{ \AA}$. Eine temperaturabhängige Verbreiterung des Peaks ist nicht feststellbar, wohl aber nimmt die Höhe des 1. Maximums mit steigender Temperatur von 4.25 auf 3.80 ab. Die genaue Bestimmung der Lage des 1. Minimums gestaltet sich etwas schwierig, wird jedoch durch einen Abstand von 3.65 \AA gut wiedergegeben. Die Höhe des Minimums nimmt mit steigender Temperatur nur gering zu. Ein zweites Maximum bei 4.8 \AA ist mit einer Höhe von 1.3 nur noch schwach ausgeprägt, ein zweites Minimum bei etwa 5.8 \AA geht schon in die gleichförmige Verteilung bei größeren Abständen über.

Das erste Maximum von g_{ih} ist auch scharf ausgeprägt und liegt bei 3.4 \AA , eine temperaturabhängige Verbreiterung ist auch hier nicht feststellbar, die Höhe des Maximums nimmt mit steigender Temperatur geringfügig ab. Das zweite Maximum bei etwa 5.6 \AA geht auch in die gleichförmige Verteilung bei größeren Abständen über.

Durch diese beiden PDF kann die Koordination des Kaliumkations mit einem Wassermolekül geometrisch konstruiert werden. Das erste Maximum von g_{io} legt den Abstand von K^+ zum Wassersauerstoff fest. Dadurch, daß trotz des Vorhandenseins zweier Wasserwasserstoffe nur ein Maximum bei g_{ih} in der Nähe des g_{io} Maximums auftritt, muß das Wassermolekül symmetrisch zum K^+ ausgerichtet sein. Es liegt 0.6 \AA weiter außen als der Sauerstoff, die Wasserstoffe sind also vom K^+ weggerichtet (s. Abb. 3.11).

Eine zweite Zone kann ähnlich konstruiert werden, sie ist aber viel schwächer ausgeprägt und die wesentlich breiteren Peaks lassen keine zuverlässige Aussage über die geometrische Anordnung mehr zu.

Abbildung 3.11: Anordnung $K^+ - H_2O$

Die **Anzahl nächster Wassernachbarn** des Kaliumkations n_{i0} bis zum ersten Minimum von g_{i0} beträgt etwa 7 Moleküle, in Übereinstimmung mit den bei Haberlandt [89] und Lynden-Bell [97] dargestellten Werten. Sie nimmt mit steigender Temperatur nur geringfügig auf 6.85 Nachbarn ab.

Dadurch, daß die Peaks von g_{i0} und speziell von g_{ih} eine gewisse Breite aufweisen, läßt sich anhand der PDF allein noch nicht entscheiden, ob die geometrische Anordnung so vorliegt, daß alle Atome genau in einer Ebene liegen.

Erst aus den **Winkelverteilungen** zwischen dem $O - K^+$ Verbindungsvektor und den verschiedenen Wasservektoren erhält man ein detaillierteres Bild. Für den Dipolvektor liegt ein Maximum bei 180 Grad ($\cos \alpha = -1.0$), für den HH Vektor bei 90 Grad ($\cos \alpha \approx 0$) und für beide OH Vektoren bei 117 Grad ($\cos \alpha = -0.45$) vor (siehe Abb. 3.12(a)).

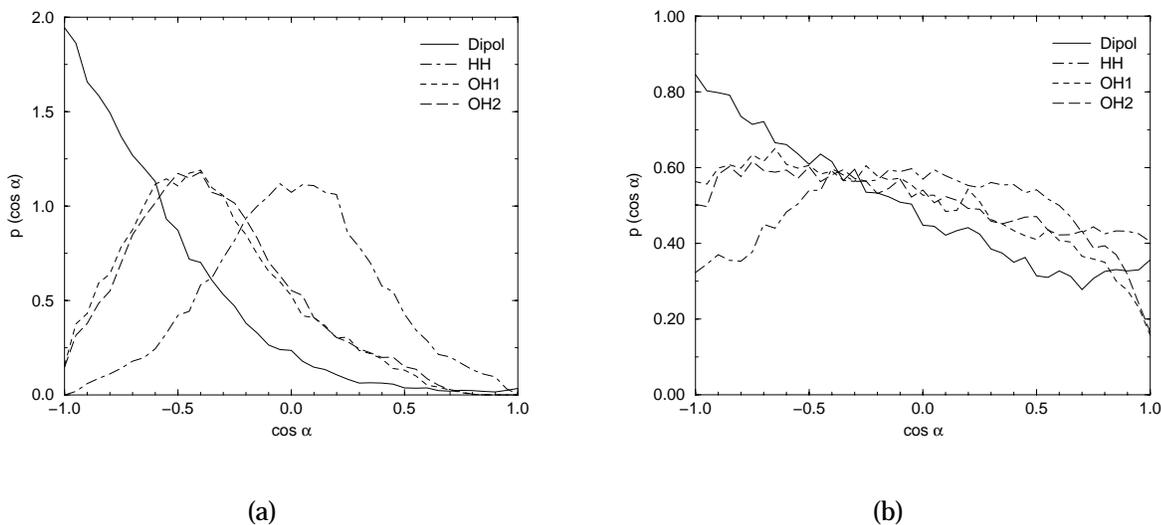


Abbildung 3.12: Wahrscheinlichkeitsverteilung der Winkel zwischen K^+ und den Wasservektoren für die 1. (a) und die 2. (b) Hydrathülle

Der Dipolvektor zeigt also vom K^+ weg, der HH Vektor ist senkrecht dazu und das Kation liegt etwas außerhalb der von beiden OH Vektoren aufgespannten Ebene. Der OH Winkel von 117 Grad liegt genau auf der Hälfte zwischen einem Winkel von 125 Grad, der cha-

rakteristisch für eine planare Anordnung ist (s. Abb. 3.13(a)) und der starken kationischen Hydratation entspreche [69] und einem Tetraederwinkel von 109.47 Grad, bei dem ein freies Elektronenpaar des Wassers auf das Kation zeigt (s. Abb. 3.13(b)). Die Maxima der Winkelverteilungen sind jedoch sehr breit, zeigen sie doch auch die zeitliche Mittelung über alle Orientierungen, die auch während der Austauschprozesse in der Hydrathülle eingenommen werden. Die aus den PDF gewonnene und in Abb. 3.11 dargestellte Anordnung kann also dahingehend ergänzt werden, daß das K^+ nicht nur in der aus den OH Vektoren aufgespannten Ebene liegt, sondern auch um etwa ± 15 Grad aus dieser Ebene herausragen kann.

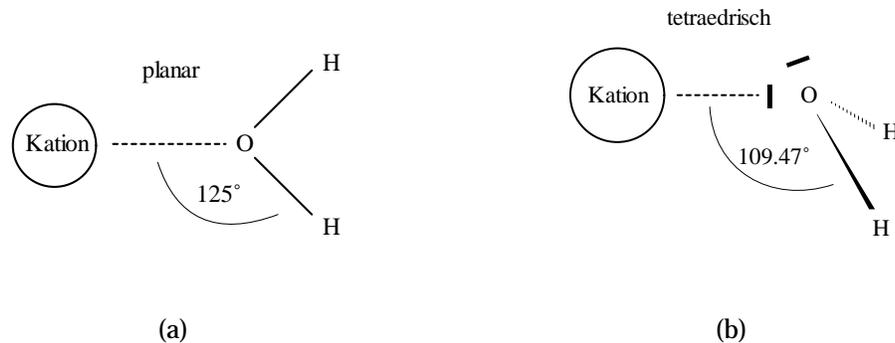
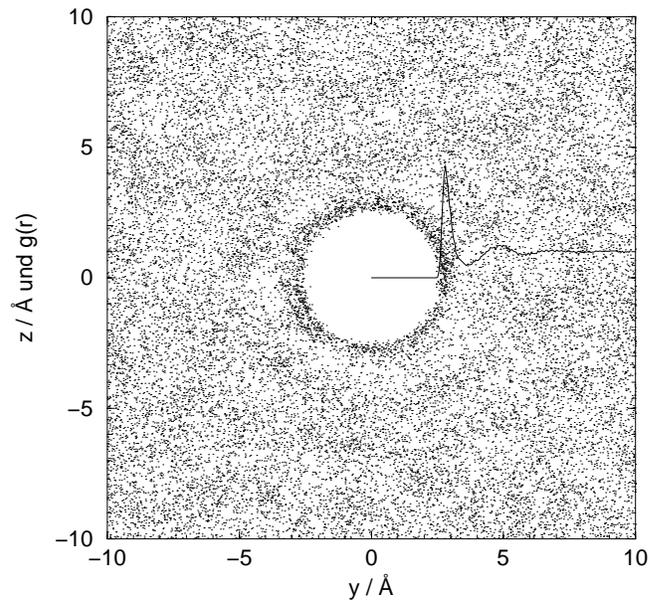
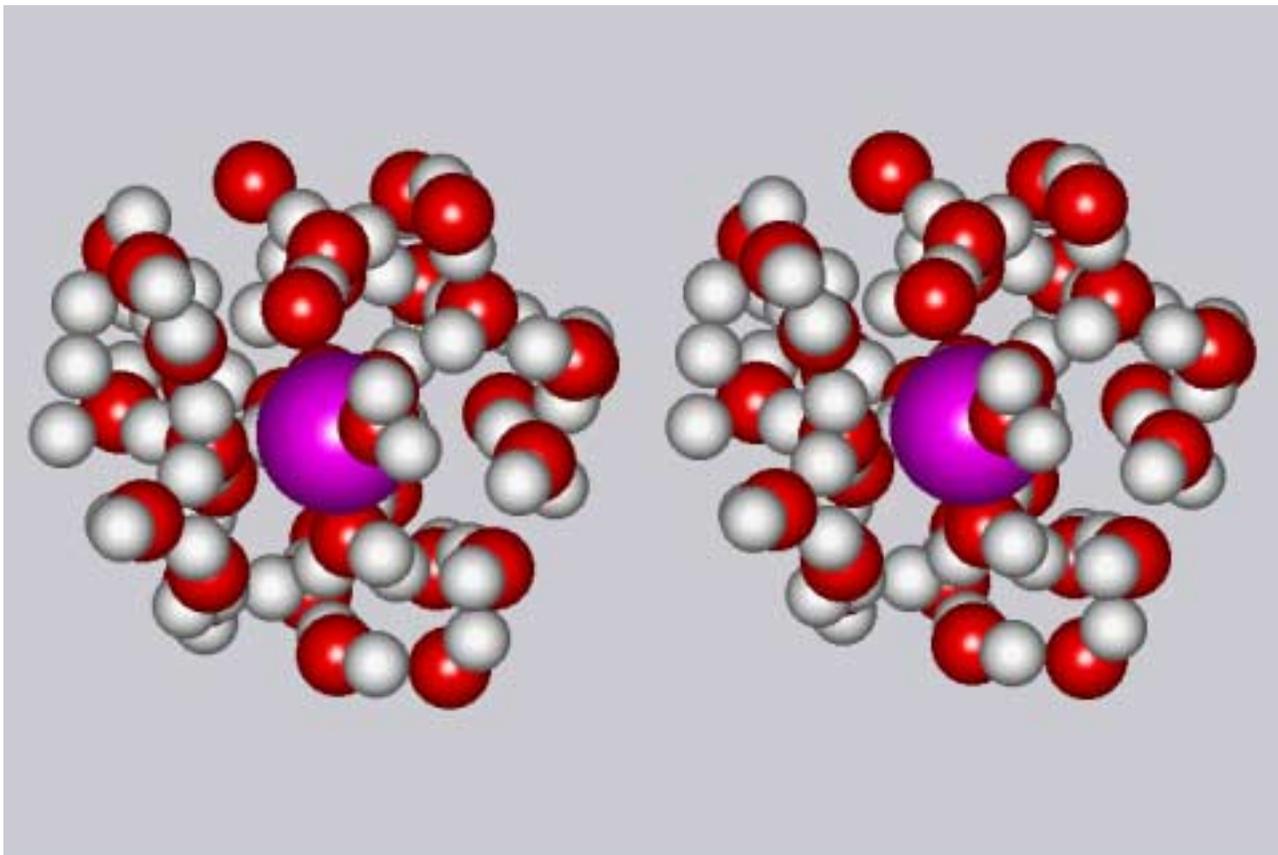


Abbildung 3.13: Anordnungsmöglichkeiten eines Wassermoleküls um ein Kaliumkation

Die Winkelverteilung der Wassermoleküle der 2. Hydrathülle um das Kaliumkation (Abb. 3.12(b)) zeigt nur noch grob einen ähnlichen Verlauf wie die der 1. Hydrathülle. Der Dipolvektor zeigt wiederum ein Maximum bei 180 Grad, der HH Vektor eines bei etwa 0 Grad, während die OH Vektoren ein Plateau zwischen etwa 90 und 180 Grad zeigen. Alle Maxima sind jedoch im Vergleich zur denen der 1. Hydrathülle sehr schwach ausgeprägt. Die 2. Hydrathülle ist also wesentlich schwächer durch das Kaliumkation strukturiert.

Der **Scatterplot** der Wassersauerstoffe um das Kaliumkation (welches genau bei $y = 0$ und $z = 0$ liegt, aber selbst nicht dargestellt ist) in Abbildung 3.14 zeigt wie g_{io} ein deutliches Maximum bei 2.8 Å. Um diese 1. Koordinationssphäre liegt eine Zone wesentlich geringerer Dichte bis etwa 3.5 Å, die dann allmählich in die Dichte des Bulk - Wassers übergeht.

Abbildung 3.15 zeigt ein **Stereobild** der nächsten Wassermoleküle um das Kaliumkation. Diese aus der Simulation entnommene Momentaufnahme zeigt deutlich, daß die meisten Wassermoleküle mit ihren Sauerstoffen zum Kation hin orientiert sind.

Abbildung 3.14: Scatterplot in yz - Ebene um K⁺ und PDFAbbildung 3.15: Momentaufnahme nächster Wassermoleküle um K⁺

In Abbildung 3.16(a) sind für das **Bulkwasser** die PDF zwischen Wassersauerstoff und Wassersauerstoff (g_{oo}), zwischen Wassersauerstoff und Wasserwasserstoff (g_{oh}) und zwischen Wasserwasserstoff und Wasserwasserstoff (g_{hh}) für alle 5 Temperaturen dargestellt. Die hier nicht dargestellten PDF aus den anderen Simulationsreihen verlaufen genauso. Die Lagen der Maxima und Minima sind dieselben wie bei der Simulation reinen SPC/E Wassers.

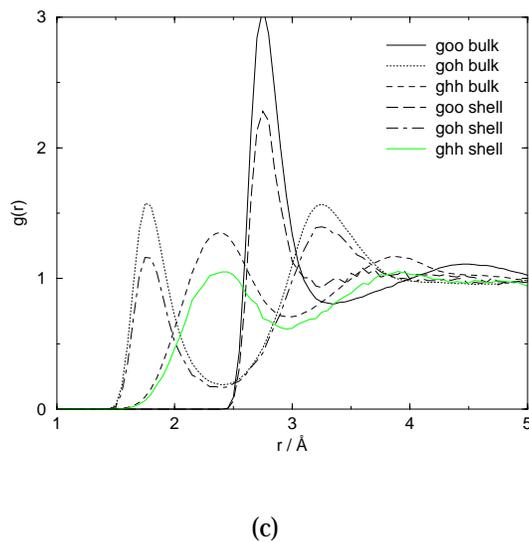
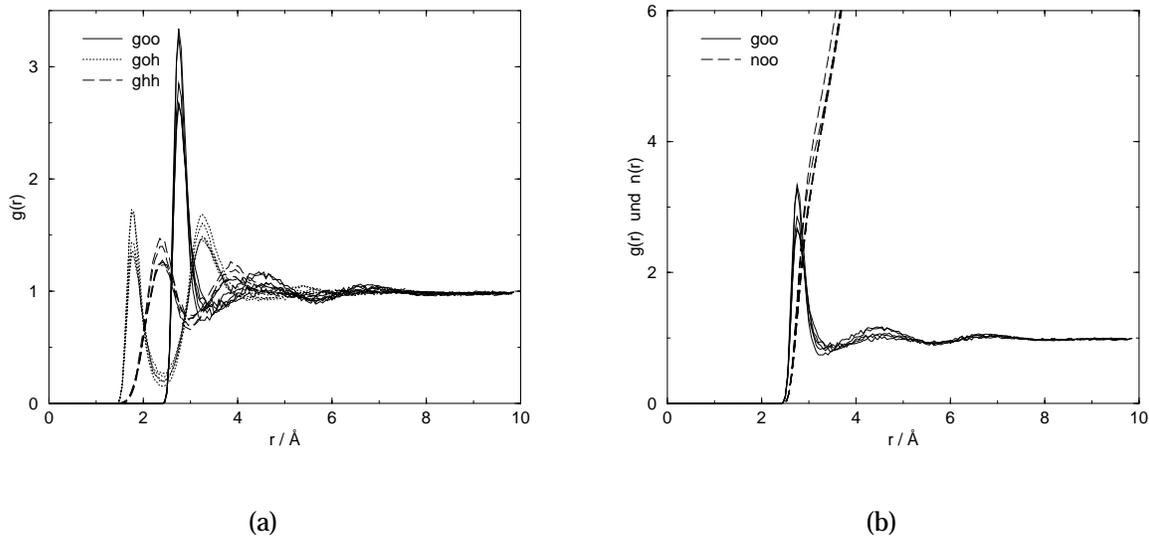


Abbildung 3.16: PDF Wasser - Wasser (a) und NF (b) für jeweils alle 5 Temperaturen, Vergleich Bulk und Shell - Wasser PDF bei 300 K (c)

In Abb. 3.16(c) sind die 3 PDF für 300 K sowohl für das Bulkwasser als auch für das **Hydrathüllenwasser** (Shellwasser) innerhalb eines Abstandes von 3.65 Å um das Kaliumkation dargestellt. Sie sind für das Shellwasser durchweg weniger stark ausgeprägt. In der Tabelle 3.2 ist der Shell/Bulk - Verstärkungsfaktor [68] berechnet, er liegt durchgehend un-

ter 1, das Kaliumkation wirkt also strukturbrechend.

	Shell			Bulk			Verhältnis $\frac{\text{Shell}}{\text{Bulk}}$
	1. Max	1. Min	$\frac{g(1.\text{Max})}{g(1.\text{Min})}$	1. Max	1. Min	$\frac{g(1.\text{Max})}{g(1.\text{Min})}$	
goo	2.76/2.28	3.24/0.93	2.45	2.75/3.05	3.35/0.79	3.86	0.63
goh	1.77/1.14	2.40/0.15	7.6	1.75/1.56	2.4/0.18	8.66	0.88
ghh	2.41/1.04	2.96/0.60	1.73	2.38/1.34	2.97/0.70	1.91	0.91

Tabelle 3.2: Verhältnisse der Höhen der 1. Maxima zu den 1. Minima der Wasser - Wasser PDF und der Shell / Bulk Verstärkungsfaktor; die Angaben für gxy sind r in $\text{Å} / g(r)$.

Die **Anzahl der Nachbarn** n_{oo} eines Wassermoleküls ist zusammen mit g_{oo} in Abbildung 3.16(b) wiedergegeben. Sie sinkt bis zum Abstand von 3.5 Å mit der Temperatur von 5.36 auf 5.14 Nachbarmoleküle, liegt also genau im selben Bereich wie bei der Simulation reinen SPC/E Wassers, obwohl sich auch ein K^+ in der Simulationsbox befindet.

3.2.4 Rotationsdynamik des Lösungsmittels

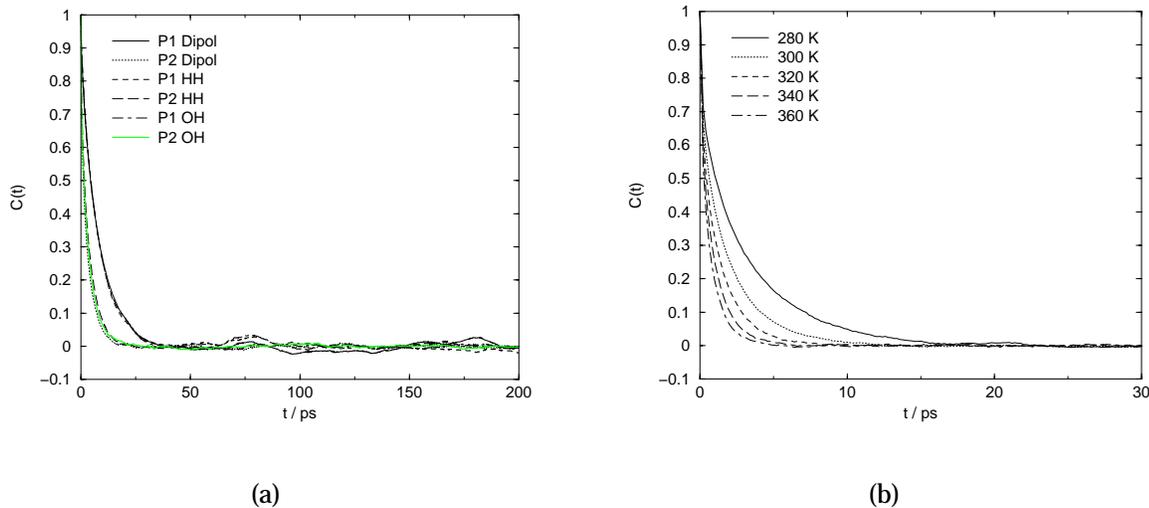


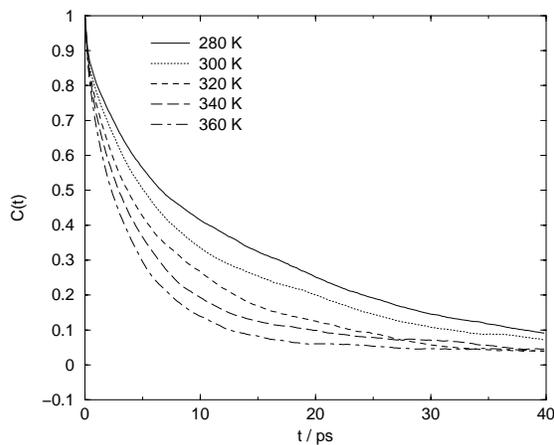
Abbildung 3.17: UKF der Wassermolekülvektoren bei 280 K (a) und UKF P2 des Dipolvektors (b)

Aus den in Abb. 3.17 dargestellten UKF des Bulkwassers ergeben sich Umorientierungszeiten von $\tau_1 \approx 4.4 \text{ ps}$ und $\tau_2 \approx 1.7 \text{ ps}$, die Aktivierungsenergien liegen zwischen 13 und

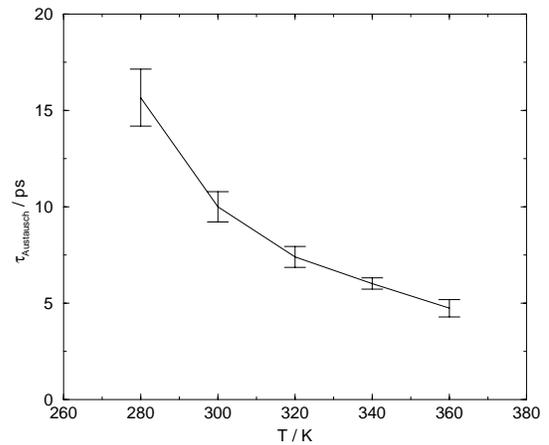
$16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, das Rotationsverhalten stimmt also mit dem der Simulation reinen SPC/E Wassers überein.

3.2.5 Austauschverhalten der Hydrathülle

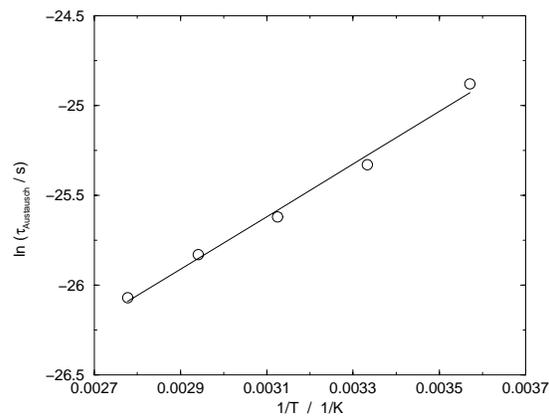
In Abb. 3.18(a) sind die Korrelationsfunktionen für den Wasseraustausch der 1. Hydrathülle (bis 3.65 \AA) um K^+ für alle 5 Temperaturen dargestellt. Der aufgetragene Zeitraum bis zu 40 ps ist nur der Deutlichkeit halber gewählt, ab ca. 100 ps sind alle Korrelationsfunktionen auf null abgefallen.



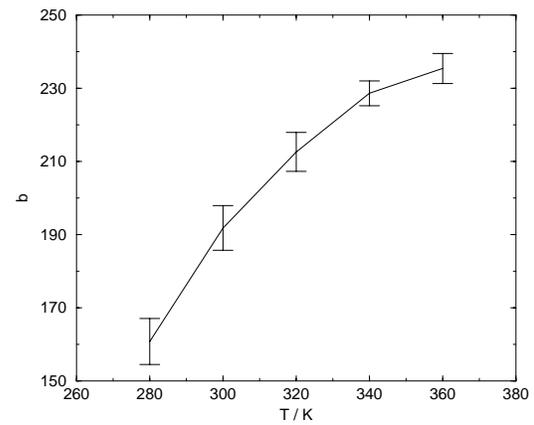
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 3.18: Wasseraustausch der 1. Hydrathülle (a), Wasseraustauschzeiten (b), Arrheniusplot (c) und Anzahl beteiligter Wassermoleküle (d)

Die daraus resultierenden Austauschzeiten $\tau_{\text{Austausch}}$ sind mitsamt ihren Fehlerbalken in

Abb. 3.18(b) dargestellt, für 300 K beträgt sie etwa 10 ps, wiederum in Übereinstimmung mit anderen Simulationen [97]. Die aus dem Arrheniusplot 3.18(c) gewonnene Aktivierungsenergie beträgt $12.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Interessant ist auch die Anzahl von Wassermolekülen, die über die gesamte Simulationszeit von 400 ps jemals an der 1. Hydrathülle beteiligt sind. Sie nimmt von etwa 160 Wassermolekülen bei 280 K auf 235 bei 360 K zu und nähert sich asymptotisch dem Maximalwert der in der Simulationsbox vorhandenen Anzahl von Wassermolekülen von 251 (s. Abb. 3.18(d)). Die Mobilität aller Moleküle in der Simulationsbox ist also nicht nur auf ihre jeweilige nähere Umgebung beschränkt, vielmehr diffundieren sie durch große Teile der Box und tauschen auch häufig mit den etwa 7 Wassermolekülen der 1. Hydrathülle um K^+ aus.

3.2.6 Hydrodynamische Radien

Die aus der Translation ($\text{H}_2\text{O trans}$) und Rotation ($\text{H}_2\text{O rot}$) des Bulkwassers ermittelten und in Abb. 3.19 dargestellten hydrodynamischen Radien entsprechen denen der Simulation reinen SPC/E Wassers. Die Fehlerbalken der aus D_{trans} ermittelten Radien sind deutlich größer als die der aus τ_2^{Dipol} ermittelten Radien. Letztere haben einen Wert von etwa 1.28 \AA .

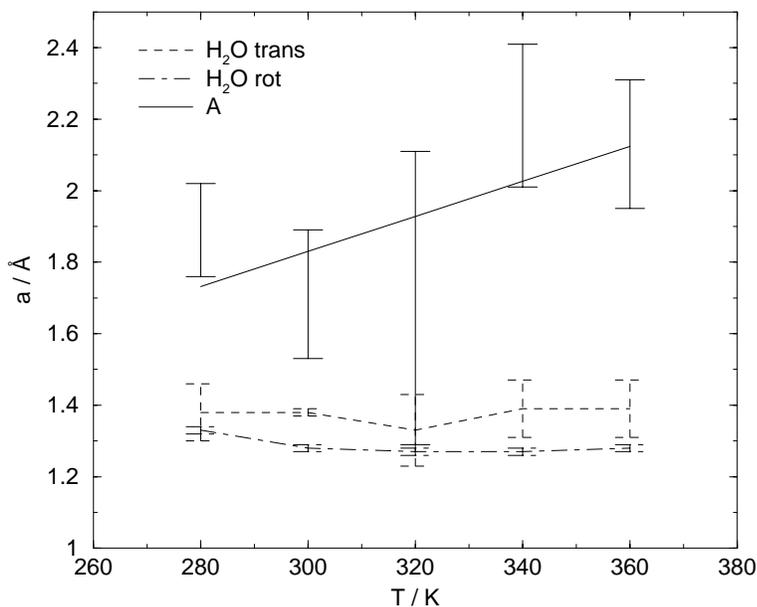


Abbildung 3.19: Hydrodynamische Radien

Die aus der Translation des K^+ ermittelten hydrodynamischen Radien zeigen eine Zunahme mit der Temperatur, die Fehlerbalken sind durch die Mittelung über nur ein Teilchen sehr viel größer als die der Wassermoleküle. Der Mittelwert liegt bei etwa 1.9 \AA . Das aus der PDF g_{io} bestimmte 1. Maximum liegt bei 2.8 \AA , teilt man diesen Abstand im Verhältnis der verwendeten Van der Waals Durchmesser auf, so ergibt sich für K^+ (A) ein Radius

von $\frac{4.93}{4.93+3.16} \cdot 2.8\text{\AA} \approx 1.7\text{\AA}$. Der ermittelte hydrodynamische Radius ist also etwas größer, aber erst wenn a etwa 3\AA groß würde, wäre eine bei der Diffusion vorhandene feste Hydrathülle anzunehmen. Das Kaliumkation diffundiert somit ohne Hydrathülle durch das Wasser.

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Der Åquist-Parametersatz für K^+ ist in Bezug auf die Dynamik gut geeignet.
- In Hinsicht auf die Reproduzierbarkeit der Simulationsergebnisse kann festgestellt werden, daß selbst bei ausreichend zur Verfügung stehender Anzahl von Teilchen zur Mittelung eines bestimmten Systemwertes bei Simulationen mit unterschiedlichen Startkonfigurationen dieser Systemwert durchaus einer gewissen Schwankungsbreite unterliegt.
- Die grundsätzliche Form der g_{io} und g_{ih} Paarverteilungen variieren weder mit der Temperatur noch mit verschiedenen Startkonfigurationen.
- Die Anzahl der Wassermoleküle um das Kaliumkation in der ersten Koordinationssphäre beträgt 7 bis zu einem Abstand von 3.65\AA , während der hydrodynamische Radius etwa 2\AA beträgt.
- K^+ ist ionisch solvatisiert, die Wassermoleküle sind mit einem oder beiden freien Elektronenpaaren zu ihm hin gerichtet, K^+ wirkt strukturbrechend.
- K^+ besitzt eine kugelförmige Koordinationssphäre von ca. 7\AA Durchmesser.
- Eine 2. Koordinationssphäre um K^+ ist nur noch sehr schwach ausgeprägt.

3.3 Gastmoleküle in Wasser

Die 6 verschiedenen Gastmoleküle Kaliumkation (A), Ammonium (B), Tetramethylammonium (C), Anilinium (D), Trimethylbenzylammonium (E) und 1-Adamantanylammonium (F) sind in Abb. 3.20 dargestellt. Abb. 3.21 und 3.22 enthalten auch die mit Gaussian/RESP berechneten Partialladungen:

Die Wasserstoffe einer Ammoniumgruppe (bei B, D und F) besitzen Partialladungen von $q = +0.45e$, während die Wasserstoffe einer CH_3 -Gruppe (bei C und E) Partialladungen von $q = +0.22e$ aufweisen. Die Stickstoffe von B und F sind stark negativ geladen, während sich bei D und E die Ladungen über den benachbarten Benzolring verteilen, wodurch die Stickstoffe ungeladen bleiben. Die Benzolringwasserstoffe von D und E sind mit etwa $q = +0.19e$ partialgeladen, während der Adamantankäfig von F nahezu ungeladen ist.

Die Wechselwirkungsparameter der Gastmoleküle stammen aus dem Kraftfeld Amber [35], im Anhang D sind die Parameter eines Beispielsystems angegeben.

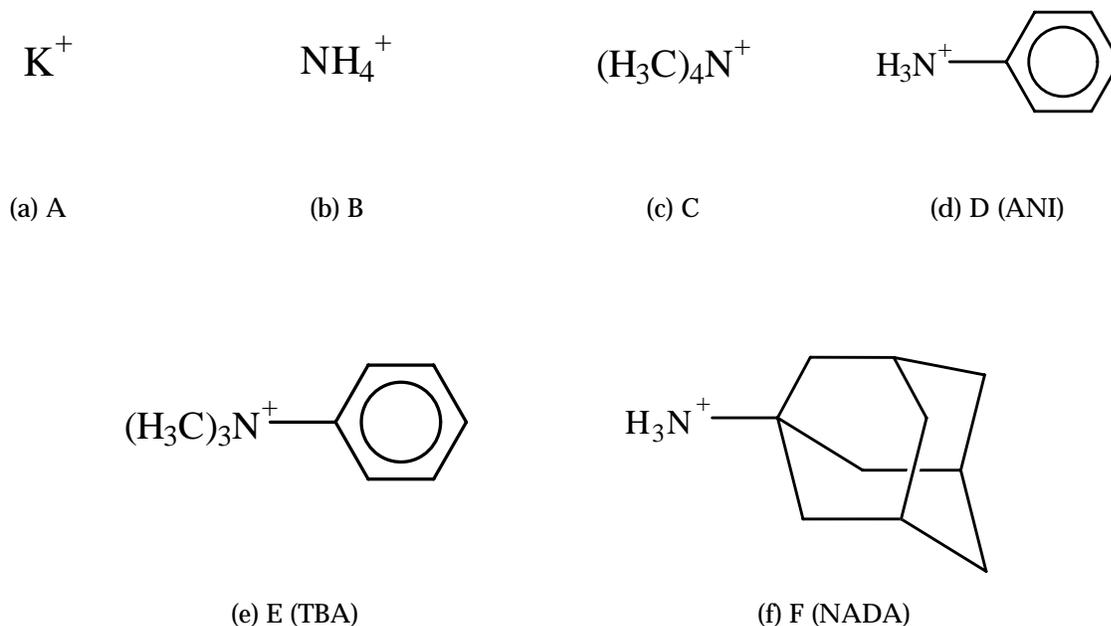
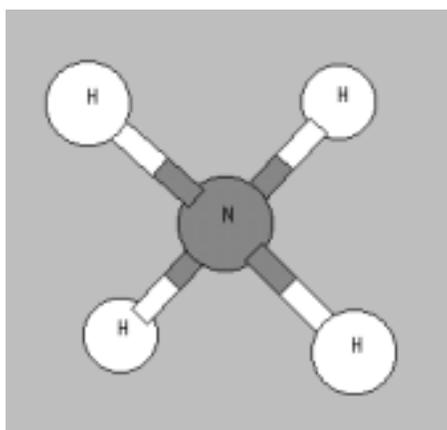


Abbildung 3.20: Gastmoleküle A bis F

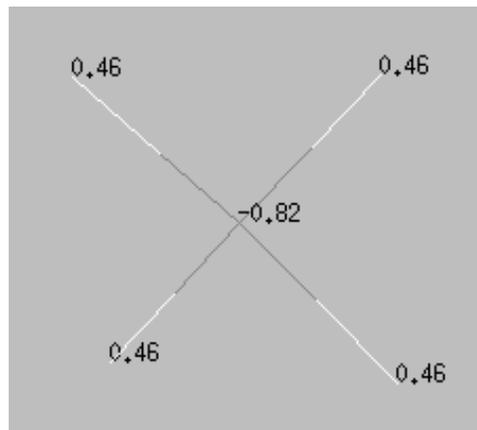
Jeweils ein Gastmolekül wird in einer mit ca. 240 Wassermolekülen gefüllten Box mit einer Kantenlänge von etwa 20 \AA solvatisiert. Die daraus entstehenden Raumauffüllungen sind in Abb. 3.23 ersichtlich, sie zeigen, daß die Gastmoleküle in einer ausreichend großen Simulationsbox mit genügend Wassermolekülen solvatisiert sind.

Je 5 Simulationen bei konstantem Druck bei 280 K, 300 K, 320 K, 340 K, und 360 K werden durchgeführt. Zunächst wird das System durch eine erste, "harte" Equilibrierung über

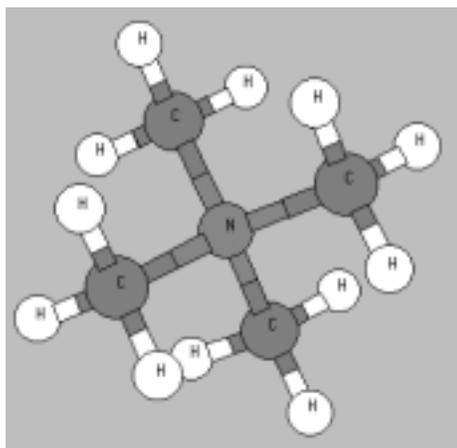
4 ps auf die jeweilige Simulationstemperatur gebracht; anschließend folgt eine Equilibrierung über 40 ps. Nun wird die eigentliche Simulation über 800 ps gestartet, sie besteht aus 400000 Simulationszeitschritten zu je 2 fs. Alle 0.2 ps werden die Daten abgespeichert, die Trajektorie besteht also aus 4000 Datensätzen.



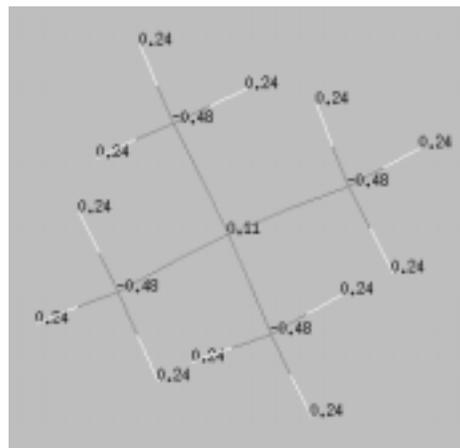
(a) B



(b) B

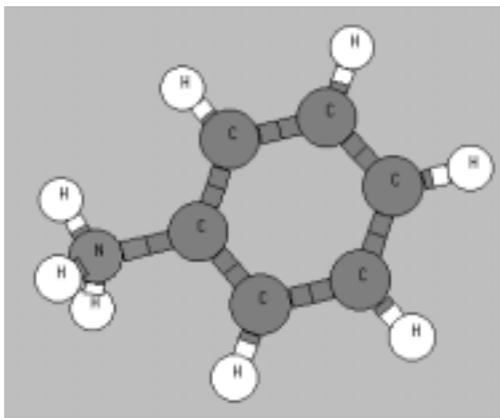


(c) C

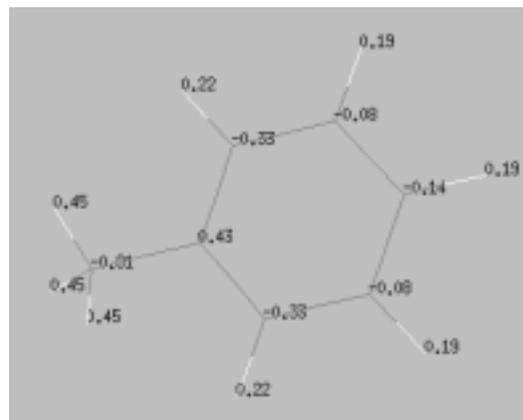


(d) C

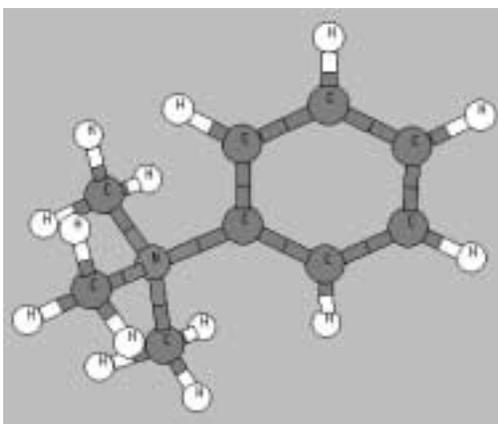
Abbildung 3.21: Gäste B und C als ball-and-stick Modelle und mit RESP Partiaalladungen



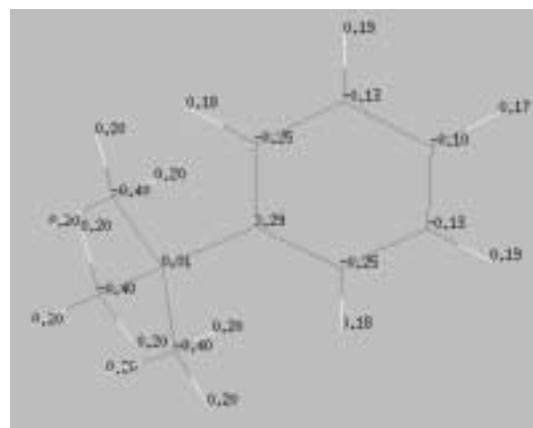
(a) D



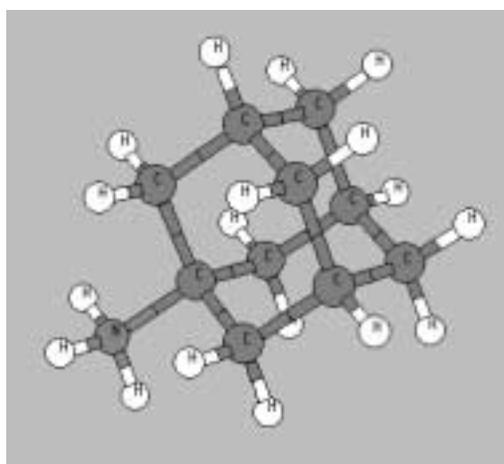
(b) D



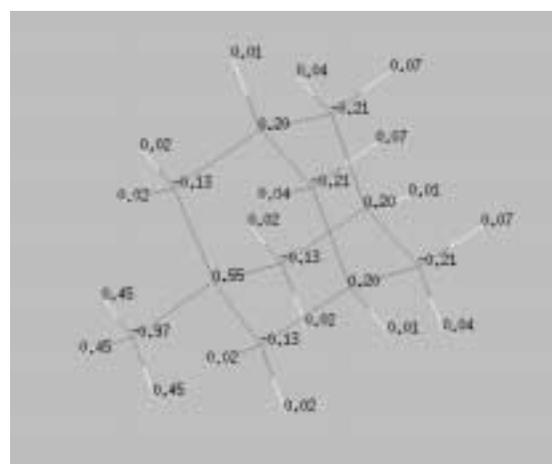
(c) E



(d) E

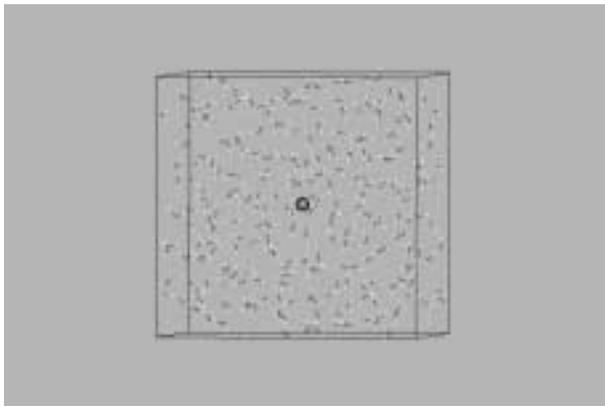


(e) F

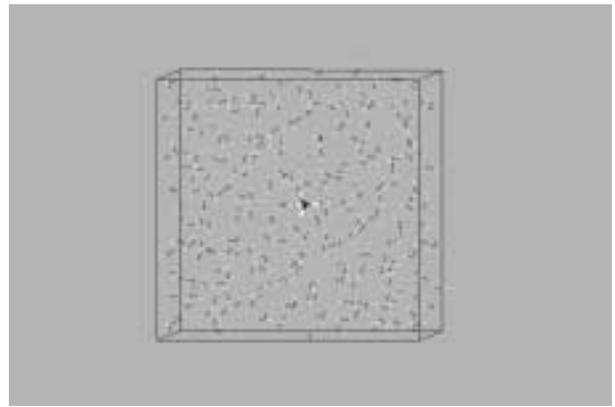


(f) F

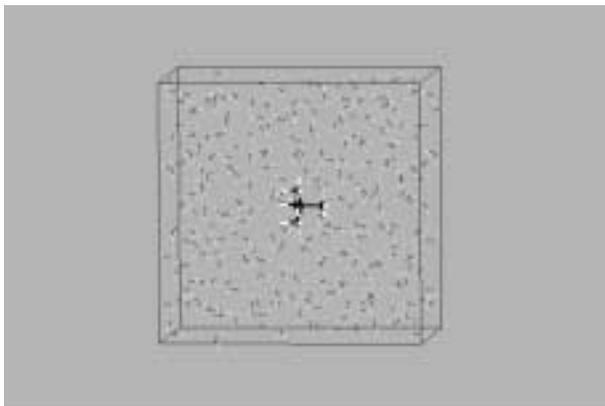
Abbildung 3.22: Gäste D, E und F als ball-and-stick Modelle und mit RESP Partiaalladungen



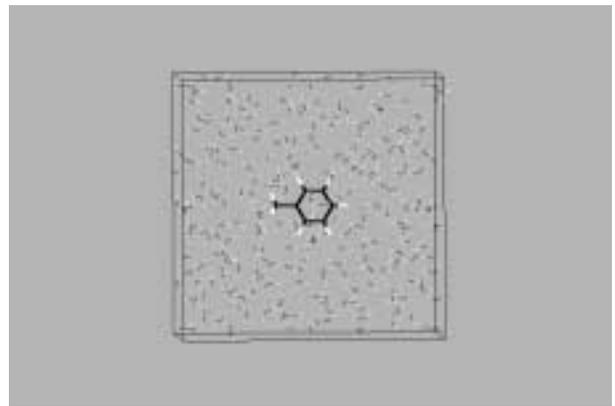
(a) A



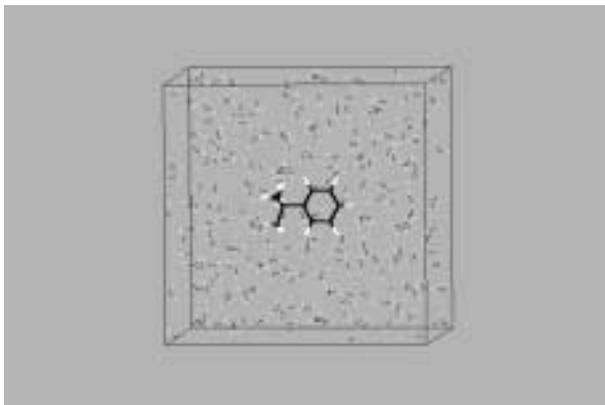
(b) B



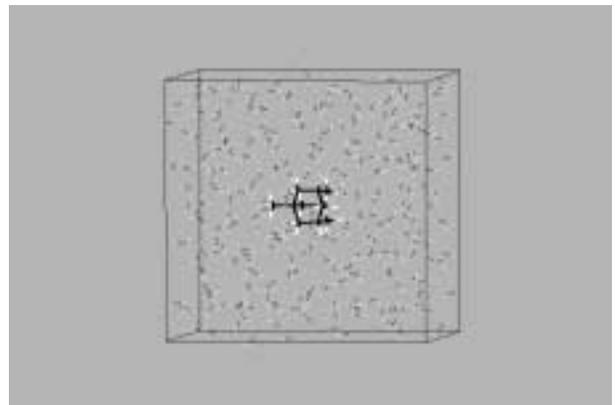
(c) C



(d) D



(e) E



(f) F

Abbildung 3.23: Raumausfüllung der Simulationsbox

3.3.1 Allgemeine Systemgrößen

Die erzielten Simulationstemperaturen liegen jeweils weniger als 1 K unter den Solltemperaturen, ihre Standardabweichungen betragen 8 bis 10 K (siehe auch die Tabellen im Anhang A). Die Mittelwerte des Drucks liegen alle bei den gewünschten 0 MPa, die Standardabweichungen betragen etwa 70 MPa.

Die Boxlängen nehmen mit der Temperatur von etwa 19.5 auf 19.9 Å zu. Die Standardabweichungen von etwa 0.05 Å sind dabei sehr gering.

3.3.2 Translationsdynamik

In Abb. 3.24(a) ist der Arrheniusplot für die aus den mittleren quadratischen Verschiebungen gewonnenen Translationselbstdiffusionskoeffizienten dargestellt.

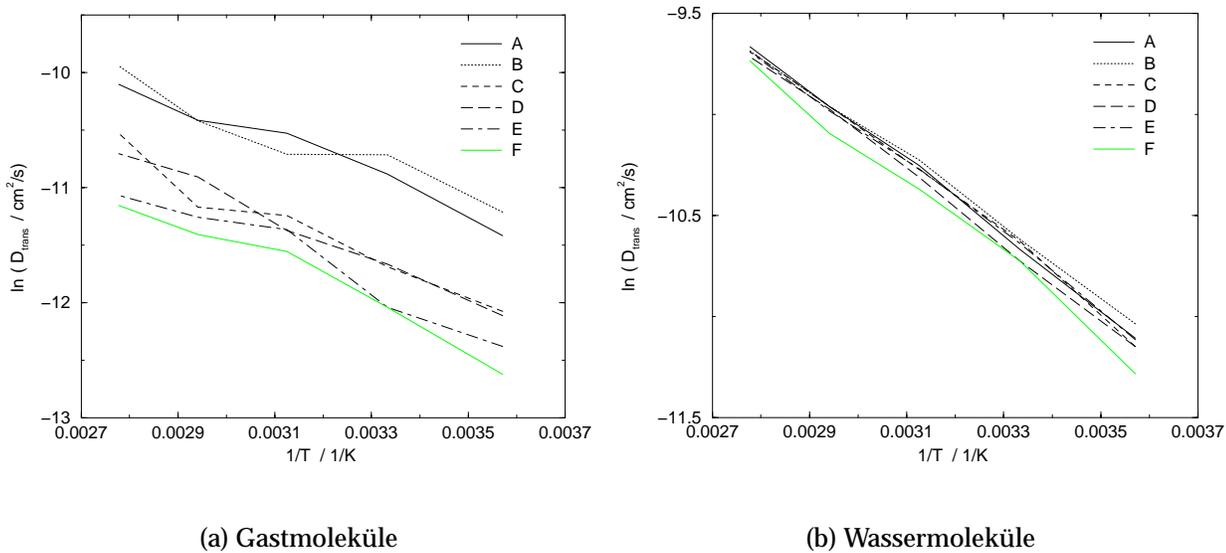


Abbildung 3.24: Arrheniusplot der Gastmoleküle ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{A}}/\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1579.4\frac{\text{K}}{\text{T}} - 5.69$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{B}}/\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1416.8\frac{\text{K}}{\text{T}} - 6.14$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C}}/\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1812.6\frac{\text{K}}{\text{T}} - 5.63$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{D}}/\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1801.3\frac{\text{K}}{\text{T}} - 5.68$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{E}}/\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1737.9\frac{\text{K}}{\text{T}} - 6.15$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{F}}/\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1823.5\frac{\text{K}}{\text{T}} - 6.01$) (a) und der Wassermoleküle (b)

Dabei nehmen die Diffusionsgeschwindigkeiten erwartungsgemäß mit der Größe bzw. dem Gewicht ab. Im Vergleich zu den Literaturwerten [61] [98] sind die Translationselbstdiffusionskoeffizienten bei 300 K geringfügig zu klein (Simulationsfit / Literaturwert, jeweils in $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$): A: 1.74 / 1.96, B: 1.91 / 1.96, C: 0.85 / 1.2, E: 0.65 / 0.92.

Sie zeigen Arrheniusverhalten, die aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden berechneten Aktivierungsenergien liegen zwischen 12 und 15 kJ/mol. Im Arrheniusplot der dazugehörigen Wassermoleküle (Abb. 3.24(b)) liegen alle Werte dicht beieinander. Das Diffusi-

onsverhalten des Bulkwassers in der 20 Å Box wird also durch das Solvat nicht gestört, wenn auch gerade die Werte des größten und schwersten Solvats F die niedrigsten sind. Die Aktivierungsenergien liegen bei 14 bis 16 kJ/mol.

3.3.3 Rotationsdynamik

Abb. 3.25 zeigt den Arrheniusplot der Umorientierungen der z - Achsen (Hauptträgheitsachsen) aller mehratomigen Moleküle. Dabei sind drei Gruppen festzustellen: B reorientiert sich in weniger als 0.5 ps, C und das Lösungsmittel Wasser verhalten sich gleichförmig mit Reorientierungszeiten von 1 bis 3 Pikosekunden, während alle anderen schwereren Gastmoleküle Reorientierungszeiten um etwa 10 bis 15 Pikosekunden aufweisen.

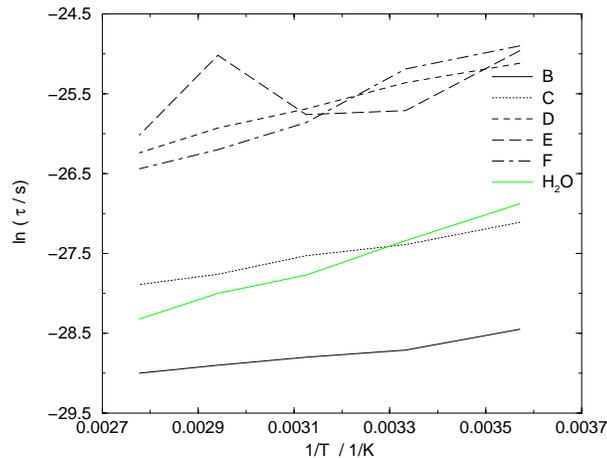
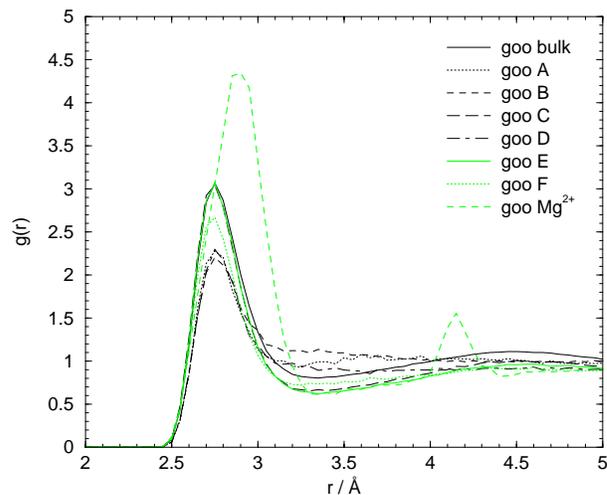
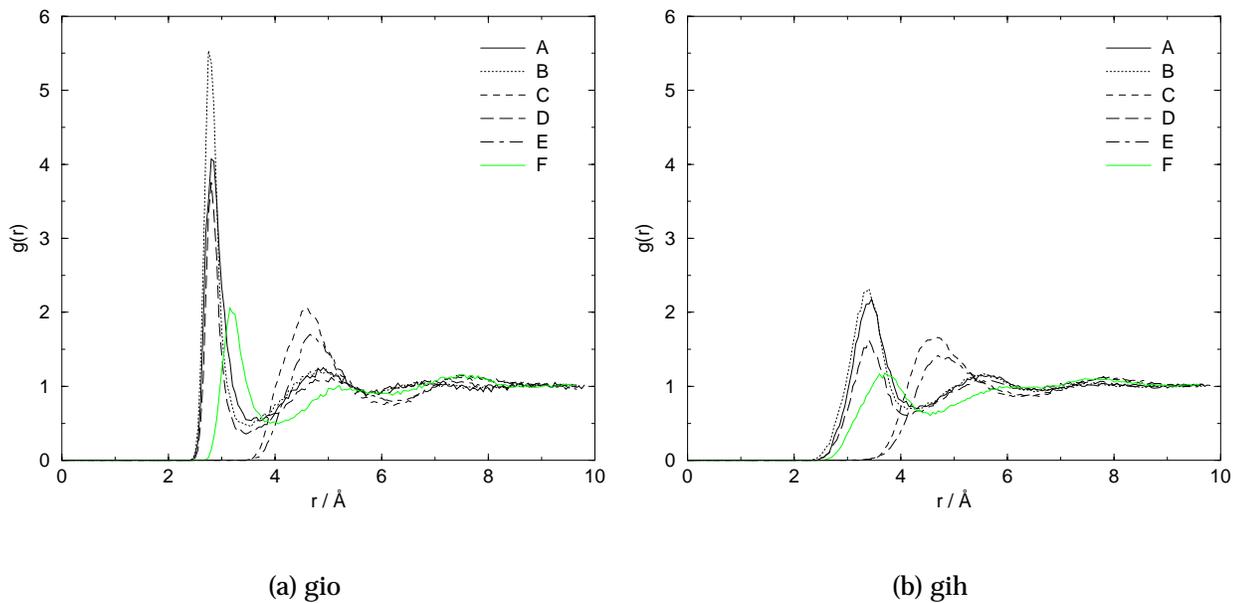


Abbildung 3.25: Arrheniusplot der UKF P2 der z - Achsen von B, C, D, E, F und H₂O ($\ln(\tau^B/s) = 658.3 \frac{K}{T} - 30.84$, $\ln(\tau^C/s) = 976.4 \frac{K}{T} - 30.61$, $\ln(\tau^D/s) = 1410.1 \frac{K}{T} - 30.11$, $\ln(\tau^E/s) = 733.3 \frac{K}{T} - 27.80$, $\ln(\tau^F/s) = 2067.2 \frac{K}{T} - 32.23$, $\ln(\tau^{H_2O}/s) = 1793.9 \frac{K}{T} - 33.31$)

3.3.4 Struktur der Hydrathülle

In Abbildung 3.26 sind die **Paarverteilungsfunktionen** (PDF) zwischen den Stickstoffatomen der Gastmoleküle und dem Sauerstoff (g_{io}) und dem Wasserstoff (g_{ih}) des Hydratwassers für 300 K dargestellt.

Für A, B und D sind die ersten Maxima von g_{io} scharf ausgeprägt und liegen alle bei 2.8 Å, bei F gelangen die Wassermoleküle aufgrund der sterischen Hinderung durch den Adamantankäfig nicht von jeder Seite so nah an den Stickstoff heran. Für C und E sind die Maxima breiter, bedingt durch die Abschirmung des Stickstoffs durch die Methylgruppen liegen sie bei 4.7 Å. Für A, B, D und F liegen die Maxima von g_{ih} ein Stück weiter außerhalb als deren g_{io} Maxima, während sich diese bei C und E decken. Aus den PDF ist also



(c) Vergleich goo shell / bulk

Abbildung 3.26: PDF Gastmoleküle - Wasser

zu schließen, daß die Stickstoffe von B, D und F wie A kationisch von Wassermolekülen koordiniert sind, während die methylierten Stickstoffe von C und E eher diffus koordiniert sind.

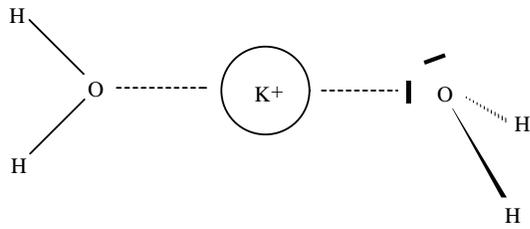
In Abb. 3.26(c) ist die g_{oo} PDF für **Bulkwasser** mit denen des **Shellwassers** um die Stickstoffe der Gastmoleküle bzw. K^+ (und zusätzlich noch für Mg^{2+}) dargestellt. Die wie in Tabelle 3.2 berechneten Shell / Bulk - Verstärkungsfaktoren liegen für A bei 0.6, für B bei 0.5, für C bei 1.2, für D bei 0.7, für E bei 1.3, für F bei 1.0 und für Mg^{2+} bei 1.9. Alle polaren bzw. NH_3 -Gruppen beinhaltenden Gastmoleküle wirken also strukturbrechend, während

die apolaren Gastmoleküle C und E leicht strukturverstärkend wirken. Mg^{2+} ist der stärkste Strukturbildner.

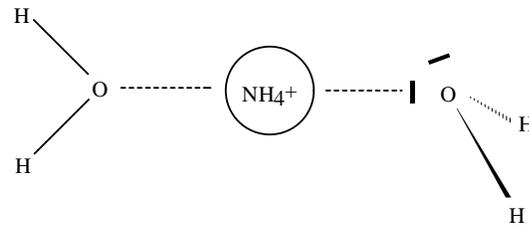
Die **Anzahl nächster Wassernachbarn** bis zum 1. PDF Minimum um die Stickstoffe betragen 7 für A, 7 für B, 30 für C, 4.5 für D, 28 für E und 5.8 für F.

Abbildung 3.27 stellt die aus den **Winkelverteilungen** (siehe Anhang A) gewonnene Koordination der Gastmoleküle schematisch dar. A und B sind kationisch solvatisiert, wobei sowohl starke (planare) als auch normale (tetraedrische) kationische Solvation vorkommen. Das Gleiche gilt auch für den Stickstoff von E, während jener von F nur normal kationisch solvatisiert ist. Die Methylgruppen von C und E sind genauso wie die CH - Gruppen der aromatischen Ringe von D und E und die CH_2 - Gruppen von F apolar solvatisiert.

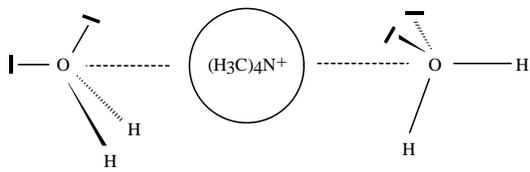
Die **Scatterplots** der Wassersauerstoffe (Abb. 3.28 und 3.29) um die kugelsymmetrischen Gastmoleküle A, B und C (bei letzteren ist das Molekül selber auch dargestellt) zeigen parallel zu den darübergelegten PDF g_{io} deutliche Punkthäufungen in der ersten Koordinationssphäre, gefolgt von einer weniger dichten Zone. Die Punkthäufungen für eine 2. Koordinationssphäre sind kaum noch zu erkennen. Die Scatterplots der Gastmoleküle D, E und F zeigen die zentral liegenden Gastmoleküle, die aufgrund der Konstruktionsweise der Scatterplots teilweise verwischt erscheinen (freie Rotation der Ammonium bzw. Methylammoniumgruppen). Die Hydrathüllen um die Gastmoleküle sind in der Nähe der Stickstoffe etwas deutlicher ausgeprägt, während die anderen Teile der Moleküle eher wie Gastmolekül C koordiniert sind.



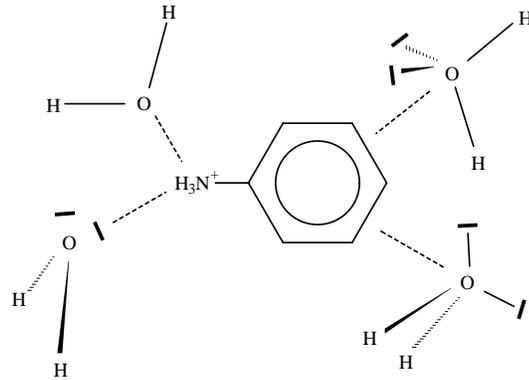
(a) A



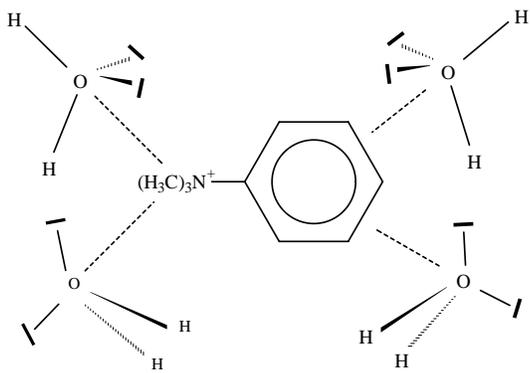
(b) B



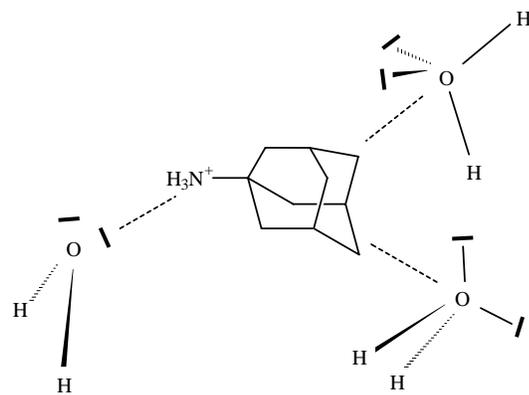
(c) C



(d) D

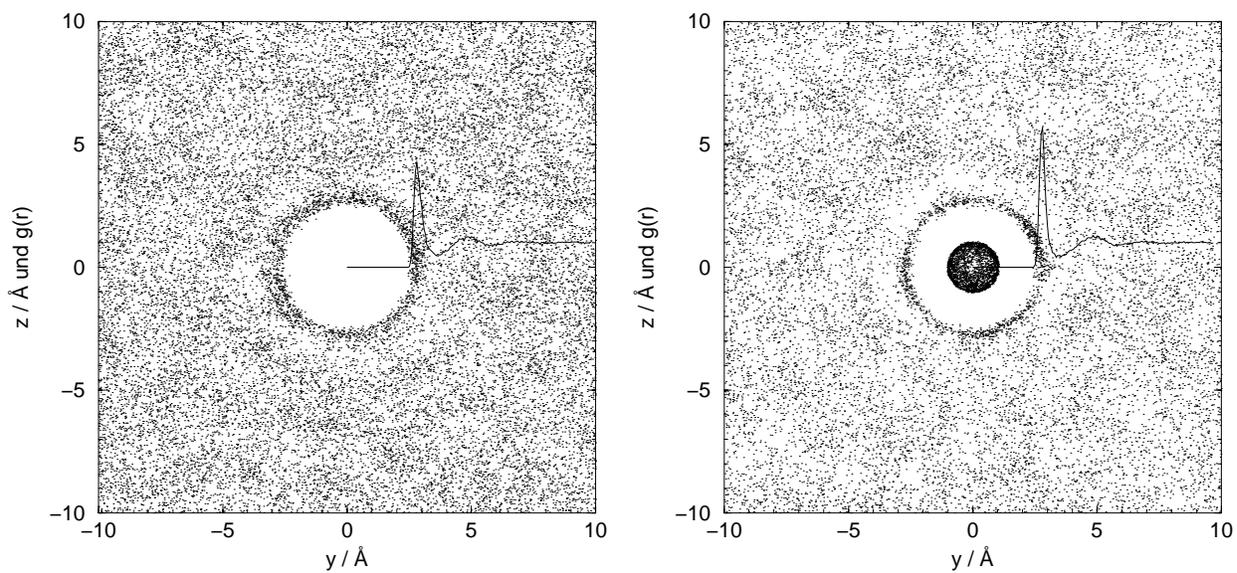


(e) E



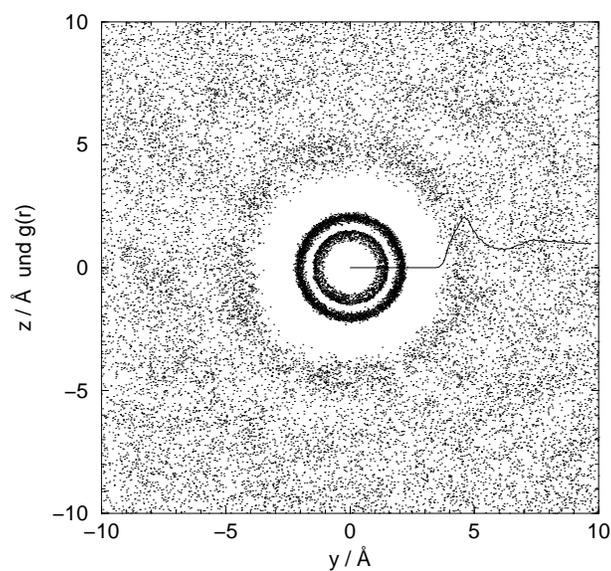
(f) F

Abbildung 3.27: Orientierung der Wassermoleküle zu den Gastmolekülen



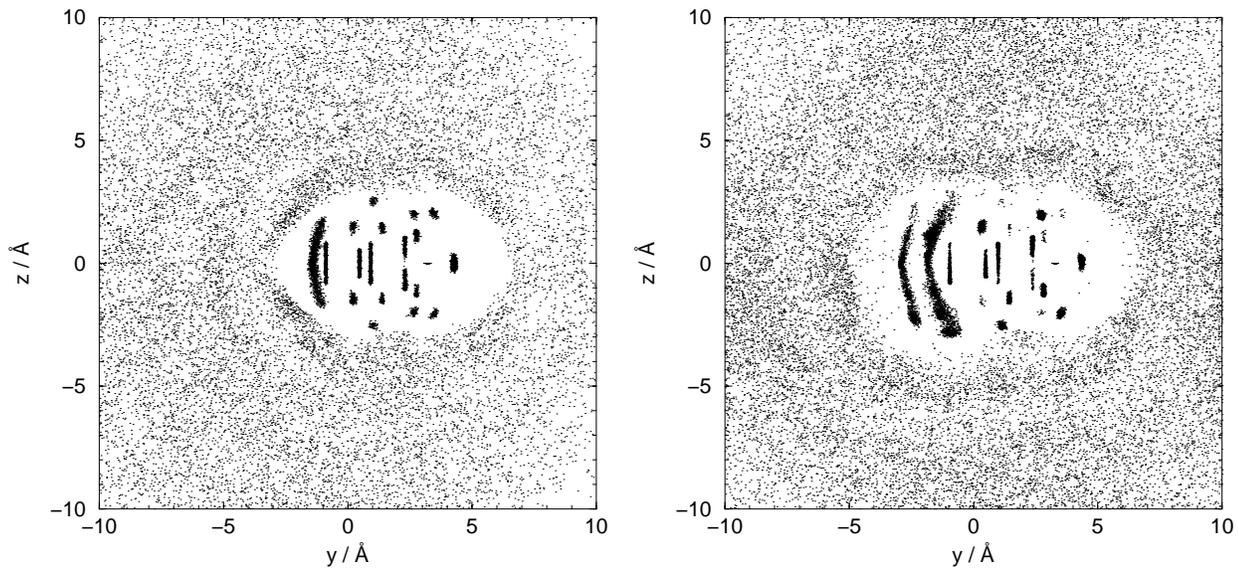
(a) A

(b) B



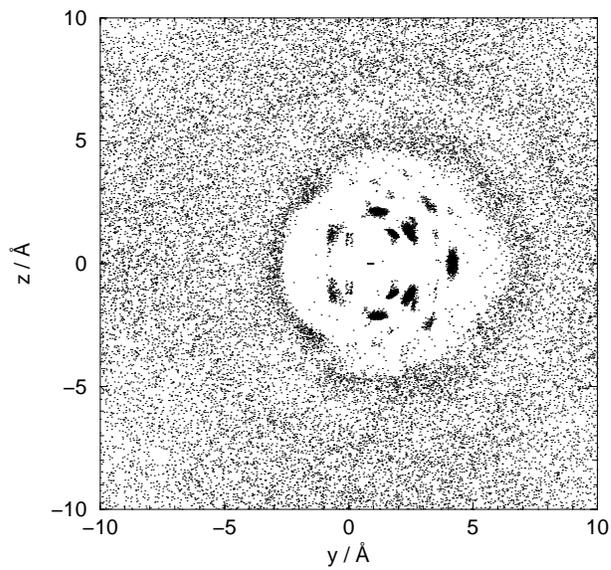
(c) C

Abbildung 3.28: Scatterplot in yz - Ebene und PDF



(a) D

(b) E



(c) F

Abbildung 3.29: Scatterplot in yz - Ebene

Die **Stereobilder** in Abb. 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34 und 3.35 zeigen wiederum aus den Simulationen entnommene Momentaufnahmen. Sie bestätigen die in Abb. 3.27 dargestellten Wasserkoordinationen.

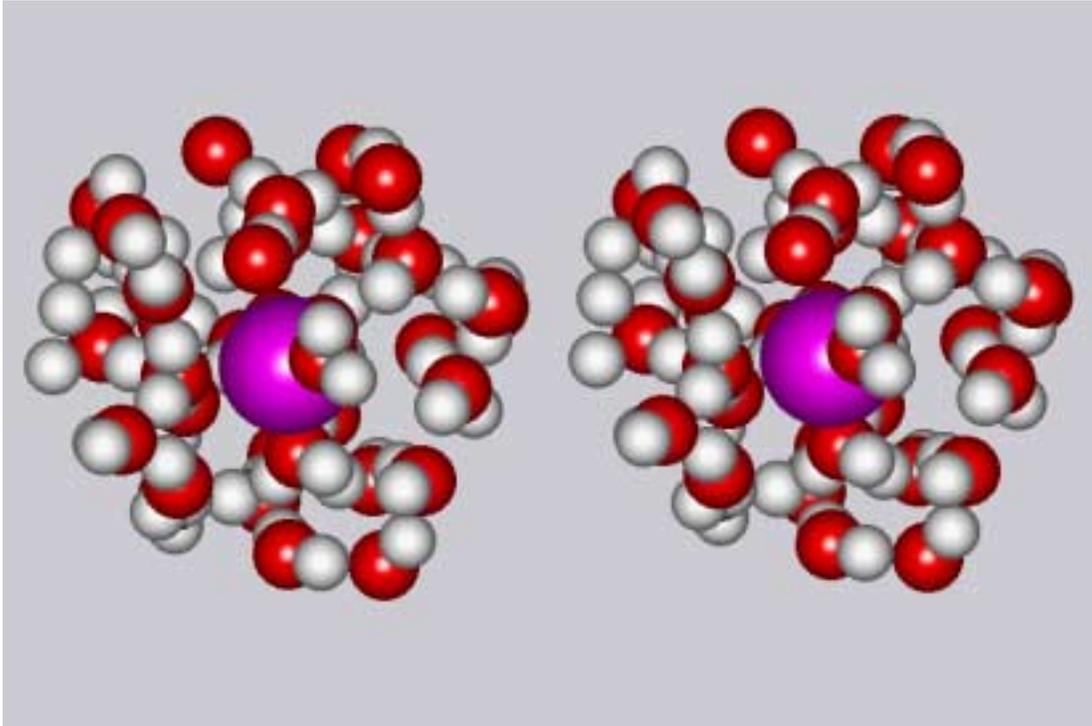


Abbildung 3.30: Momentaufnahme nächster Wassermoleküle um K^+ (A)

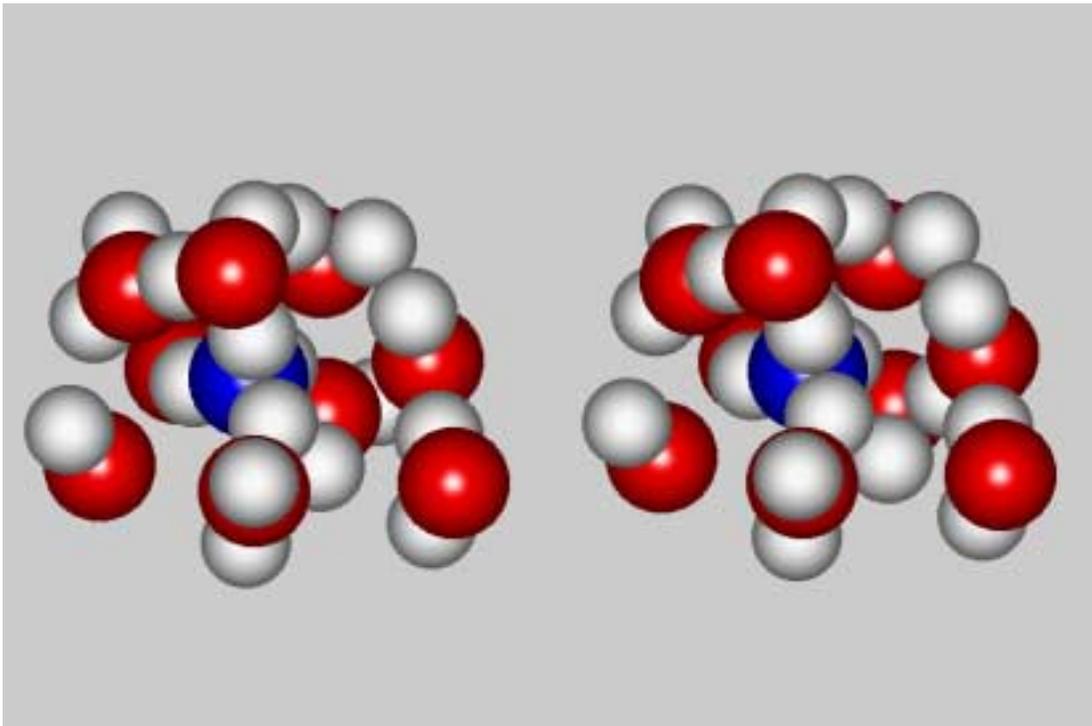


Abbildung 3.31: Momentaufnahme nächster Wassermoleküle um NH_4^+ (B)

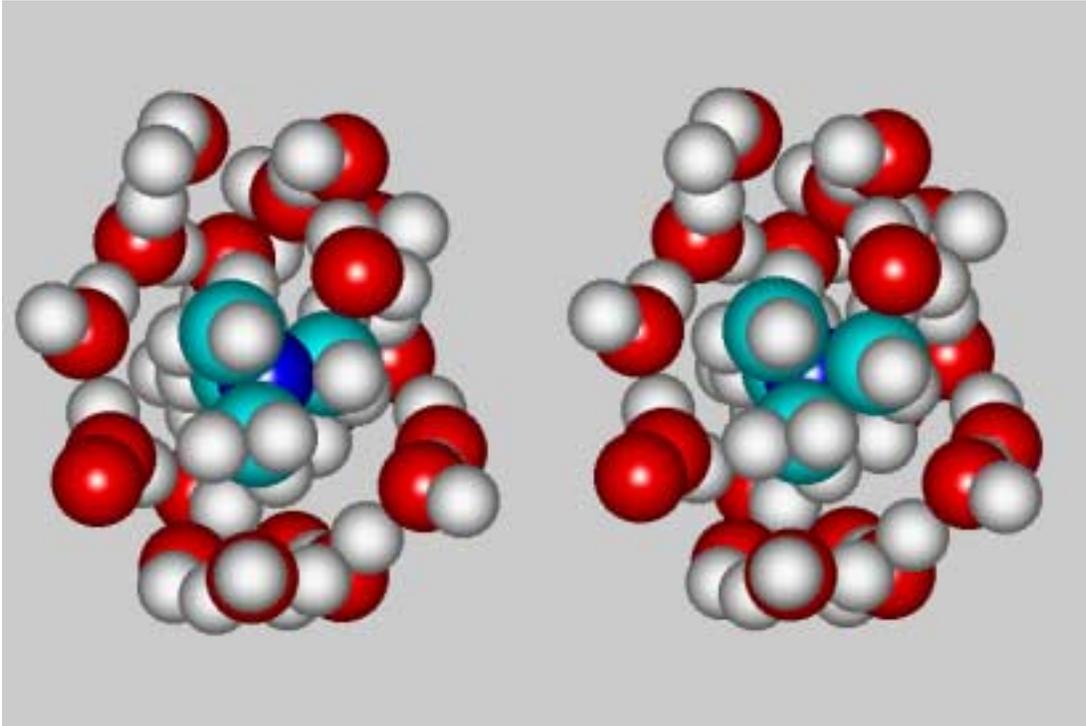


Abbildung 3.32: Momentaufnahme nächster Wassermoleküle um $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ (C)

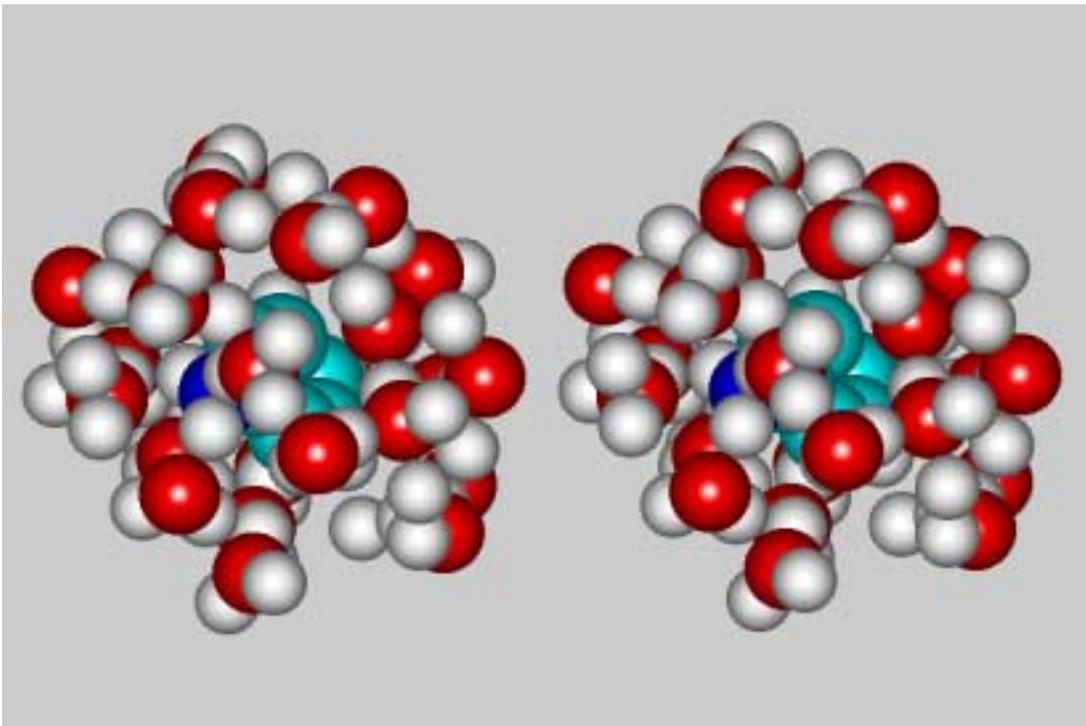


Abbildung 3.33: Momentaufnahme nächster Wassermoleküle um Anilinium (D)

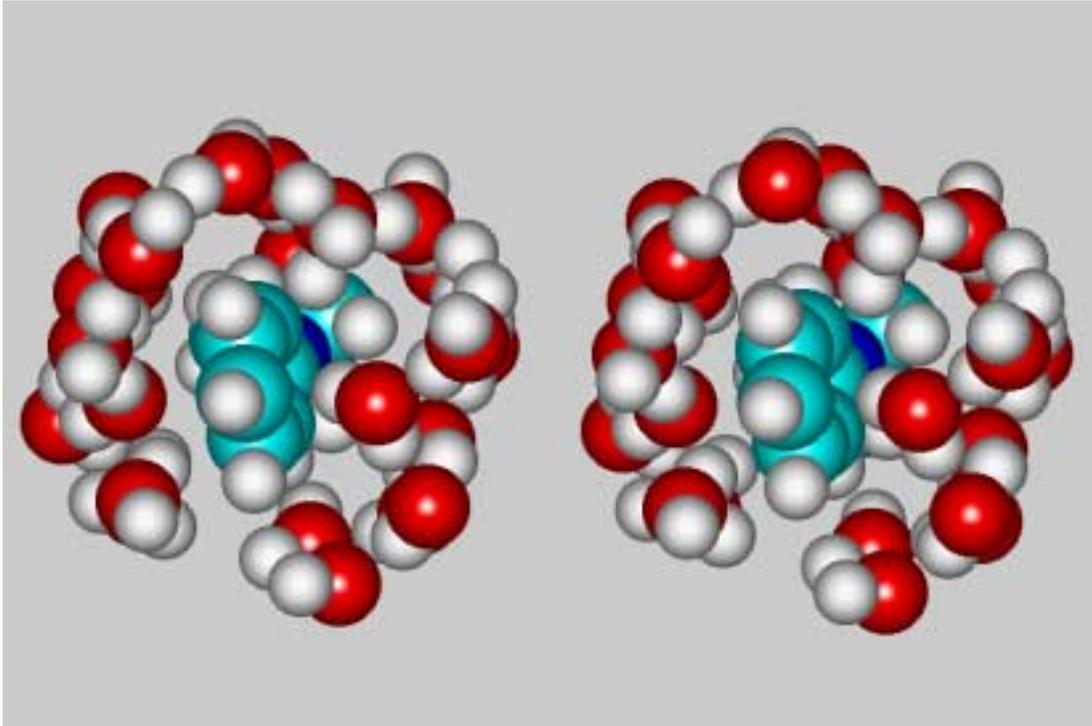


Abbildung 3.34: Momentaufnahme nächster Wassermoleküle um TBA (E)

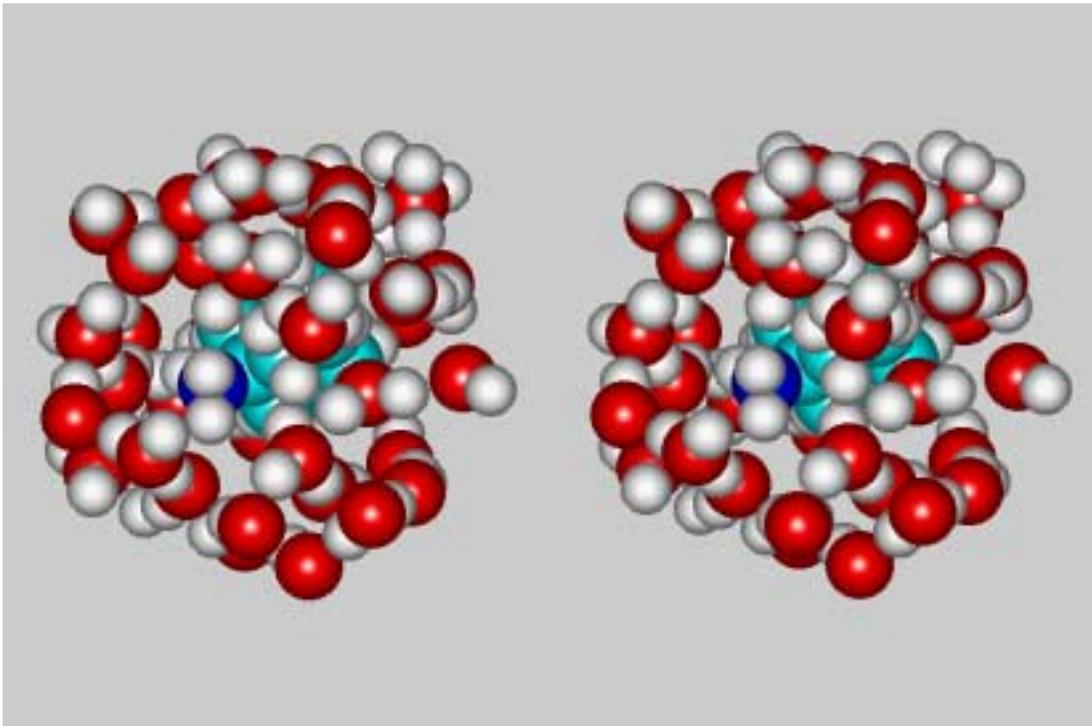


Abbildung 3.35: Momentaufnahme nächster Wassermoleküle um NADA (F)

3.3.5 Rotationsdynamik des Lösungsmittels

In allen Simulationen wird das Rotationsverhalten des Bulkwassers durch das gelöste Teilchen nicht beeinflusst und entspricht somit demjenigen bei der Simulation reinem SPC/E Wassers.

3.3.6 Austauschverhalten der Hydrathülle

Die in Abb. 3.36(a) dargestellten Austauschzeiten zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Die etwas längeren Zeiten bei C und E resultieren aus den größeren Hydrathüllen der methylierten Stickstoffe. Bei F scheint die sterische Hinderung des Adamantankäfigs den Aufenthalt der Wassermoleküle zu verkürzen. Die aus den in Abb. 3.36(b) dargestellten Arrheniusplots erhaltenen Aktivierungsenergien liegen zwischen 11 und 15 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

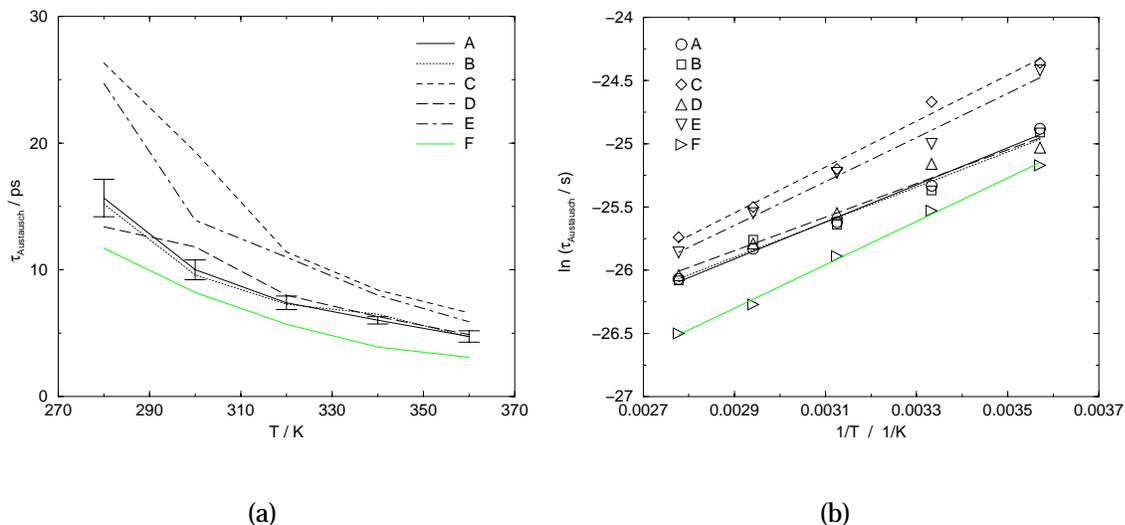


Abbildung 3.36: Wasseraustauschzeiten der 1. Hydrathülle jeweils um den Stickstoff bzw. K^+ (a) und Arrheniusplot (b)

3.3.7 Hydrodynamische Radien

Die in Abb. 3.37(a) dargestellten, aus D_{trans} gewonnenen hydrodynamischen Radien liegen für A und B bei etwa 2 Å, für C und D bei 4 Å, für E bei 5 Å und für F bei 5.5 Å. Die einzelnen Werte schwanken zwar, es ist jedoch keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Die aus der Rotation gewonnenen hydrodynamischen Radien (Abb. 3.37(b)) sind durchweg kleiner als die aus der Translation gewonnenen, sie betragen für B etwa 0.8 Å, für C wie für SPC/E Wasser etwa 1.3 Å, für D, E und F etwa 2.4 Å. Sie sind auch kleiner als die Molekülradien von etwa 1.1 Å für B, 2.1 Å für C, 2.9 Å für D, 3.6 Å für E und 3.0 Å für

F (Längsradius bei D, E, F). Die steht jedoch im Einklang mit experimentellen Befunden, die für kleinere Moleküle, die nicht Bestandteil eines Wasserstoffbrückennetzwerkes sind, einen kleineren hydrodynamischen als tatsächlichen molekularen Radius messen [99]. Die Art der Rotation, bei der das Solvat durch das Solvens "hindurchschlüpft" wird als "slip boundary conditions" bezeichnet. Erst bei stark wasserstoffbrückenverbundenen Solvatmolekülen (sogenannte "stick boundary conditions"), bei denen Wasser am Solvat "klebt", entspricht der gemessene hydrodynamische dem molekularen Radius.

Die Verwendung der modifizierten Viskositäten für das SPC/E Wasser liefert also temperaturunabhängige hydrodynamische Radien.

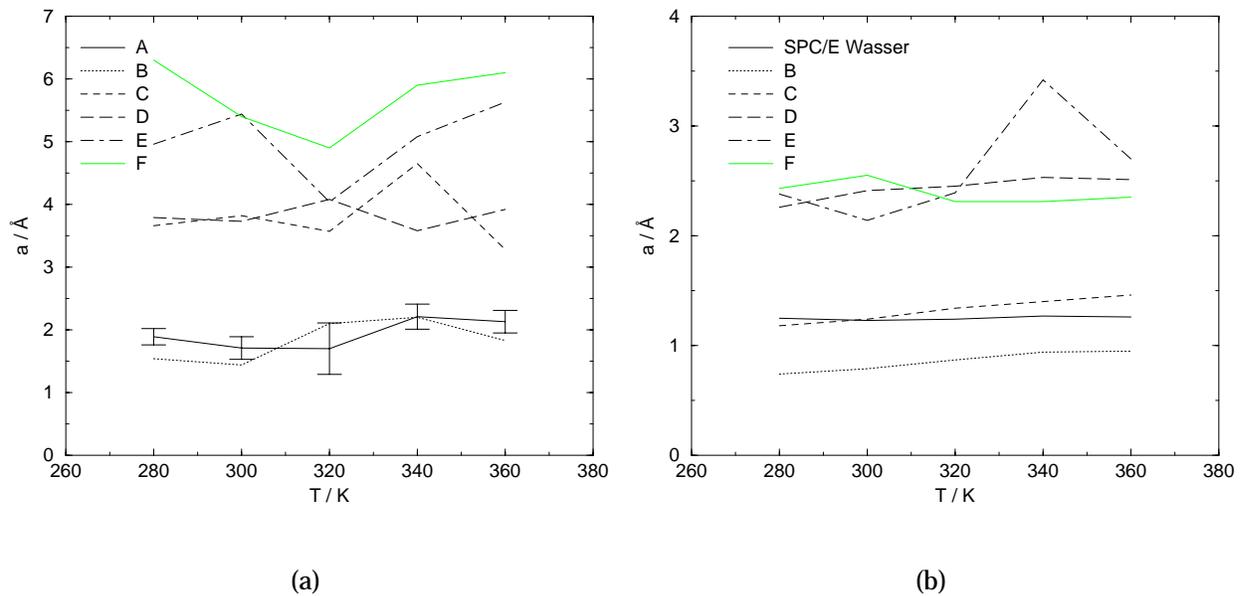


Abbildung 3.37: Hydrodynamische Radien der Gastmoleküle aus der Translation (a) und der Rotation der z - Achse τ_2 (b)

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Das Kaliumkation (A) und das Ammoniumion (B) verhalten sich in Bezug auf ihre Translationsdynamik, ihre Größe und die Struktur ihrer Hydrathülle sehr ähnlich.
- Das Rotationsverhalten von C entspricht in etwa dem von Wasser, die Reorientierungszeiten liegen bei wenigen Pikosekunden, B reorientiert sich schneller. Alle größeren Gastmoleküle reorientieren sich innerhalb 10 bis 20 Pikosekunden.
- Die Ammoniumgruppen des Ammoniumions (B), Anilins (D) und des NADA (F) sind wie das Kaliumkation (A) kationisch solvatisiert, während alle anderen Koh-

lenwasserstoffgruppen des Aniliniums (D), Trimethylbenzylammoniums (E) und NADA (F) wie das Tetramethylammonium (C) apolar solvatisiert sind. Alle polaren bzw. NH_3 -Gruppen beinhaltenden Gastmoleküle wirken strukturbrechend, während die apolaren Gastmoleküle C und E leicht strukturverstärkend wirken.

Aus den hier verwendeten Gastmolekülen läßt sich nicht entscheiden, ob eher die Partialladungen einer Gruppe oder deren Durchmesser für die Art der Hydratation ausschlaggebend sind, da hier die Wasserstoffe der kleinen Ammoniumgruppen jeweils die höheren und die Wasserstoffe der größeren Methylammoniumgruppen jeweils die niedrigeren Partialladungen aufweisen. Ausführliche Untersuchungen [96] der Simulation von Kaliumkationen in Wasser unter Variation des Teilchendurchmessers von 1 bis 6 Å bzw. der Partialladung von +1e bis -1e zeigen jedoch, daß der Durchmesser einen wesentlich größeren Einfluß auf die Art der Solvation hat.

- A, B, und C besitzen kugelförmige Koordinationssphären, erstere haben einen Durchmesser von ca. 7 Å, bei C sind es ca. 11 Å. D und E haben ellipsoide Koordinationssphären, die Längsachsen sind etwa 12 bzw. 14, ihre kürzeren Achsen 10 bzw. 11 Å groß. F hat wieder eine annähernd kugelförmige Koordinationssphäre von etwa 12 Å Durchmesser. Zweite Koordinationssphären sind bei allen Solvatmolekülen kaum noch auszumachen. Somit bieten die Simulationsboxen mit einer Kantenlänge von etwa 20 Å ausreichend Platz für die Simulation der Gastmoleküle.

3.4 Calix⁵⁻ (C5) in Wasser

Das Simulationssystem besteht aus einem in der cone - Konformation vorliegenden Calix⁵⁻ (C5) in 788 Wassermolekülen in einer kubischen Box mit einer Kantenlänge von etwa 30 Å. Die Wechselwirkungsparameter entstammen dem CHARMM - Kraftfeld [34], die Partialladungen (siehe Tabelle 3.5) sind nach der Gasteiger-Marsili (GM) Methode [42] bestimmt. Nach erfolgter Equilibrierung nimmt ein Wassermolekül schon eine Lage etwa auf der Höhe der Ringmitten der Calixmonomere ein (siehe Abbildung 3.38), zwei weitere finden in dieser Momentaufnahme ebenfalls innerhalb der Öffnung Platz.

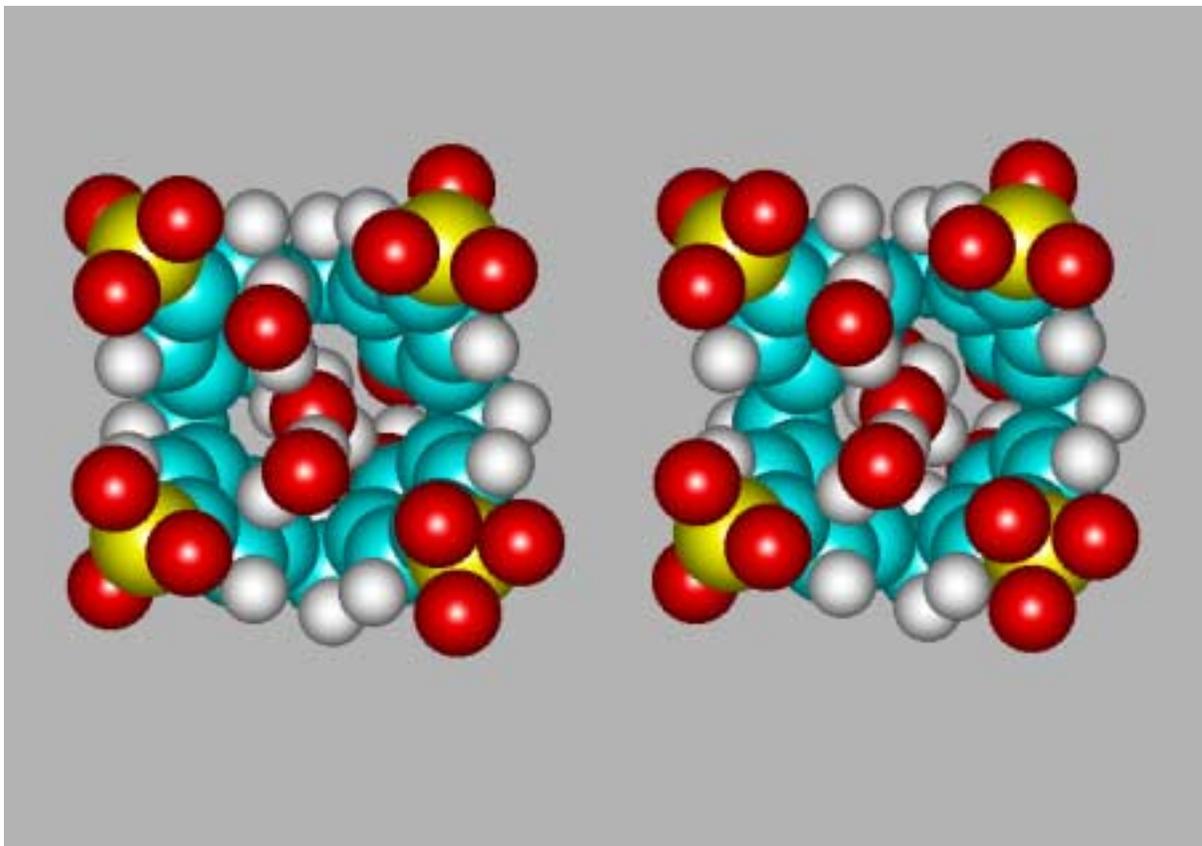


Abbildung 3.38: Stereobild Calix⁵⁻ (C5) mit eingelagerten Wassermolekülen

Dieses System wird in 5 verschiedenen Läufen bei 280 K, 300 K, 320 K, 340 K und 360 K über 800 ps mit einem Integrationszeitschritt von 2 fs simuliert. Alle 100 Zeitschritte werden die Daten abgespeichert, es liegen also 4000 snapshots für die Trajektorie vor.

3.4.1 Allgemeine Systemgrößen

Die erzielten Simulationstemperaturen liegen jeweils etwa 0.22 K unter den Solltemperaturen, die Standardabweichungen betragen 4 bis 6 K (siehe auch Tabelle B.1). Die Mittelwerte

des Drucks liegen alle bei 0 MPa, ihre Standardabweichungen betragen etwa 40 MPa. Die Boxlängen nehmen mit der Temperatur von 28.8 auf 29.2 Å zu, ihre Standardabweichungen betragen 0.04 Å.

3.4.2 Translationsdynamik

In Abbildung 3.39(a) ist der Langzeitverlauf der MQV von Calix⁵⁻ (C5) für alle 5 Temperaturen dargestellt. Die Auswertung des Anfangsbereichs bis 50 ps bei verbesserter Statistik liefert die in Abb. 3.39(b) als Arrheniusplot dargestellten Translationselbstdiffusionskoeffizienten. Der Wert für 300 K beträgt $D_{\text{trans}}^{\text{C5}} = 0.34 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und liegt damit gut im Bereich für mittelgroße Moleküle (5-PCH, flüssig, 333 K: $0.15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [100]; 18-Krone-6 in Wasser, 323 K: $0.71 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [81]; Rohrzucker in Wasser, 293 K: $0.46 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [61]; Ribonuklease in Wasser, 293 K: $0.12 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [61]).

Für Wasser liegt der Wert für 300 K bei $D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}} = 2.5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und damit gut bei den experimentellen Werten reinen Wassers.

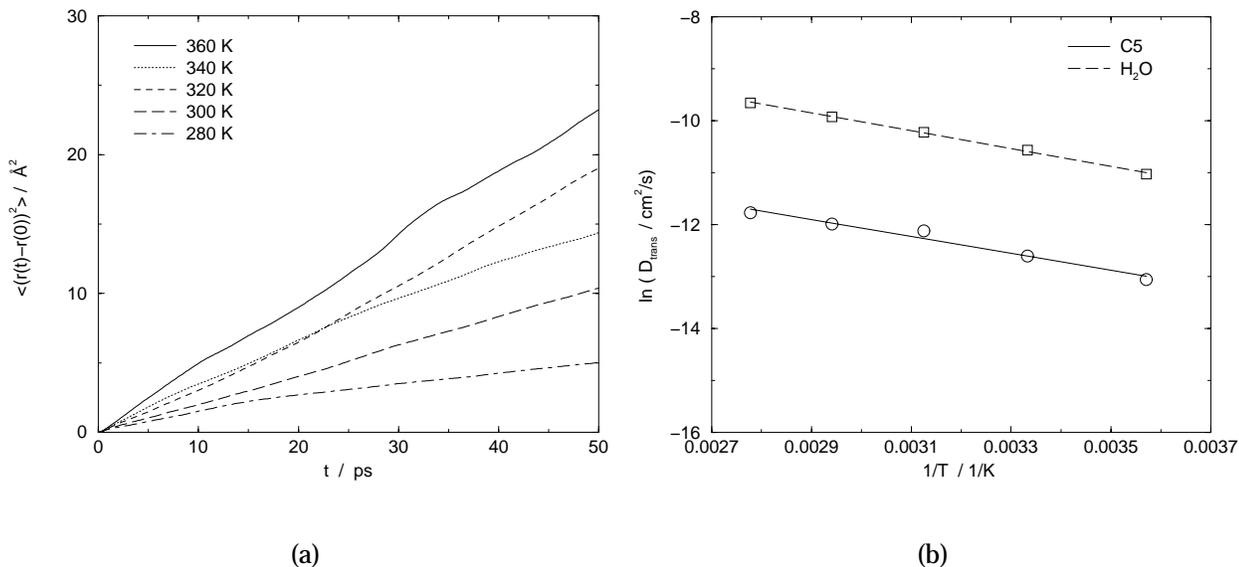


Abbildung 3.39: Langzeitverlauf der MQV von C5 (a), Arrheniusplot der MQV von C5 und Wasser ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C5}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1621 \frac{\text{K}}{T} - 7.2$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1716 \frac{\text{K}}{T} - 4.87$) (b)

Beide Wertereihen liegen gut bei ihren Ausgleichsgeraden, die Selbstdiffusion zeigt also Arrheniusverhalten, die Aktivierungsenergien betragen 14 kJ/mol.

3.4.3 Rotationsdynamik des Wirtmoleküls

Der in Abb. 3.40(a) dargestellte Arrheniusplot der Rotationsdiffusionskoeffizienten parallel und senkrecht zur z - Achse des Wirtmoleküls zeigt für beide Reihen einen leicht unter-

schiedlichen Temperaturverlauf, der aber in Anbetracht der Streubreite der Datenpunkte immer noch als recht ähnlich zu bezeichnen ist. Die Verhältnisse beider Koeffizienten (siehe Tabelle B.1) liegen mit Ausnahme des Wertepaares von 300 K nahe bei eins, die Rotation erfolgt also isotrop. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 16 und 21 kJ/mol.

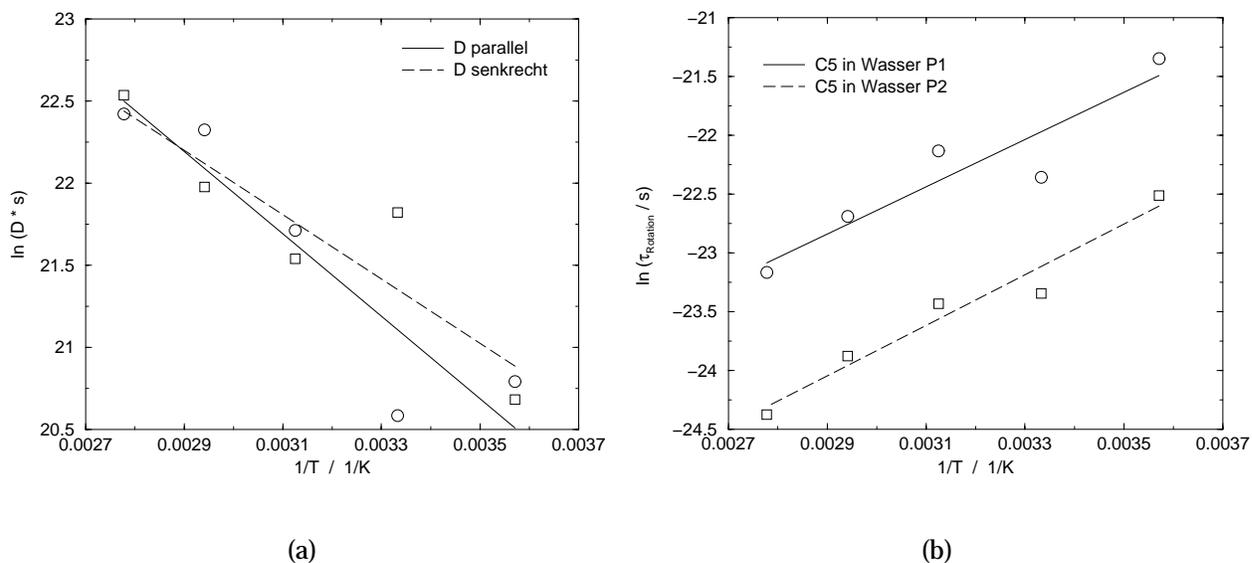


Abbildung 3.40: Arrheniusplot der Rotation von C5 in Wasser (a), Arrheniusplot der Umorientierungszeiten ($\ln(\tau_1/s) = 2005 \frac{K}{T} - 28.66$ und $\ln(\tau_2/s) = 2148 \frac{K}{T} - 30.28$) (b)

In Abb. 3.40(b) sind die Umorientierungszeiten der Achsensystems von C5 als Arrheniusplot dargestellt, die Aktivierungsenergien liegen bei 17 kJ/mol, das Verhältnis von τ_1 zu τ_2 beträgt etwa 3, wie auch im Debye'schen Rotationsdiffusionsmodell zu erwarten ist.

3.4.4 Monomerbewegungen des Wirtmoleküls

In Abb. 3.41(a) sind die Neigungswinkel (Winkel zwischen Schwefelatom eines Monomers, dem α -Kohlenstoff dieses Monomers und dem α -Kohlenstoff des gegenüberliegenden Monomers) über die gesamte Simulationsdauer bei 280 K dargestellt. Für das 1. Monomer liegt dieser Winkel bei 135 Grad und schwankt um ± 10 Grad. Für das 2. Monomer liegt er bei 105 Grad und schwankt auch um ± 10 Grad. Beide Kurvenverläufe schwanken genau spiegelbildlich zueinander, gelegentlich werden die Mittelwerte sogar "ausgetauscht". Die Verläufe für das 3. und das 4. Monomer sind der Deutlichkeit halber um 100 Grad verschoben worden. Sowohl die Mittelwerte als auch die Schwingungsverläufe stimmen für das 1. und das 3., sowie für das 2. und das 4., also für die jeweils gegenüberliegenden Monomere mit geringfügigen Abweichungen überein.

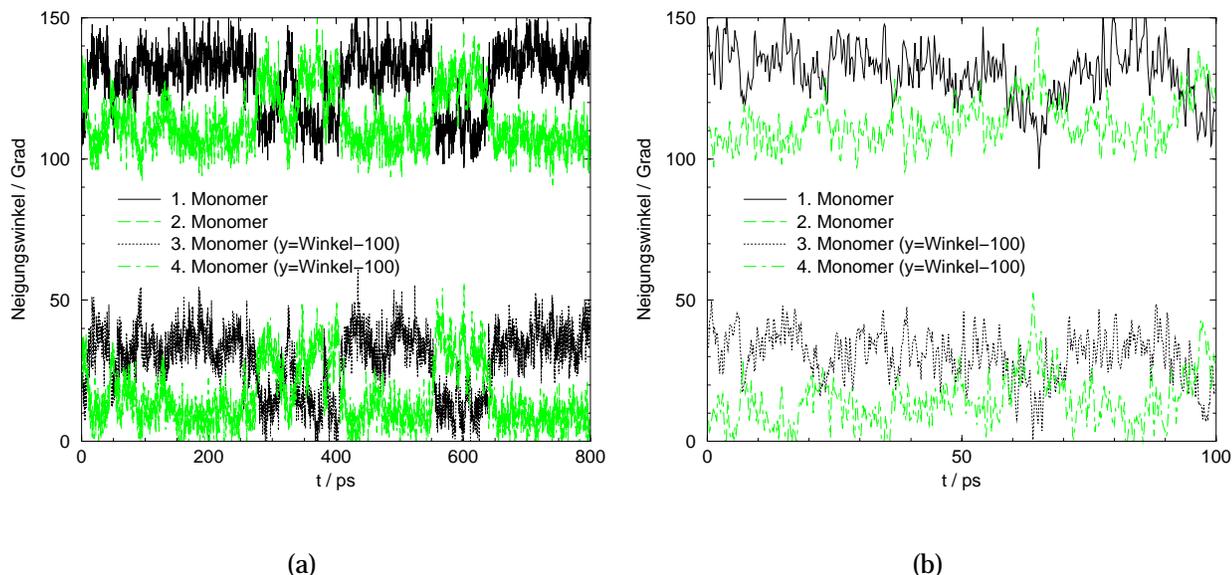


Abbildung 3.41: Zeitlicher Verlauf der Monomerbewegungen von C5 in Wasser bei 280 K (a) und 360 K (b)

Die Monomere führen also konzertierte Schwingungsbewegungen durch; bewegen sich zwei gegenüberliegende Monomere voneinander weg, so bewegen sich die beiden anderen aufeinander zu. C5 liegt also in der sogenannten "pinched cone" Konformation vor, bei der die Monomere nicht mehr quadratisch, sondern rautenförmig angeordnet sind. Dieser gesamte "Atmungsvorgang" überstreicht bei 280 K nur einen Winkelbereich von 100 bis 150 Grad. Dieser Bereich wird auch bei 360 K (s. Abb. 3.41(b)) nicht verlassen, Umklappprozesse (180 Grad) kommen also nicht vor.

3.4.5 Position und Orientierung der Wassermoleküle im Wirtmolekül

In Abb. 3.42 ist die **Paarverteilungsfunktionen** (PDF) und die NF zwischen dem Calixmittelpunkt (die Mitte zwischen den 4 verbrückenden CH_2 Kohlenstoffen, in der Abb. bei $r = 0 \text{ \AA}$) und den eingeschlossenen Wassermolekülen dargestellt. Darüber ist maßstabsgerecht eine Darstellung des Monomers gelegt. Der Aufenthaltsort des inneren komplexierten Wassermoleküls liegt im Abstand von etwa 2 \AA vom Calixmittelpunkt, dies entspricht in etwa dem Ort der Ringmittelpunkte der Monomere (Zone I). Bis zu 5 weitere Wassermoleküle halten sich noch innerhalb der Calixöffnung auf, das 2. Maximum liegt noch in der Höhe der SO_3^- Gruppen (Zone II). Zwischen diesen beiden Maxima fällt die PDF nicht auf Null ab, das bedeutet, daß das innere Wassermolekül durchaus von einem der äußeren Wassermoleküle ausgetauscht werden kann. Die **Winkelverteilungen** der komplexierten Wassermoleküle in Abb. 3.43(a) und 3.43(b) zeigen für das innere eine Anordnung, bei der der

Sauerstoff in Richtung C5 - Öffnung zeigt. Dadurch bevorzugen die weiter außen liegende Wassermoleküle eine eher anionische Orientierung.

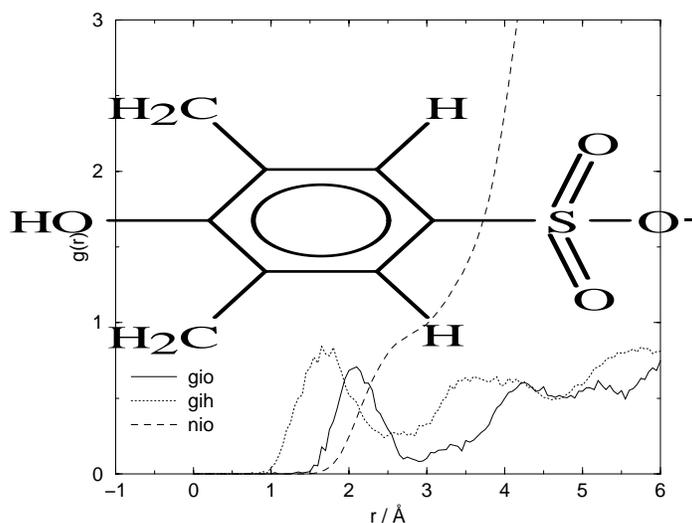


Abbildung 3.42: PDF Calixnullpunkt - Wasser

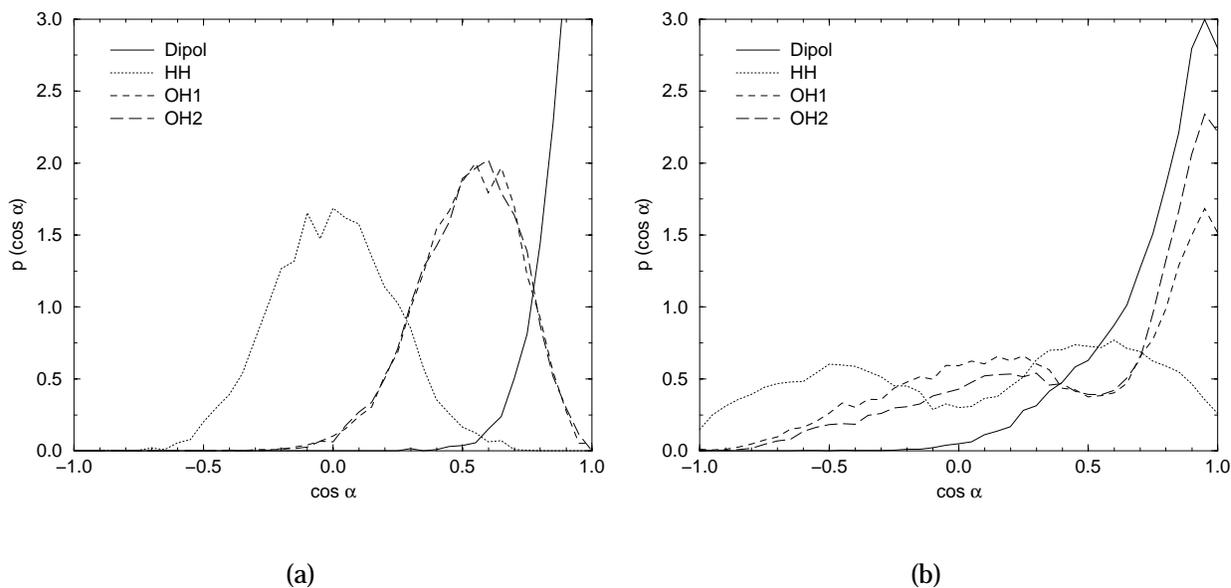


Abbildung 3.43: Orientierungsverteilung der Wassermoleküle in C5 im Abstandsbereich bis zum 1. Minimum der PDF vom C5 Ursprung (Sauerstoff zeigt in die Richtung der Öffnung - "anti-kationisch") (a) und zwischen 1. und 2. Minimum (tendenziell anionisch) (b)

3.4.6 Rotationsdynamik der Wassermoleküle im Wirtmolekül

Abb. 3.44 vergleicht die Umorientierungszeiten τ_2 der in Zone I befindlichen Wassermoleküle mit denen von Bulkwasser und C5. Der Dipolvektor des komplexierten Wassermoleküls reorientiert sich nur geringfügig schneller als C5. Die mit dem Sauerstoff zur C5 Öffnung gerichtete Position wird also bis auf geringfügige Schwankungen beibehalten. Die Umorientierung der HH Vektoren ist aufgrund der mäßigen Statistik schwieriger zu beurteilen. Ihre Aktivierungsenergie scheint sehr klein zu sein, was auf den das komplexierte Wassermolekül umgebenden Raum zurückzuführen ist, das relativ temperaturunabhängig eine Rotation in der energiemäßig isotropen Umgebung erlaubt. Bei 360 K erfolgt die Rotation etwa 2 bis 3 mal schneller als beim Bulkwasser.

Eine nahezu verschwindende Aktivierungsenergie wurde auch schon für die Rotation kleinerer Moleküle in Clathraten festgestellt [101].

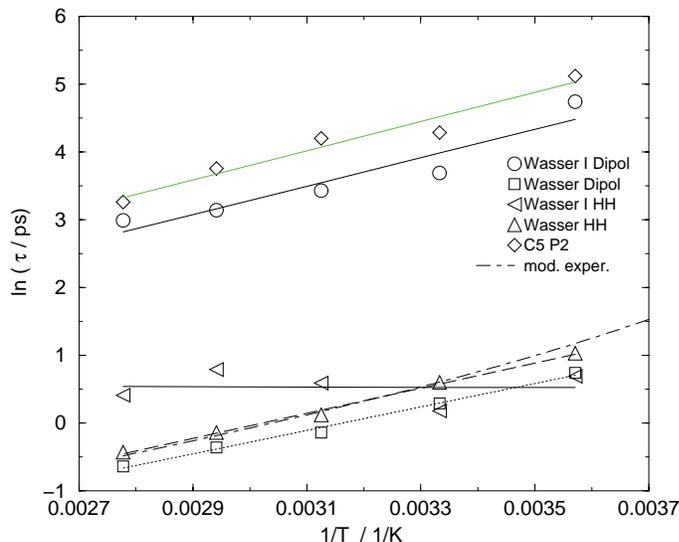


Abbildung 3.44: Arrheniusplot Wasserumorientierungszeiten τ_2 von Bulkwasser und Zone I Wasser

3.4.7 Struktur der Hydrathülle

Die **Paarverteilungsfunktionen** (PDF) zwischen verschiedenen C5 - Gruppen und dem Wassersauerstoff (g_{io}) und dem Wasserwasserstoff (g_{ih}) sind in den Abb. 3.45(a) und 3.45(b) dargestellt. Sie zeigen für die SO_3^- Gruppe eine anionische Form der Komplexbildung durch die Wassermoleküle. Dasselbe gilt für die Phenol OH - Gruppe, deren **Winkelverteilungen** zu den sie umgebenden Wassermolekülvektoren in Abb. 3.45(c) dargestellt ist. Für die CH und CH_2 Gruppen liegt eine eher diffuse bzw. apolare Art der Komplexbildung vor.

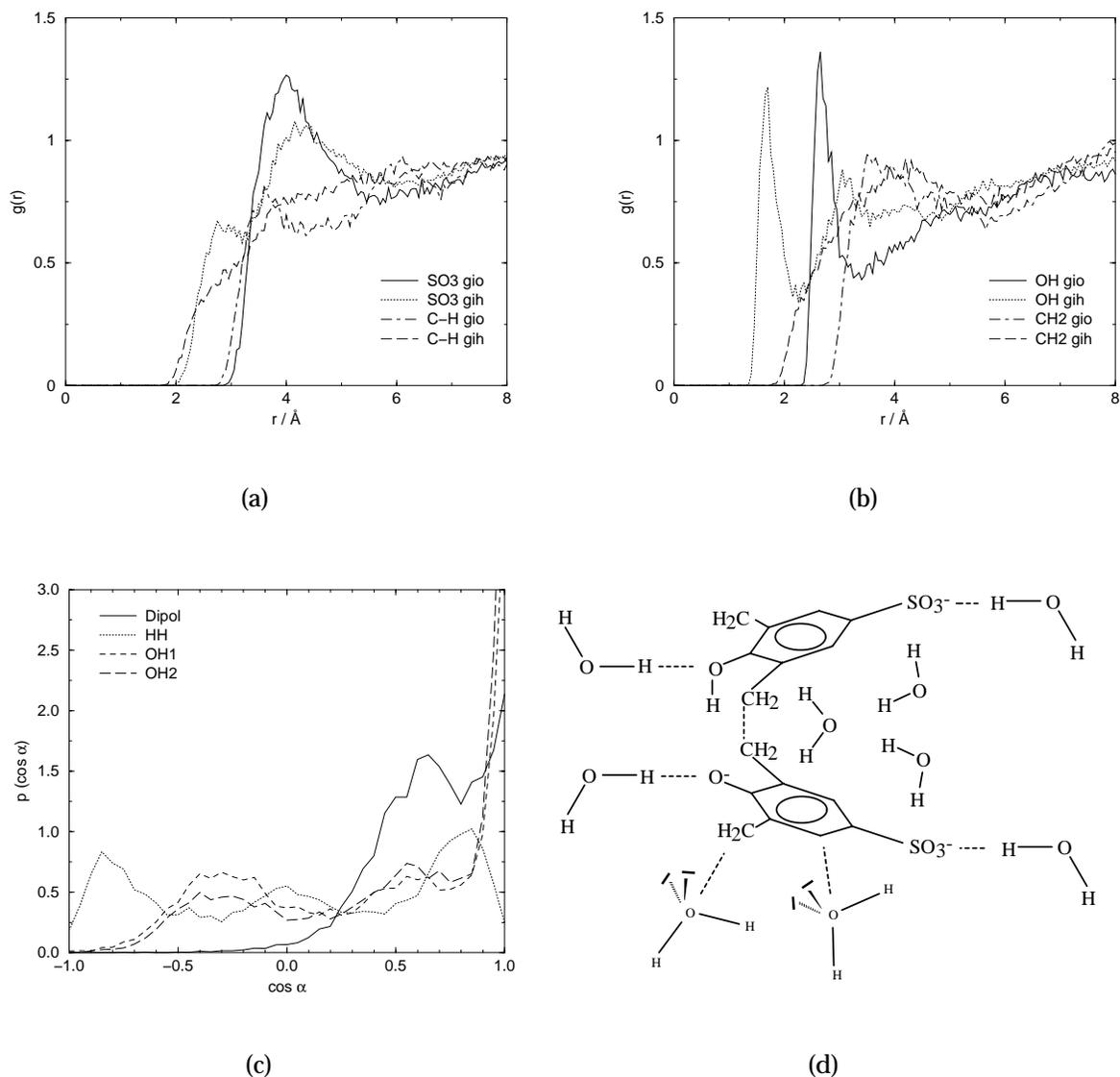


Abbildung 3.45: PDF Referenzatom - Wasser um die SO_3^- Gruppe (anionisch) und die aromatische C-H Gruppe (apolar) von C5 (a), um die Phenol O-H Gruppe (anionisch) und die Methylen CH_2 Gruppe (apolar) von C5 (b), Orientierungsverteilung der Wassermoleküle um die Phenol O-H Gruppe von C5 (die hier nicht dargestellten für die SO_3^- Gruppe sehen sehr ähnlich aus, für die C-H und CH_2 Gruppen liegt eine diffuse Verteilung vor) (c) und schematische Darstellung der sich insgesamt ergebenden Wasserkomplexierung von C5 (d)

Abb. 3.45(d) stellt schematisch die gesamte Form der Komplexierung des C5 durch die Wassermoleküle dar.

Der **Scatterplot** um den Calixmittelpunkt (welcher genau bei $y = 0$ und $z = 0$ liegt; Calixöff-

nung zeigt nach unten) in Abbildung 3.46(a) stellt die Verteilung der Wassermoleküle um C5 dar, in Abb. 3.46(b) ist noch zusätzlich das C5 Molekül mit dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß erstens nicht das gesamte C5 dargestellt ist, sondern nur eine etwa 2 Å dicke Scheibe aus der Mitte des Moleküls projiziert wird. Zweitens gibt es im C5, bedingt durch die Art der Produktion des Scatterplots, schärfere und verwischtere, also unsymmetrische Bereiche (z.B. durch die Schaukelbewegungen der Monomere und die Rotation der Phenol OH - Gruppen. In Übereinstimmung mit der PDF zeigt der Scatterplot bei $y = 0$ und $z = -2$ Å den Aufenthaltsort des komplexierten Wassermoleküls (Zone I). Die darunterliegende Punkthäufungsbereich bei $z = -4$ und $y = -2$ bis $+2$ stellt den Aufenthaltsort der II. Komplexierungszone dar. Eine wiederum darunterliegende III. Komplexierungszone geht schon in die Punktedichte des Bulkwassers über. Sie zieht sich um das gesamte C5 herum. Oberhalb der Phenol OH Gruppen befindet sich die IV. Komplexierungszone. An dieser Abbildung ist auch zu erkennen, daß die Simulationsbox für das Wirt - Gast System groß genug gewählt ist.

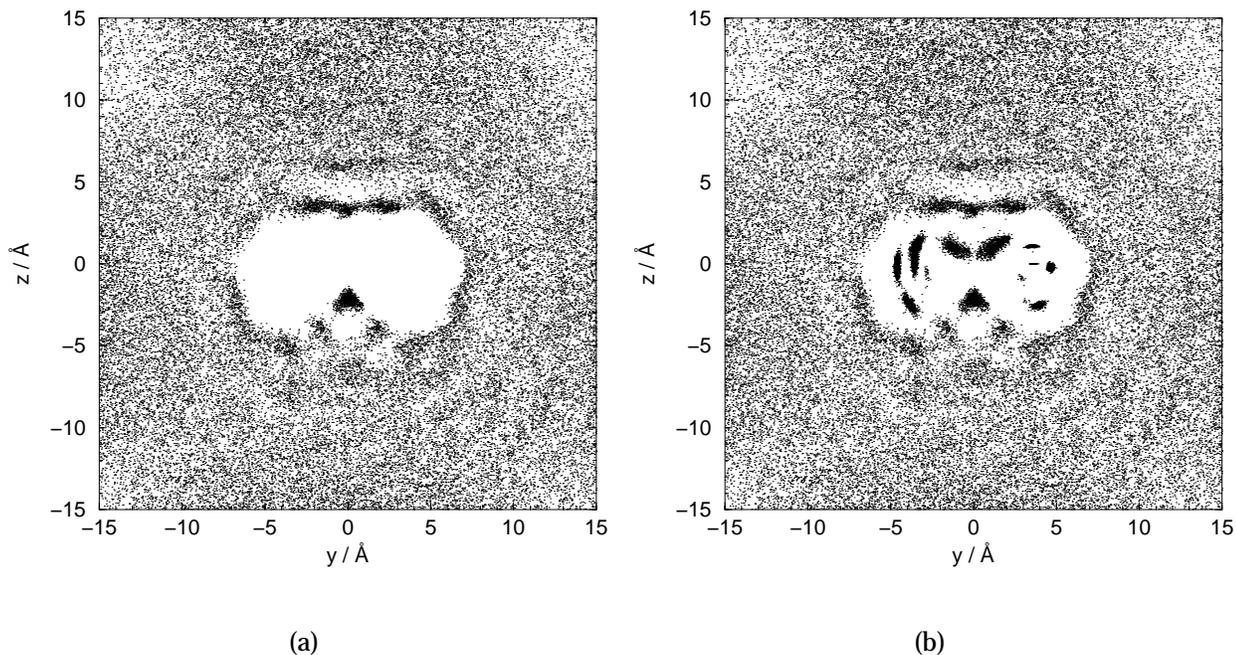


Abbildung 3.46: Scatterplots der Wassermolekülsauerstoffe um C5 bei 280 K in der yz - Ebene, dargestellt ohne (a) und mit C5 (b); $T = 280$ K

In den Abb. 3.47(a), 3.47(b) und 3.47(c) sind die Scatterplots in der xy - Ebene für verschiedene z - Höhen dargestellt. Oberhalb der Phenol OH -Gruppen liegen die Wassersauerstoffe kleeblattförmig "zwischen" den Phenolsauerstoffen.

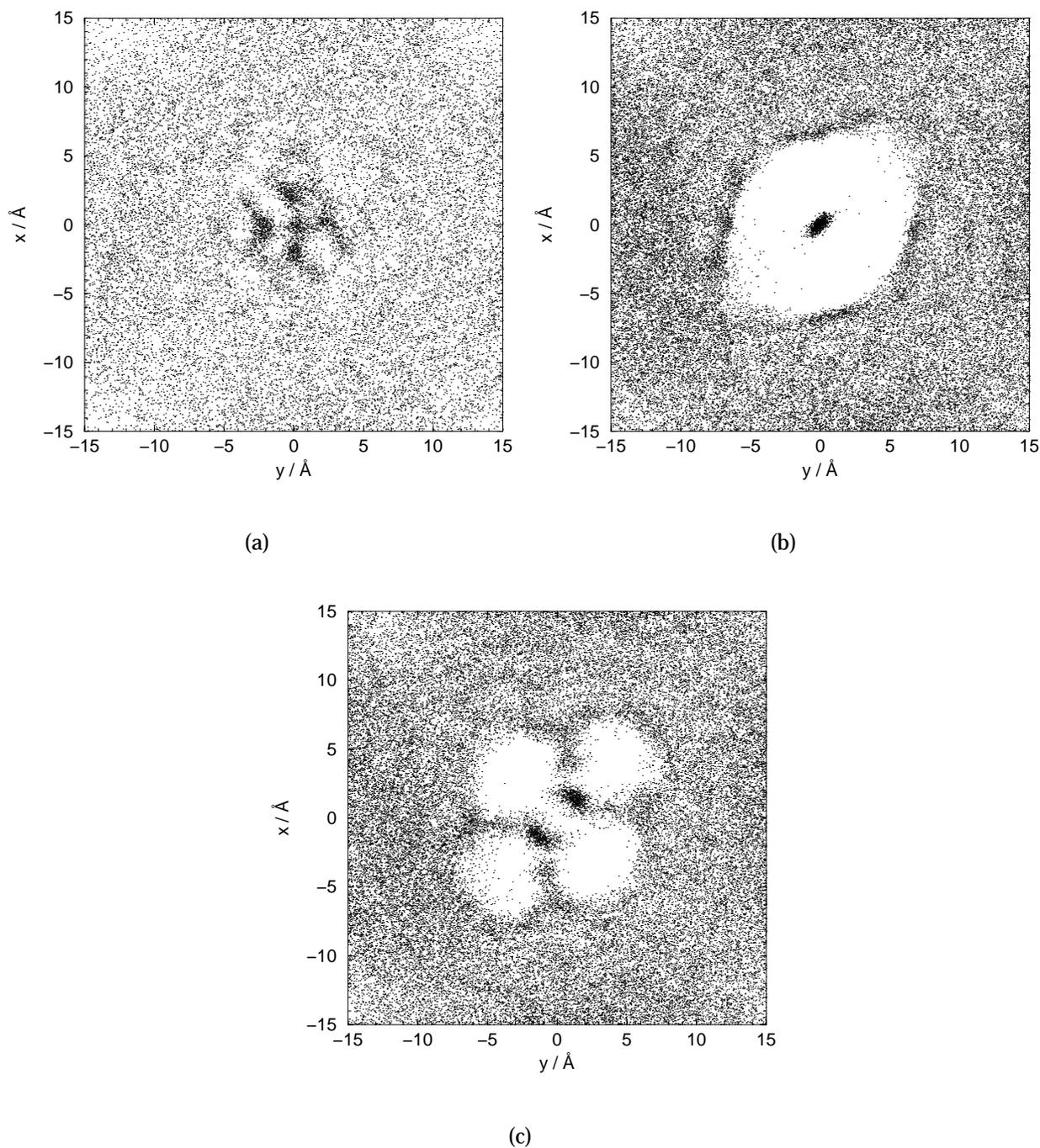


Abbildung 3.47: Scatterplots der Wassermolekülsauerstoffe um C5 bei 280 K in der xy - Ebene oberhalb der Phenol OH - Gruppen (Zone IV) (a), in der Höhe des komplexierten Wassermoleküls (Zone I) (b) und in der Höhe der zweiten Komplexierungszone (Zone II) (c); $T = 280\text{K}$

In der Höhe der I. sowie auch der II. Komplexierungszone wird durch die diagonal liegende elliptische Verteilung des Wasserrandes wiederum deutlich, daß C5 im zeitlichen Mittel

in der "pinched cone" - Konformation vorliegt. Deshalb ist auch die I. Zone etwas elliptisch verschmiert. Die Wassermoleküle der II. Zone liegen kreuzförmig zwischen den SO_3^- Gruppen, wobei genau die Mitte wohl bedingt durch die Wassernetzwerkausbildung ausgespart wird.

Abb. 3.48 zeigt eine Momentaufnahme von C5 und den innerhalb 9 Å Abstand zum Mittelpunkt liegenden Wassermolekülen. Der Deutlichkeit halber sind einige frontal vor C5 liegende Wassermoleküle entfernt worden.

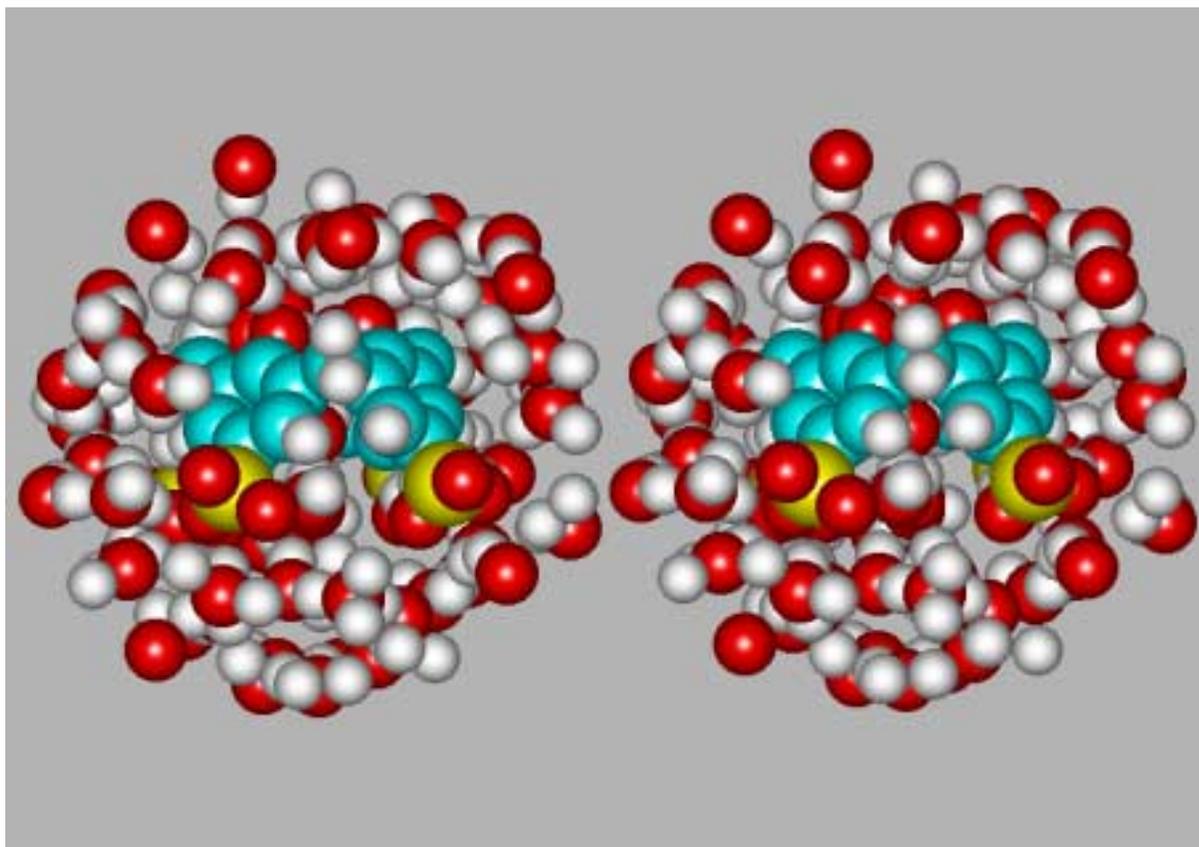


Abbildung 3.48: Stereobild Calix⁵⁻ (C5) mit Wassermolekülen

3.4.8 Austauschverhalten der Hydrathülle

Der Wasseraustausch der verschiedenen Zonen ist in Abb. 3.49(a) als Arrheniusplot dargestellt. Das komplexierte Wassermolekül (Zone I) wird dabei nur wenige Male (3 bis 7 Mal, s. Tab. B.1) innerhalb der Simulationszeit ausgetauscht, die Austauschzeiten liegen also bei wenigen hundert Pikosekunden.

Die Wasserbereiche um die SO_3^- Gruppen und Zone II verhalten sich sehr ähnlich, da sie sich auch zum Teil überschneiden. Innerhalb von 10 bis 40 ps findet hier der Wasseraustausch statt. Oberhalb der Phenol OH - Gruppen (Zone IV) werden die Wassermoleküle

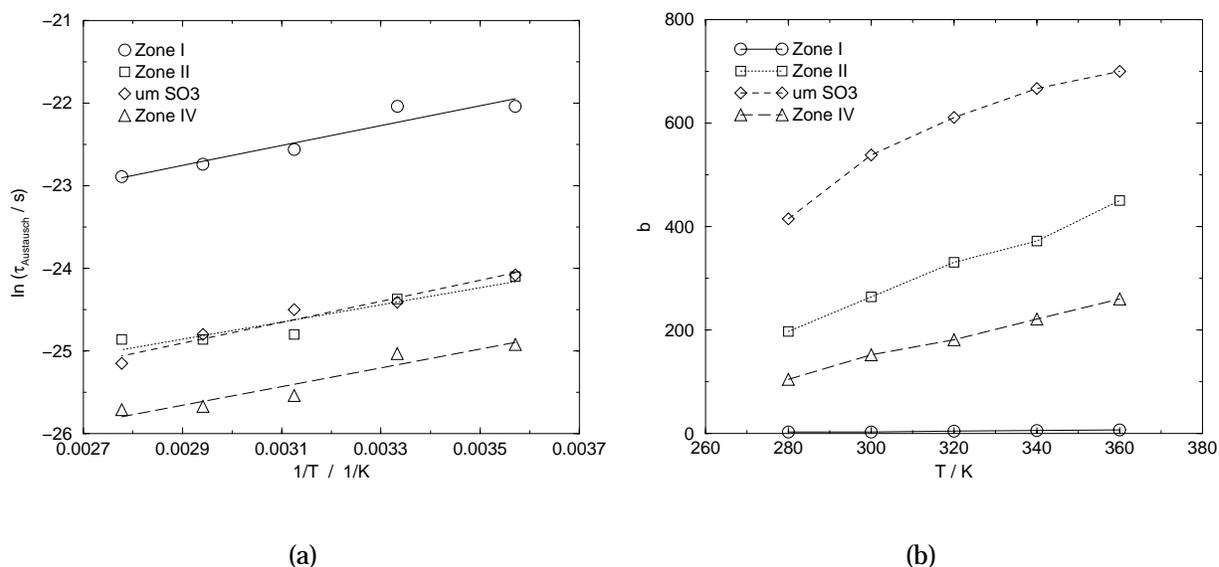


Abbildung 3.49: Arrheniusplot des Wasseraustausches der verschiedenen Zonen (a), und Anzahl beteiligter Wassermoleküle innerhalb 800 ps (b)

noch schneller ausgetauscht, etwa innerhalb 5 bis 15 ps.

Die in Abb. 3.49(b) dargestellte Anzahl der während der Simulation an dieser Zone beteiligten Wassermoleküle steigt mit der Temperatur an. Die Unterschiede der Werte für Zone II, IV und die SO₃⁻ Gruppe ist hauptsächlich auf die unterschiedliche Größe der jeweiligen Hydrathüllen (bis zum 1. Minimum der PDF) zurückzuführen.

Abb. 3.50 zeigt die Abstände der Wassermoleküle zu C5, die sich zeitweilig in C5 (Zone I) aufhalten. Bei 280 K sind dies nur zwei, die sich nach einer Zeit von 236 ps abwechseln. Kurzzeitig halten sie sich auch noch in Zone II auf. Bei 320 K halten sich 5 Wassermoleküle zeitweilig in Zone I auf, wobei Nr. 559 sich sogar zufällig zweimal dort aufhält, obwohl es zwischenzeitlich einen Abstand von bis zu 20 Å zum C5 Mittelpunkt hat. Auch hier sind gewisse Residenzzeiten in Zone II auszumachen.

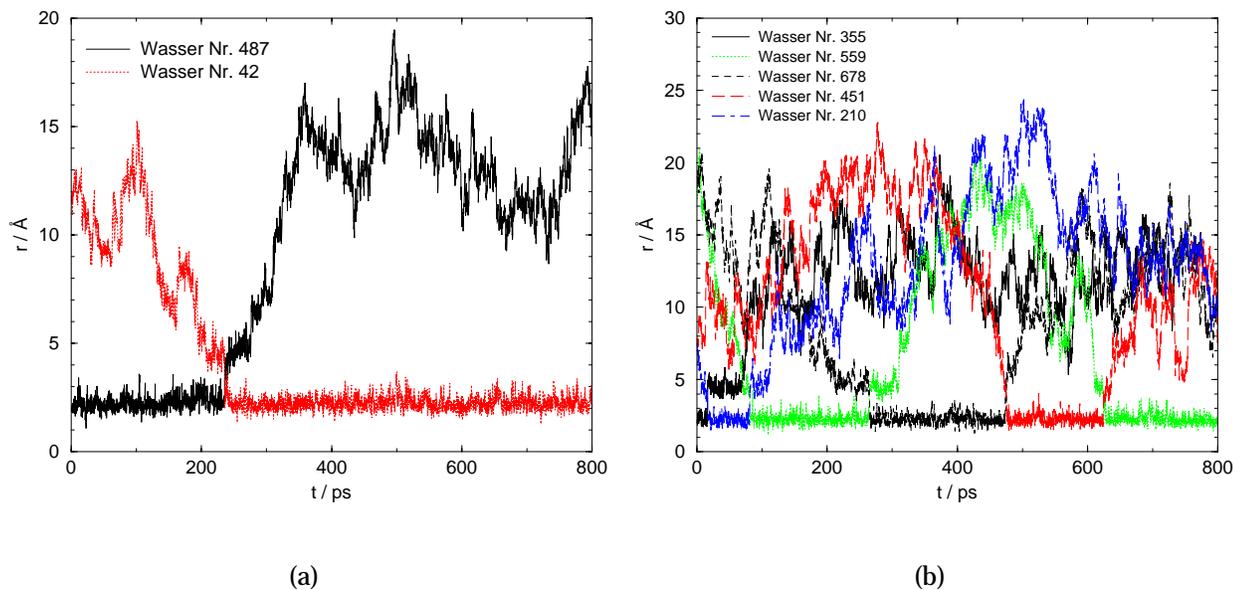


Abbildung 3.50: Zeitverlauf des Abstandes verschiedener Wassermoleküle, die sich auch in C5 aufhalten (Zone I), zum C5 Mittelpunkt bei 280 K (a) und 320 K (b), bei $r = 4.5 \text{ \AA}$ ist auch eine Verweilzeit in Zone II ersichtlich

3.4.9 Hydrodynamische Radien

Die in Abb. 3.51 dargestellten hydrodynamischen Radien aus der Translation sind wiederum wesentlich größer als die aus der Rotation gewonnenen, sie schwanken auch wesentlich stärker. Da die Höhe eines Calixmonomers etwa 7 \AA und der weiteste Abstand zweier gegenüberliegender SO_3^- -Gruppen etwa 15 \AA beträgt, ist der aus τ_2 bestimmte Radius von 5 \AA etwas gering, wiederum scheinen "slip boundary conditions" vorzuliegen.

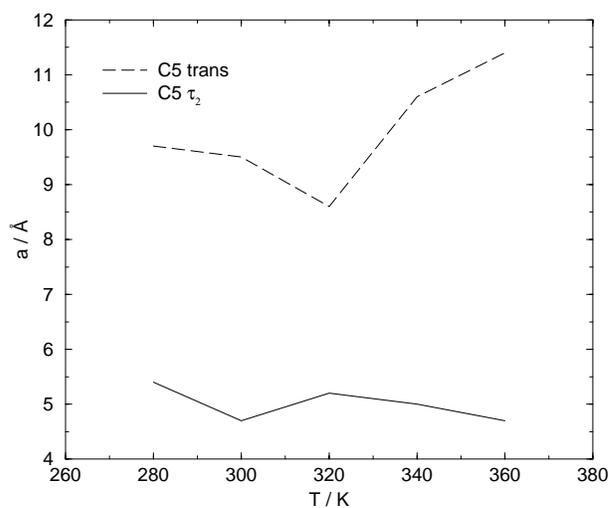


Abbildung 3.51: Hydrodynamische Radien

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Die Translationsdynamik von C5 in Wasser entspricht der mittelgroßer Moleküle.
- Die Rotationsdynamik von C5 in Wasser erfolgt isotrop.
- Die Beweglichkeit der Monomere ist temperaturunabhängig auf geringe konzertierte Schaukelbewegungen beschränkt, die "pinched cone" Konformation liegt bevorzugt vor.
- In der Kavität von C5 befindet sich ein Wassermolekül, welches mit seinem Sauerstoff zur Öffnung gerichtet ist. Es rotiert etwas schneller als Bulkwasser nur um seine Dipolachse. Wie in Clathraten benötigt diese Rotation keine Aktivierungsenergie. Das komplexierte Wassermolekül kann gelegentlich (innerhalb mehrerer hundert ps) von 5 weiteren, sich auf der Höhe der SO₃⁻ Gruppen befindenden Wassermolekülen ausgetauscht werden. Diese sind im Mittel mit einem Wasserstoff auf den Sauerstoff des inneren Wassermoleküls ausgerichtet. Sie werden innerhalb 10 bis 40 ps von den weiter außen liegenden Wassermolekülen ausgetauscht.
- Die weitere Hydrathülle von C5 besteht aus den anionisch komplexierten SO₃⁻ Gruppen, die ihre Wassermoleküle auch innerhalb 10 bis 40 ps austauschen, apolar komplexierten CH und CH₂ Gruppen und wiederum anionisch komplexierten OH Gruppen, welche ihre Wassermoleküle innerhalb 5 bis 15 ps austauschen.

3.5 Kaliumkation (A) - Calix⁵⁻(C5) - Komplex in Wasser

Anhand der Simulation eines K⁺ - Calix⁵⁻ - Komplexes in Wasser wird im Folgenden die Auswertung der Simulationen der Wirt - Gast Komplexe mit Calix in Wasser ausführlich dargestellt.

Das Simulationssystem besteht aus einem Kaliumkation (A) mit den bereits bekannten Åquist - Parametern. Dieses wird zunächst im Vakuum in die Öffnung eines in der cone - Konformation vorliegenden Calix⁵⁻ (C5) eingebracht. Eine kurzzeitige Simulation in diesem Vakuumzustand mit einem sehr kleinen Integrationszeitschritt von 0.2 fs sorgt für die notwendige Relaxation, das heißt, daß mögliche sterische Überlappungen, die durch das Einfügen von Hand entstehen können, wieder entfernt werden. Hierbei nimmt das Kaliumkation schon eine Lage etwa auf der Höhe der Ringmitten der Calixmonomere ein (siehe Abbildung 3.52).

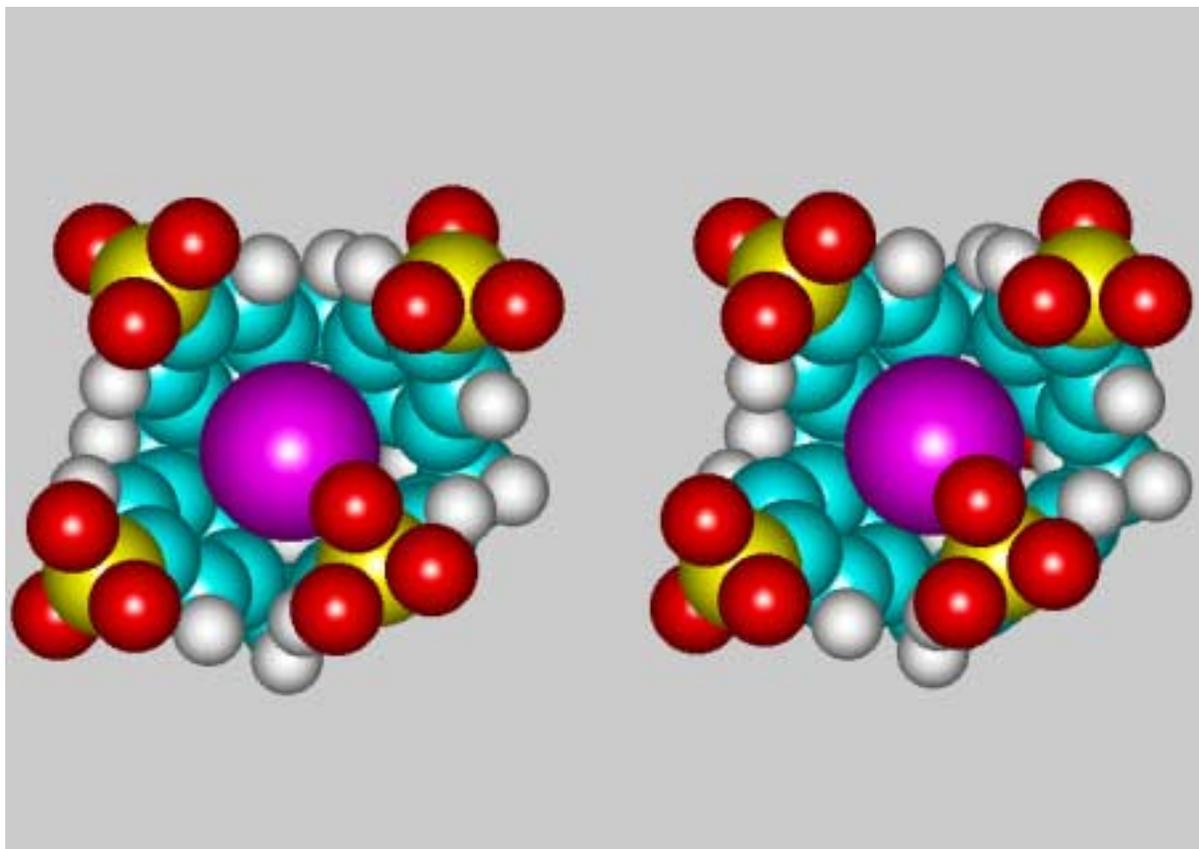


Abbildung 3.52: Stereobild Calix⁵⁻(C5) - K⁺(A)

Anschließend wird der Wirt - Gast Komplex mit Hilfe des *moscito* Befehls *solve* in einen mit SPC/E Wassermolekülen gefüllten Kubus von etwa 30 Å Kantenlänge eingebracht. Dabei werden das Solvat überlappende Wassermoleküle entfernt, in diesem Fall verbleiben 783 H₂O .

Dieses System wird in 5 verschiedenen Simulationen bei 280 K, 300 K, 320 K, 340 K und 360 K wieder einer ersten und einer zweiten Equilibrierung unterworfen. Dabei verbleibt das Kaliumkation im Wirtmolekül. Es folgen die eigentlichen Simulationen über 800 ps mit einem Integrationszeitschritt von 2 fs. Alle 100 Zeitschritte werden die Daten abgespeichert, es liegen also 4000 Snapshots für die Trajektorie vor.

3.5.1 Allgemeine Systemgrößen

Die mittleren Simulationstemperaturen liegen jeweils etwa 0.25 K unter den Solltemperaturen, die Standardabweichungen betragen 4 bis 6 K (siehe auch Tabelle C.1 im Anhang). Die Mittelwerte des Drucks liegen alle bei 0 MPa, ihre Standardabweichungen betragen etwa 40 MPa. Die Boxlängen nehmen mit der Temperatur von 28.8 auf 29.3 Å zu, ihre Standardabweichungen betragen 0.04 Å.

3.5.2 Translationsdynamik

In Abbildung 3.53(a) sind die MQV von K⁺ (A), Calix⁵⁻ (C5) und deren relative MQV für alle 5 Temperaturen dargestellt. Bei der steileren Linie der Linienpaare handelt es sich jeweils um die MQV von A, bei der etwas flacheren um die von C5. Dieser Unterschied, der ein Maß für die Beweglichkeit des Gastes im Wirt darstellt, wird in demselben Diagramm auch durch die 5 flach verlaufenden Linien wiedergegeben, die die relative MQV von A zum Calixmittelpunkt darstellen. Überraschenderweise zeigen die Gäste auch über einen langen Zeitbereich diffusives Verhalten relativ zum Wirt, ohne einen Plateauwert zu erreichen. Allerdings sind die relativen Diffusionskonstanten sehr klein im Vergleich zu denen von C5 und liegen zwischen $D_{\text{trans}} = 0.02 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ bei 280 K und $0.06 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ bei 360 K. Das Kaliumkation ist also im Wirt bis auf kleine Schwingungen relativ fest gefangen. Dies zeigt auch eine optisch Auswertung der Animation der Trajektorie, selbst bei 360 K verharrt A tief in der Kavität des C5, dessen Monomere zeigen lediglich geringe Schaukelbewegungen. Abbildung 3.53(b) stellt den Verlauf der MQV von Wirt und Gast über 400 ps, also der Hälfte des Simulationslaufes, dar. Beide Linien verlaufen jeweils mehr oder weniger nah beieinander. Ein Abflachen der Kurven über diesen Langzeitverlauf ist nur für 2 Temperaturen sicher auszumachen.

In Abbildung 3.54(a) ist der Langzeitverlauf der relativen MQV von Gast zu Wirt dargestellt, ein Abflachen ist nur für die beiden höchsten Temperaturen zu erkennen.

Im Arrheniusplot (Abb. 3.54(b)) für Wasser, A, C5 und A relativ zu C5 liegen die über die ersten 20 ps bei verbesserter Statistik ermittelten Werte gut bei ihren Ausgleichgeraden. Die Selbstdiffusion zeigt also Arrheniusverhalten, die Aktivierungsenergien liegen zwischen 12 und 15 kJ/mol.

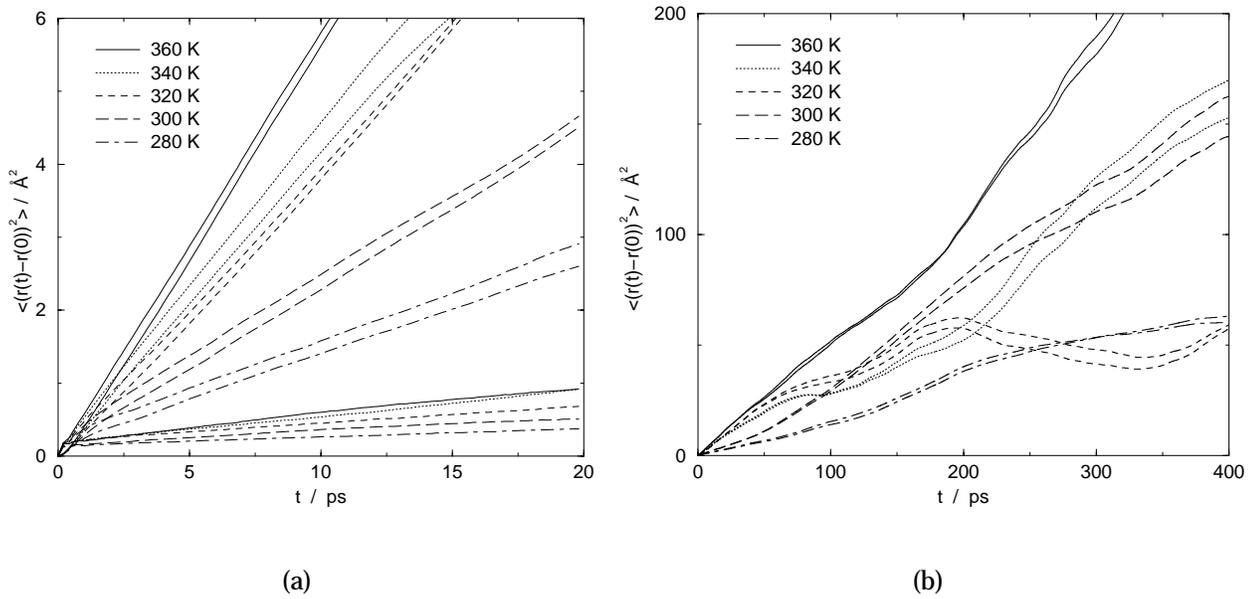


Abbildung 3.53: MQV von A, C5 und relativ zueinander (a), Langzeitverlauf der MQV von A und C5 (b)

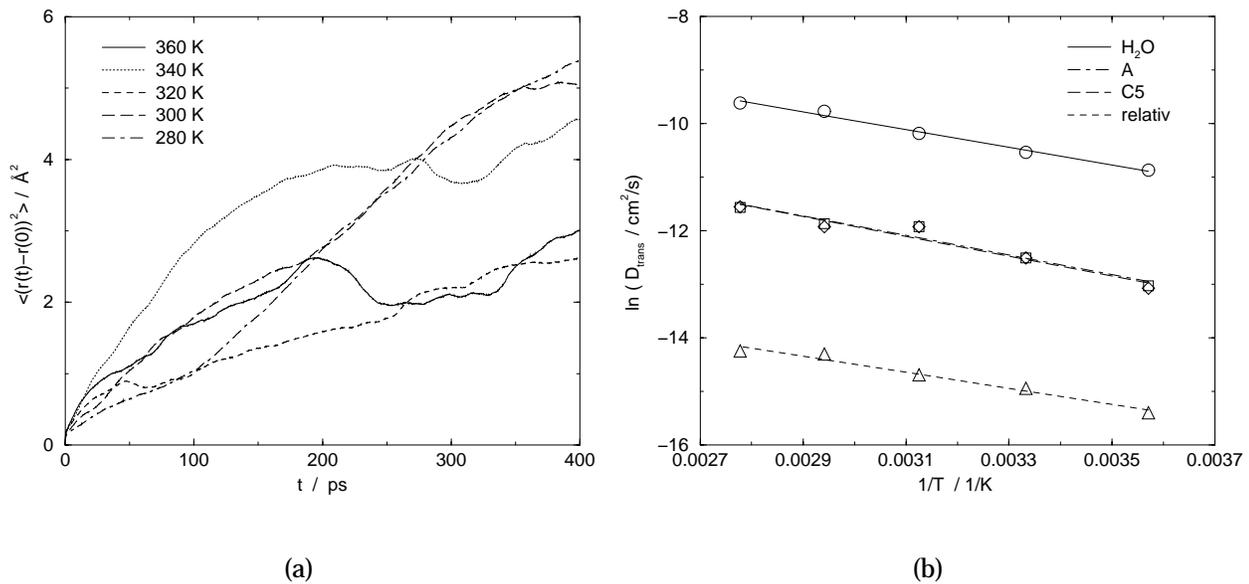


Abbildung 3.54: Langzeitverlauf der relativen MQV (a), Arrheniusplot aller MQV (b)

3.5.3 Rotationsdynamik

Der in Abb. 3.55(a) dargestellte Arrheniusplot der Rotationsdiffusionskoeffizienten parallel und senkrecht zur z - Achse des Wirt - Gast Komplexes zeigt für beide Reihen einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf. Die Verhältnisse beider Koeffizienten (siehe Tabelle C.1) liegen nahe bei eins, die Rotation erfolgt also isotrop. Die Aktivierungsenergien liegen alle bei etwa 15 kJ/mol.

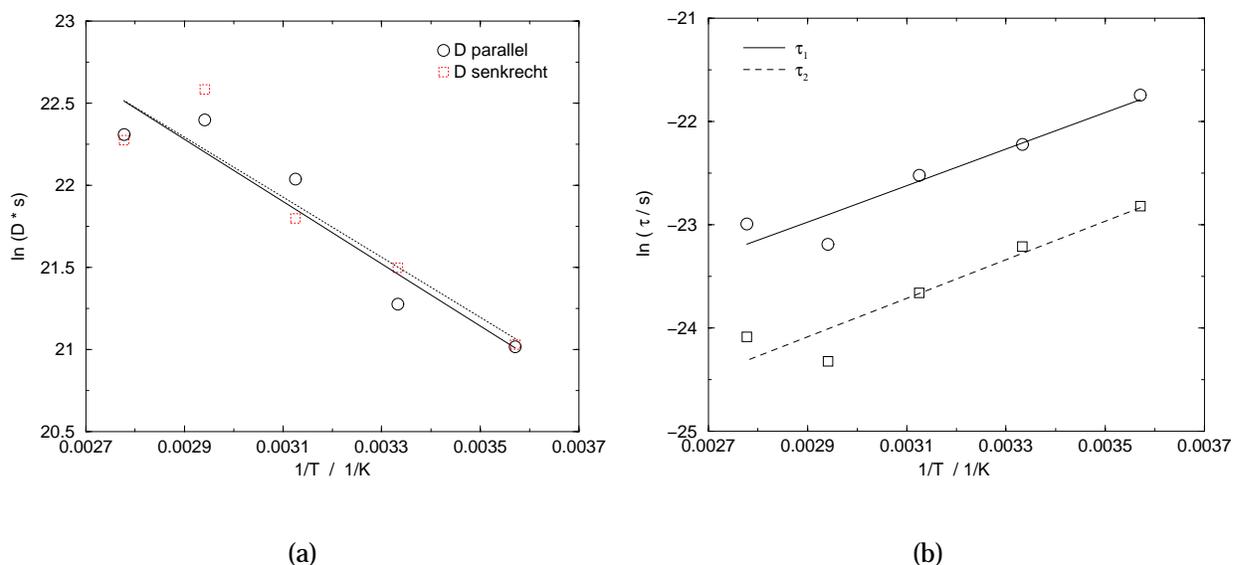


Abbildung 3.55: Arrheniusplot der C5 Rotation mit komplexiertem K^+ ($\ln(D_{\text{parallel}} \cdot s) = -1893 \frac{K}{T} + 27,77$, $\ln(D_{\text{senkrecht}} \cdot s) = -1826 \frac{K}{T} + 27,59$) (a), Arrheniusplot der Umorientierungszeiten (b)

3.5.4 Position des Gastmoleküls im Wirtmolekül

In Abb. 3.56 ist die PDF zwischen dem Calixmittelpunkt (die Mitte zwischen den 4 verbrückenden CH_2 Kohlenstoffen, in der Abb. bei $r = 0 \text{ \AA}$) und A für alle 5 Temperaturen dargestellt. Darüber ist maßstabsgerecht eine Darstellung des Monomers gelegt. Der mittlere Aufenthaltsort von A liegt im Abstand von etwa $1,2 \text{ \AA}$ vom Calixmittelpunkt, dies entspricht in etwa dem Ort der Ringmittelpunkte der Monomere. Genau zwischen den π -Elektronensystemen aller 4 Monomere ist also für das Kaliumkation temperaturunabhängig der energetisch günstigste Aufenthaltsort.

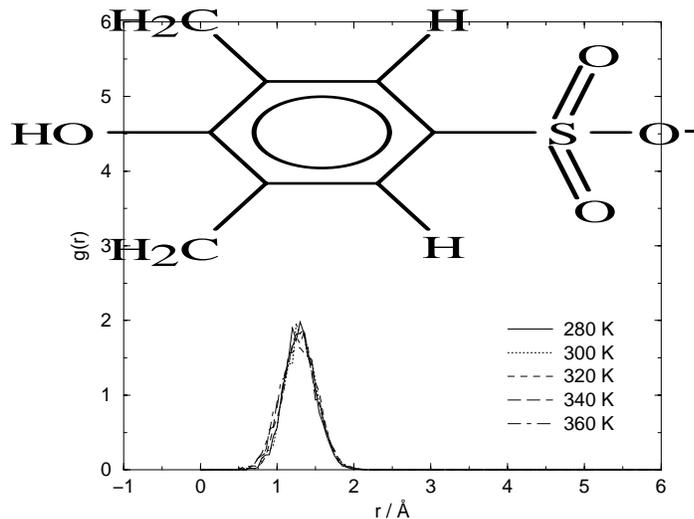


Abbildung 3.56: PDF Calixmittelpunkt - Ion, gemittelt über 800 ps

3.5.5 Struktur der Hydrathülle

In Abbildung 3.57(a) sind die **Paarverteilungsfunktionen** (PDF) zwischen dem komplexierten A und dem Wassersauerstoff (g_{io}) und zwischen A und dem Wasserwasserstoff (g_{ih}), sowie die Anzahl der nächsten Wassernachbarn (n_{io}) um A für alle 5 Temperaturen dargestellt. Dabei ist jedoch zu beachten, daß die PDF um A bis zu einem Abstandsbereich von etwa 5 Å auf den Winkelbereich der Calixöffnung beschränkt ist, bzw. nur in dieser Richtung Wassermoleküle bis an A heranreichen. Deshalb sinkt auch die **Anzahl der nächsten Wassernachbarn** (NF) bis zum 1. Minimumsabstand der g_{io} PDF von 7 auf 1.3, wie in Abb. 3.57(b) ersichtlich ist, bei der für 300 K g_{io} , g_{ih} und n_{io} für das freie Kaliumkation mit dem komplexierten verglichen wird. Da die Formen der PDF übereinstimmen und auch die in Abb. 3.57(c) dargestellten **Winkelverteilungen** die gleichen Kurven wie für das freie A zeigen, liegt für A wiederum die in Abb. 3.27(a) gezeigte Form der planaren kationischen Komplexierung vor.

Der **Scatterplot** um den Calixmittelpunkt (welcher genau bei $y = 0$ und $z = 0$ liegt; Calixöffnung zeigt nach unten) in Abbildung 3.57(d) zeigt bei $y = 0$ und $z = -1$ in Übereinstimmung mit der PDF den Aufenthaltsort des Kaliumkations (Zone I). Die darunterliegende Zone II bei $z = -4$ und $y = -2$ bis $+2$ stellt den Aufenthaltsort der das Kaliumkation hydratisierenden Wassermoleküle dar. Eine wiederum darunterliegende Hydratzone (Zone III) geht schon in die Punktedichte des Bulkwassers über. Sie zieht sich um das gesamte C5 herum, lediglich oberhalb des auch als Punktehäufung dargestellten C5 deutet sich nochmal eine innere Zone (Zone IV) an. Hier werden die Phenol OH Gruppen hydratisiert. An dieser Abbildung ist auch zu erkennen, daß die Simulationsbox für das Wirt - Gast System groß genug gewählt ist.

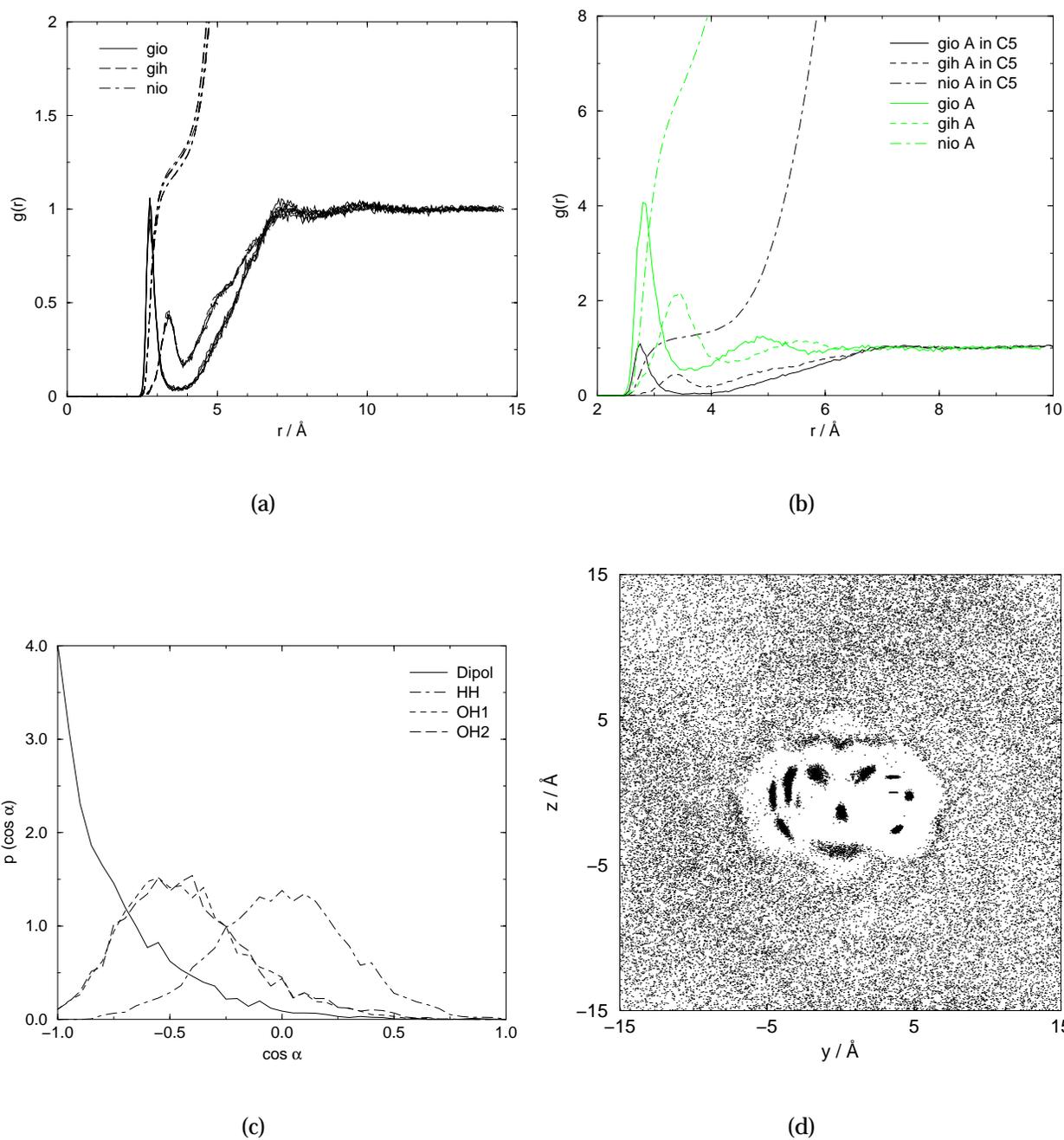


Abbildung 3.57: PDF Ion - Wasser und NF n_{io} für A in C5 bei allen 5 Temperaturen (a) und Vergleich mit freiem A bei 300 K (b), Wahrscheinlichkeitsverteilung der Winkel zwischen A in C5 und den Wasservektoren zeigt kationische Komplexierung (c), Scatterplot in yz -Ebene bei 360 K (d)

3.5.6 Austauschverhalten der Hydrathülle

Der Wasseraustausch der 1. Hydrathülle um A ist in Abb. 3.58(a) sowohl für das freie als auch das komplexierte A dargestellt. Es zeigt sich, daß die Austauschzeiten für A in C5 etwa um einen Faktor 3 länger sind. Die in Abb. 3.58(b) dargestellte Anzahl der während der Simulation beteiligter Wassermoleküle an dieser Hydrathülle ist auch um einen Faktor 2 bis 4 geringer als beim freien A (vergl. Abb. 3.18(d)).

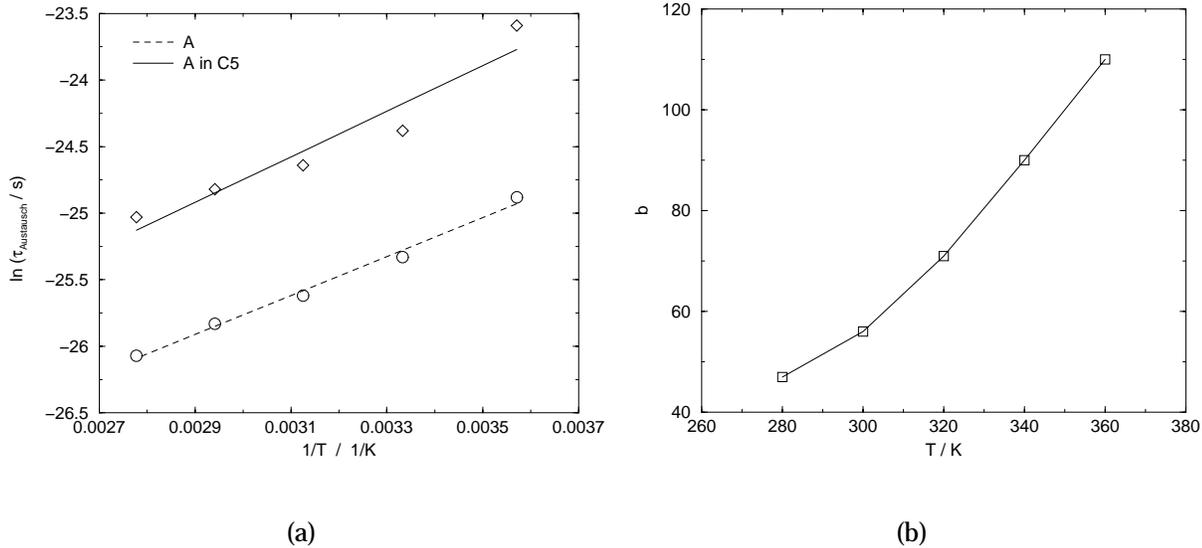


Abbildung 3.58: Arrheniusplot des Wasseraustausches der 1. Hydrathülle um A (a), und Anzahl beteiligter Wassermoleküle innerhalb 800 ps (b)

3.5.7 Hydrodynamische Radien

Die in Abb. 3.59 dargestellten hydrodynamischen Radien aus der Translation sind wiederum wesentlich größer als die aus der Rotation gewonnenen, sie schwanken auch wesentlich stärker. Da die Höhe eines Calixmonomers etwa 7 \AA und der weiteste Abstand zweier gegenüberliegender SO_3^- -Gruppen etwa 15 \AA beträgt, erscheint der aus τ_2 bestimmte Radius von 5 \AA etwas gering. Er ist aber wiederum mit den "slip boundary conditions" erklärbar.

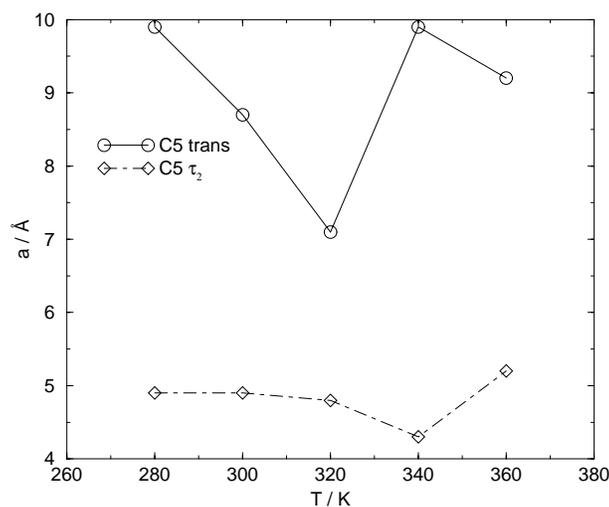


Abbildung 3.59: Hydrodynamische Radien

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Das Kaliumkation hält sich tief in der Kavität von C5 in der Höhe der Ringmitten auf und vollführt dort nur kleine Schwingungsbewegungen.
- Die Anzahl der nächsten Wassernachbarn zum Kaliumkation sinkt von 7 im unkomplexierten Zustand auf 1.3. Diese Wassermoleküle liegen wiederum in der planaren kationischen Komplexierungsorientierung vor; sie liegen im Bereich der Öffnung der Kavität.
- Die Umorientierung des Wirt - Gast Komplexes erfolgt isotrop.

3.6 Wirt - Gast Komplexe in Wasser

Die 6 verschiedenen Gastmoleküle (siehe Abb. 3.20) Kaliumkation (A), Ammonium (B), Tetramethylammonium (C), Anilinum (D), Trimethylbenzylammonium (E) und 1-Adamantanylammonium (F) mit den Partiaalladungen aus Abb. 3.21 und 3.22 werden in p-Sulfonato-Calix[4]aren⁵⁻ (C5) eingebracht und im Vakuum für wenige Pikosekunden equilibriert. D und F drehen sich dabei schon unabhängig von der Startanordnung mit ihren NH₃ - Gruppen in die Öffnung von C5. Anschließend wird jeder Wirt - Gast Komplex in einer mit ca. 785 Wassermolekülen gefüllten Box mit einer Kantenlänge von etwa 30 Å solvatisiert. Je 5 Simulationen bei konstantem Druck bei 280 K, 300 K, 320 K, 340 K, und 360 K werden durchgeführt. Die Simulationen über 1000 ps bestehen aus 500000 Simulationszeit-schritten zu je 2 fs, alle 0.2 ps werden die Daten abgespeichert, die Trajektorien bestehen also aus 5000 Datensätzen.

3.6.1 Allgemeine Systemgrößen

Die mittleren Simulationstemperaturen liegen jeweils 0.25 K unter den Solltemperaturen, ihre Standardabweichungen betragen etwa 5 K (siehe auch die Tabellen im Anhang C). Die Mittelwerte des Drucks liegen alle bei 0 MPa, die Standardabweichungen betragen etwa 40 MPa.

Die Boxlängen nehmen mit der Temperatur von etwa 28.8 auf 29.3 Å zu. Die Standardabweichungen von etwa 0.04 Å sind dabei sehr gering.

3.6.2 Translationsdynamik

In Abb. 3.60 ist der Arrheniusplot für die aus den Anfangsbereichen (erste 50 ps) der mittleren quadratischen Verschiebungen gewonnenen Translationsselfdiffusionskoeffizienten dargestellt. Für die Wirtmoleküle C5 (Abb. 3.60(a)) liegen alle Werte mit einer gewissen Schwankungsbreite übereinander, d.h. daß die Translationsbewegung des Wirtmoleküls (Masse 739.7 u) von der Masse der hier eingelagerten Gastmoleküle (Massen 18 u bis 152 u) relativ unabhängig ist. Für 300 K beträgt der Wert $0.35 \pm 0.05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Der hier nicht dargestellte Arrheniusplot für die komplexierten Gastmoleküle verläuft sehr ähnlich.

Erst der Arrheniusplot der Wirt - Gast Relativbewegung (Abb. 3.60(b)) läßt eine Systematik erkennen: in der unteren Gruppe nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Größe der Gastmoleküle zu, in der oberen, schnelleren Gruppe ist das apolare (bzw. außen nur wenig positiv partialgeladene) Gastmolekül C ein wenig schneller als das größere apolare Gastmolekül E. Für die Gastmoleküle mit den hydrophilen Gruppen bedeutet das, daß die Wirt - Gast WW um so stärker ist, je tiefer die Gäste in das Wirtmolekül hineinreichen. Dies überkompensiert sogar den Effekt, daß die Relativbewegung zwischen größer werdenden

wechselwirkenden Partnern normalerweise langsamer wird. Aus der Translationsdynamik kann also geschlossen werden, daß die beiden apolaren Gastmoleküle schwächer an das Wirtmolekül gebunden sind. Interessant ist, daß Wirt und Gast weiter relativ zueinander eine Diffusionsbewegung ausführen, allerdings wegen der attraktiven WW relativ langsam. Die Aktivierungsenergien aller Translationsbewegungen liegen bei 10 bis 16 kJ/mol.

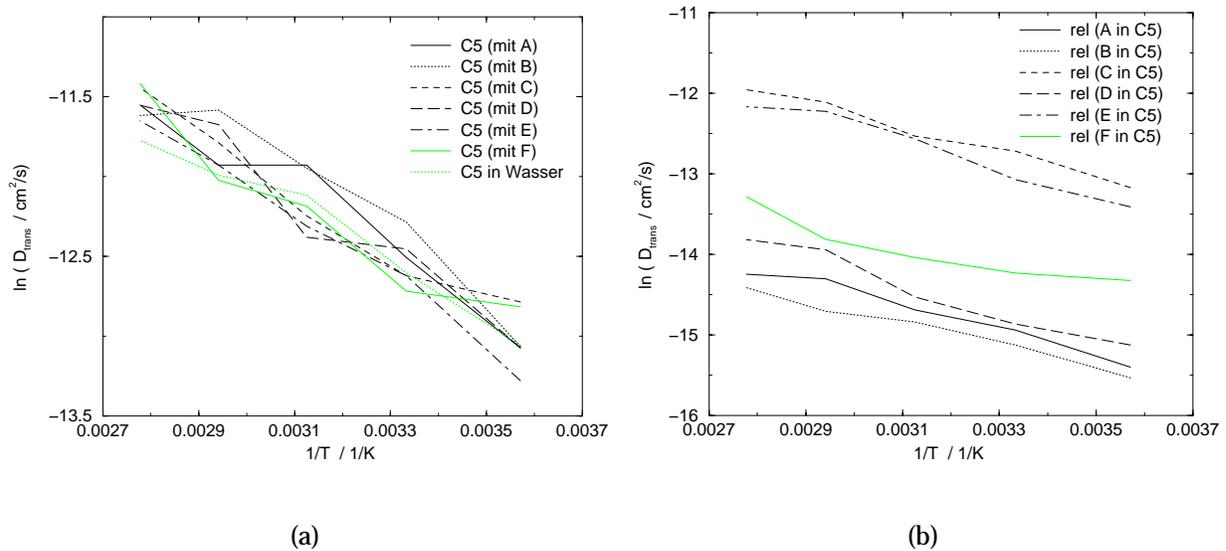


Abbildung 3.60: Arrheniusplot des Wirtmoleküls (Mittelwert: $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C5}} / \text{cm}^2/\text{s}) = -1853 \frac{\text{K}}{\text{T}}$ – 6.35) (a) und der Wirt - Gast Relativbewegung (b)

3.6.3 Rotationsdynamik des Wirtmoleküls

Abb. 3.61 zeigt den Arrheniusplot der nach Lynden-Bell und Stone (wie im Kapitel "Rotationsdiffusion" beschrieben) ermittelten Reorientierungszeiten. Da mit der Abfolge der eingelagerten Gastmoleküle kein Trend im Rotationsverhalten festzustellen ist (siehe Tabellen C.2 bis C.6 im Anhang C) und jeder einzelne Wert schon eine große Schwankungsbreite aufweist, wird hier über alle Wirt - Gast Simulationen gemittelt. Der Gesamtfehler wird, wie eingezeichnet, dabei auf etwa 30 Prozent geschätzt. Die Aktivierungsenergien betragen etwa 15 kJ/mol.

Die in Tabelle 3.3 angegebenen Verhältnisse von τ_1 und τ_2 lassen sehr gut auf Debye'sches Rotationsdiffusionsverhalten schließen.

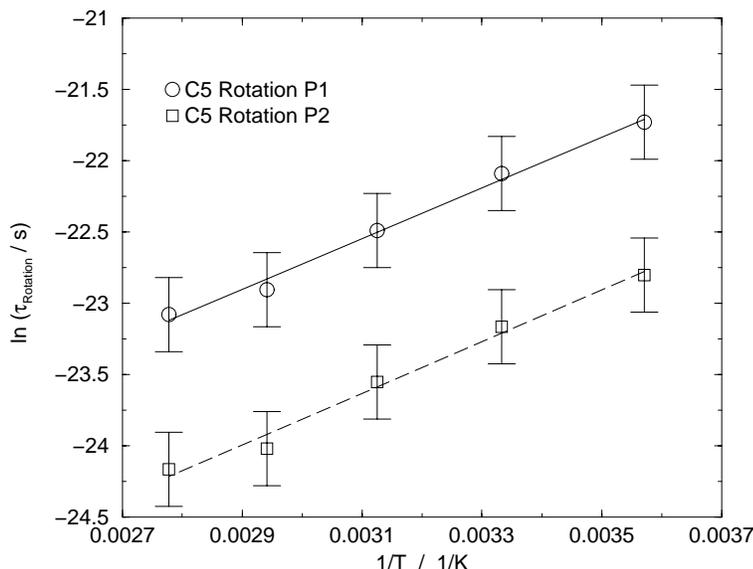


Abbildung 3.61: Arrheniusplot der UKF P1 und P2 von C5 ($\ln(\tau_1/s) = 1776 \frac{K}{T} - 28.05$ und $\ln(\tau_2/s) = 1808 \frac{K}{T} - 29.24$), gemittelt über alle Wirt - Gast Simulationen

C5 Rotation	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
τ_1 /ps	366	254	170	113	95	14.8
τ_2 /ps	125	87	59	37	32	15.0
τ_1/τ_2	2.93	2.92	2.88	3.05	2.97	–

Tabelle 3.3: Mittelwerte und Verhältnis von τ_1 und τ_2

3.6.4 Position und Orientierung der Gastmoleküle im Wirtmolekül

In Abb. 3.62 ist die PDF zwischen dem Calixmittelpunkt (die Mitte zwischen den 4 verbrückenden CH_2 Kohlenstoffen, in der Abb. bei $r = 0 \text{ \AA}$) und den Stickstoffen der Gastmoleküle bzw. K^+ jeweils für 300 K dargestellt. Das Calixmonomer ist maßstabsgerecht darüber gelegt. Hier zeigt sich, daß A und B am selben Ort im Abstand von etwa 1.2 \AA zum Calixmittelpunkt liegen und sich sehr ähnlich verhalten. Bedingt durch die zunehmende Größe von D und F können deren Stickstoffe weniger tief in der Kavität eingelagert werden (1.6 \AA und 2.4 \AA), sie verbleiben aber immer noch in der Höhe der Benzolringe. Die beiden (apolaren) Moleküle C und E werden, trotzdem sie kleiner als Gastmolekül F sind, erst weiter außen in der Höhe der SO_3^- - Gruppen bei 4.1 \AA und 4.4 \AA festgehalten. Das Vorhandensein der beiden energetisch begünstigten Positionen im Wirtmolekül wird durch den Verlauf der ebenfalls dargestellten Verläufe der C5 - Wasserpaarverteilungsfunktionen g_{io} und g_{ih} aus der Simulation von C5 in Wasser bestätigt.

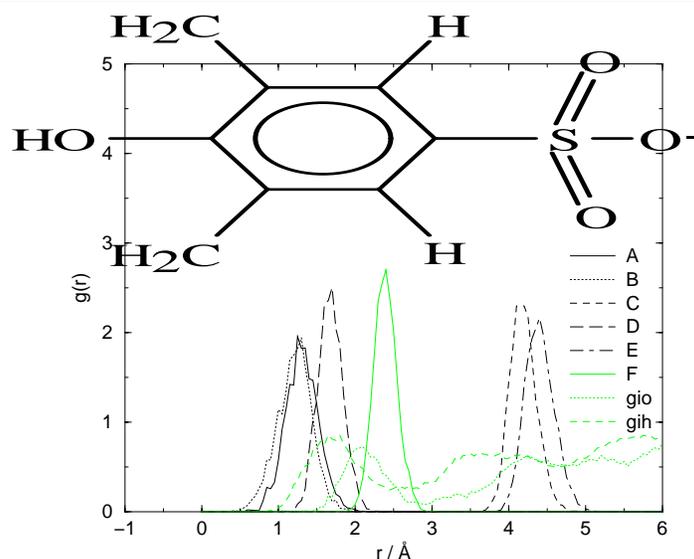


Abbildung 3.62: PDF Calixnullpunkt - Gastmolekülstickstoffe bzw. K^+

Die **Winkelverteilungen** diverser Gastmolekülvektoren zum Calixmittelpunkt (im Anhang C ausführlicher dokumentiert) geben die bevorzugten Orientierungen der Gastmoleküle im Wirtmolekül an. In manchen Fällen sind auch die **Torsionswinkelverteilungen** (in Anhang C dargestellt) noch nützlich, um Orientierungsmöglichkeiten oder Übergänge zu verdeutlichen.

Für das Ammoniumion (B) zeigen alle N - H Vektoren dieselbe Winkelverteilung (s. Abb. C.3) : 2 leicht ausgeprägte Maxima bei etwa 70 und 140 Grad, dazwischen fällt die Verteilungskurve nur leicht ab. Zwei N - H Bindungen spreizen sich also um die Richtung zum Calixmittelpunkt, die anderen beiden zeigen bedingt durch die tetraedrische Bindungsanordnung schräg nach außen (siehe Abb. 3.66(b)). B kann also in C5 relativ frei rotieren, alle 4 bestehenden Möglichkeiten zur Einnahme der bevorzugten Orientierung kommen gleich häufig vor.

Für das Tetramethylammonium (C) ergeben die Winkelverteilungen (s. Abb. C.7(a)) , daß eine CH_3 - Gruppe direkt auf den Calixmittelpunkt zeigt, während die 3 anderen tetraederbedingt schräg nach außen zeigen (s. Abb. 3.66(c)). Die erstere Orientierung wird jedoch nur von 2 der 4 vorhandenen CH_3 - Gruppen während der Simulationsdauer jemals eingenommen, aus den unterschiedlichen Peakhöhen läßt sich entnehmen, daß die mit "C4" bezeichnete CH_3 - Gruppe am häufigsten auf den Calixmittelpunkt zeigt. Zwischen den Maxima fallen die Winkelverteilungen fast auf 0 ab. Eine Umorientierung des Gastmoleküls C im Wirtmolekül geschieht also nicht kontinuierlich, sondern sprungweise. Die Torsionswinkelverteilungen zwischen 2 gegenüberliegenden Calixmethylenkohlenstoffen, dem Stickstoff und den Tetramethylammoniumkohlenstoffen (s. Abb.C.7(b)) bestätigen dieses Ergebnis: nur die mit "C3" und "C4" bezeichneten CH_3 - Gruppen sind überwiegend zum Calixmittelpunkt orientiert (Maxima bei 0 bzw. 360 Grad). Die Maxima bei 90 und 270 Grad und die

dazwischen liegende Zone lassen auf eine etwas eingeschränkte, aber vorhandene Drehbarkeit um die auf den Calixmittelpunkt orientierte z - Achse schließen.

Für Anilinium (D) ergeben die Winkelverteilungen (s. Abb. C.11(a)) , daß die z - Achse (Symmetrieachse von D) senkrecht mit der NH_3 - Gruppe auf den Calixmittelpunkt zeigt (siehe Abb. 3.66(d)). Die Torsionswinkelverteilungen (s. Abb.C.11(b)) zwischen einem Calixmethylenkohlenstoff, Stickstoff, α - Kohlenstoff und den ortho - Kohlenstoffen zeigen Maxima bei 45 und 225 Grad, dazwischen fallen die Verteilungen stark ab. Der Aniliniumbenzolring liegt also parallel zwischen 2 gegenüberliegenden Calixmonomeren. Die Rotation um die z - Achse ist zwar möglich, aber deutlich eingeschränkt und soll hier als Ringflip bezeichnet werden.

Für Trimethylbenzylammonium (E) ergeben die Winkelverteilungen (s. Abb. C.15(a)) , daß eine CH_3 - Gruppe direkt auf den Calixmittelpunkt zeigt, die z - Achse des Gastmoleküls also um den Tetraderwinkel geneigt schräg im Wirtmolekül liegt (siehe Abb. 3.66(e)). Alle 3 CH_3 - Gruppen nehmen mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit diese Position ein, zwischen den Maxima fällt die Verteilungsfunktion stark ab, was wieder auf eine sprunghafte Rotation schließen läßt. Der Benzolring von E nimmt vorwiegend nur 2 äquivalente Orientierungen ein, wobei eine Möglichkeit deutlich wahrscheinlicher als die andere ist. Aus dem deutlichen Abfall der Verteilungsfunktion zwischen den Maxima läßt sich wieder auf einen sprungartigen Ringflip schließen. Die Torsionswinkelverteilungen (s. Abb.C.15(b)) zeigen, daß die z - Achse von E in etwa zwischen 2 nebeneinanderliegenden SO_3 - Gruppen aus dem Wirtmolekül herauszeigt, die CH_3 - Gruppen rotieren sprungweise um die z -Achse. Die Torsionswinkelverteilungen (s. Abb.C.15(c)) für den Benzolring von E zeigen wieder 2 Orientierungsmöglichkeiten, eine davon wird aber meist beibehalten. Dieser Ringflip wird also deutlich behindert.

Für 1-Adamantanylammonium (F) ergeben die Winkelverteilungen (s. Abb. C.19(a)) , daß die z - Achse senkrecht mit der NH_3 - Gruppe auf den Calixmittelpunkt zeigt (siehe Abb. 3.66(f)). Die Torsionswinkelverteilungen (s. Abb.C.19(b)) zwischen einem Calixmethylenkohlenstoff, Stickstoff, dem an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoff und den darauf folgenden Kohlenstoffen zeigen 3 Maxima bei 80, 200 und 320 Grad, dazwischen liegen jeweils noch Nebenmaxima. Zwischen den Maxima fallen die Torsionswinkelverteilungen nur wenig ab. Gastmolekül F ist also im Wirtmolekül relativ frei drehbar um seine z - Achse.

3.6.5 Rotationsdynamik der Gäste im Wirtmolekül

Der Arrheniusplot der Umorientierungszeiten τ_2 der Gastmoleküle im Wirtmolekül (s. Abb. 3.63) veranschaulicht die in den Tabellen im Anhang C berechneten Rotationsgeschwindigkeitsverhältnisse der jeweiligen x - Achsen und z - Achsen der Gast- und Wirtmoleküle zueinander.

Die Rotation von B erfolgt isotrop in C5; B rotiert mehrere hundert Male schneller als C5 und doppelt so schnell wie in Wasser.

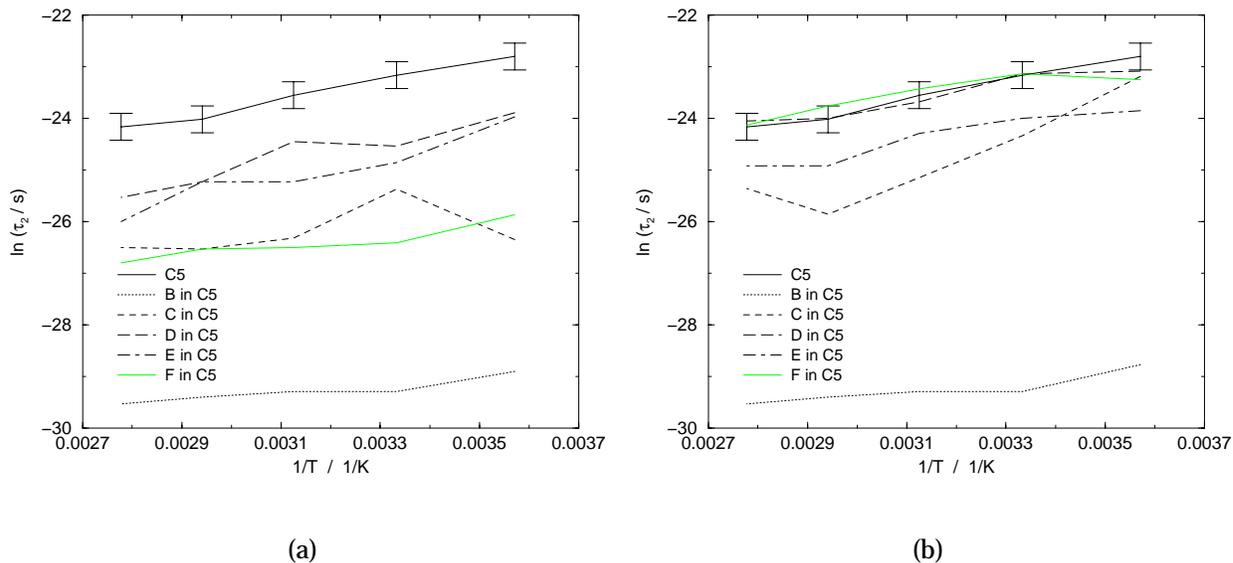


Abbildung 3.63: Arrheniusplot der Umorientierungszeiten τ_2 der Gastmoleküle im Wirtmolekül x - Achse (a) und z - Achse (b)

C rotiert nicht isotrop, die Rotation um die auf den Calixmittelpunkt zeigende Achse erfolgt 10 bis 30 mal schneller als die von C5, die Reorientierung der z - Achse (Librationsbewegung) erfolgt 1 bis 6 mal schneller als die von C5. In C5 reorientiert sich C etwa 3 mal langsamer als in Wasser.

D rotiert um seine senkrecht in C5 stehende z - Achse (Ringflip) etwa 5 mal schneller als C5, seine z - Achse reorientiert sich genau mit der von C5. Auch D reorientiert sich in C5 etwa 3 mal langsamer als in Wasser.

Die Reorientierung von E erfolgt komplizierter, die Reorientierung der x - Achse erfolgt etwa 7 mal schneller als die von C5, die der z - Achse etwa 3 mal schneller. Letzterer Wert kommt dadurch zustande, daß der Benzolring von E um die z - Achse von C5 "präzessiert", also sozusagen in der Kavität "rührt". In C5 reorientiert sich E etwa so schnell wie in Wasser.

F rotiert wie D um seine senkrecht in C5 stehende z - Achse, aber bedingt durch seine weniger eingeschränkte Rotationsmöglichkeit, etwa 20 mal schneller als C5, seine z - Achse reorientiert sich genau mit der von C5. In C5 reorientiert sich F etwa so schnell wie in Wasser.

Resümee : Nur kleine Gastmoleküle wie B erfahren im Wirtmolekül eine freiere Rotationsmöglichkeit als in Wasser, alle größeren Moleküle rotieren im Wirtmolekül genauso schnell oder langsamer als in Wasser.

3.6.6 Struktur der Hydrathülle

In Abbildung 3.64 ist die **Paarverteilungsfunktion** (PDF) zwischen den Stickstoffen der Gastmoleküle bzw. K^+ und dem Wassersauerstoff ihrer Hydrathüllen für 300 K dargestellt. Für A und B sind die ersten Maxima der PDF scharf ausgeprägt und liegen wie auch für die unkomplexierten Ionen bei 2.8 Å. Dann folgt ein ausgeprägtes Minimum bei 3.6 Å, danach steigt die Kurve bis zu einem Abstand von etwa 7 Å kontinuierlich auf eins an. Bei diesem Abstand ist die Kavität schon verlassen und geht in das Bulkwasser über.

Für C und E sind die Maxima breiter und wesentlich schwächer ausgeprägt, bedingt durch die Abschirmung des Stickstoffs durch die Methylgruppen liegen sie wie im unkomplexierten Fall bei 4.7 Å.

Bei D und F gelangen die Wassermoleküle aufgrund der sterischen Hinderung nicht nur durch den Benzolring bzw. den Adamantankäfig, sondern dadurch, daß sich der Stickstoff in der Kavität befindet, gar nicht mehr an den Stickstoff heran (Abstand etwa 7 Å).

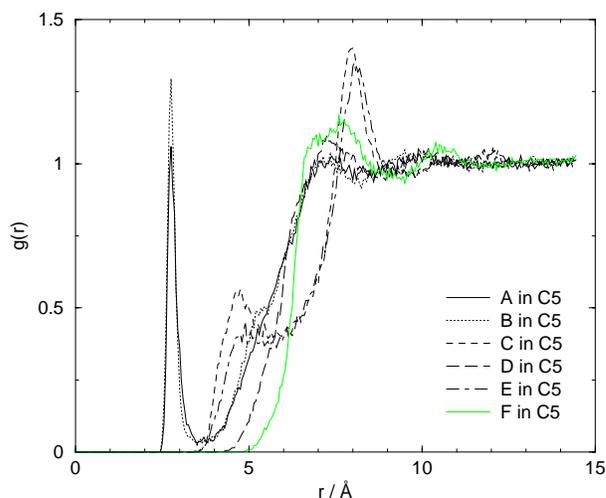


Abbildung 3.64: PDF Gastmoleküle - Wassersauerstoff

Die **Anzahl nächster Wassernachbarn** bis zum 1. PDF Minimum um die Stickstoffe betragen 1.3 für A und B, für die anderen Gastmoleküle ist die Bestimmung dieses Wertes nicht mehr sinnvoll.

In Abb. 3.65 sind sowohl die Aufenthaltsorte der Stickstoffe der Gastmoleküle bzw. K^+ und die PDF g_{io} und g_{ih} aus der Simulation von C5 in Wasser aus Abb. 3.62 als auch die PDF der Hydrathüllen der Gastmoleküle aus Abb. 3.64 zusammen dargestellt, letztere sind jedoch um den mittleren Abstand des Gastmoleküls nach außen verschoben. Darüber ist maßstabsgerecht ein Calixmonomer dargestellt. Somit ergibt sich ein vollständiges Bild des Komplexierungsverhaltens:

Die Gastmoleküle A und B liegen tief in der Kavität, ihre kationische Wasserhydrathülle liegt auch noch innerhalb der SO_3^- - Gruppen. Die Stickstoffe von D und F reichen fast ge-

nauso tief in die Öffnung, bedingt durch die Größe der Gastmoleküle und deren apolares äußeres Ende beginnt deren Hydrathülle erst weit außerhalb der Öffnung. Die Stickstoffe von C und E liegen in etwa an der Stelle der Hydrathülle von A und B, ihre apolare Hydrathülle wiederum beginnt auch sehr weit außen.

Befinden sich nur Wassermoleküle in C5 (g_{io} und g_{ih}), so halten sie sich bevorzugt ebenso tief wie der Stickstoff von D und F in der Öffnung auf, eine zweite Zone befindet sich am Rand der Öffnung (wie die Stickstoffe von C und E).

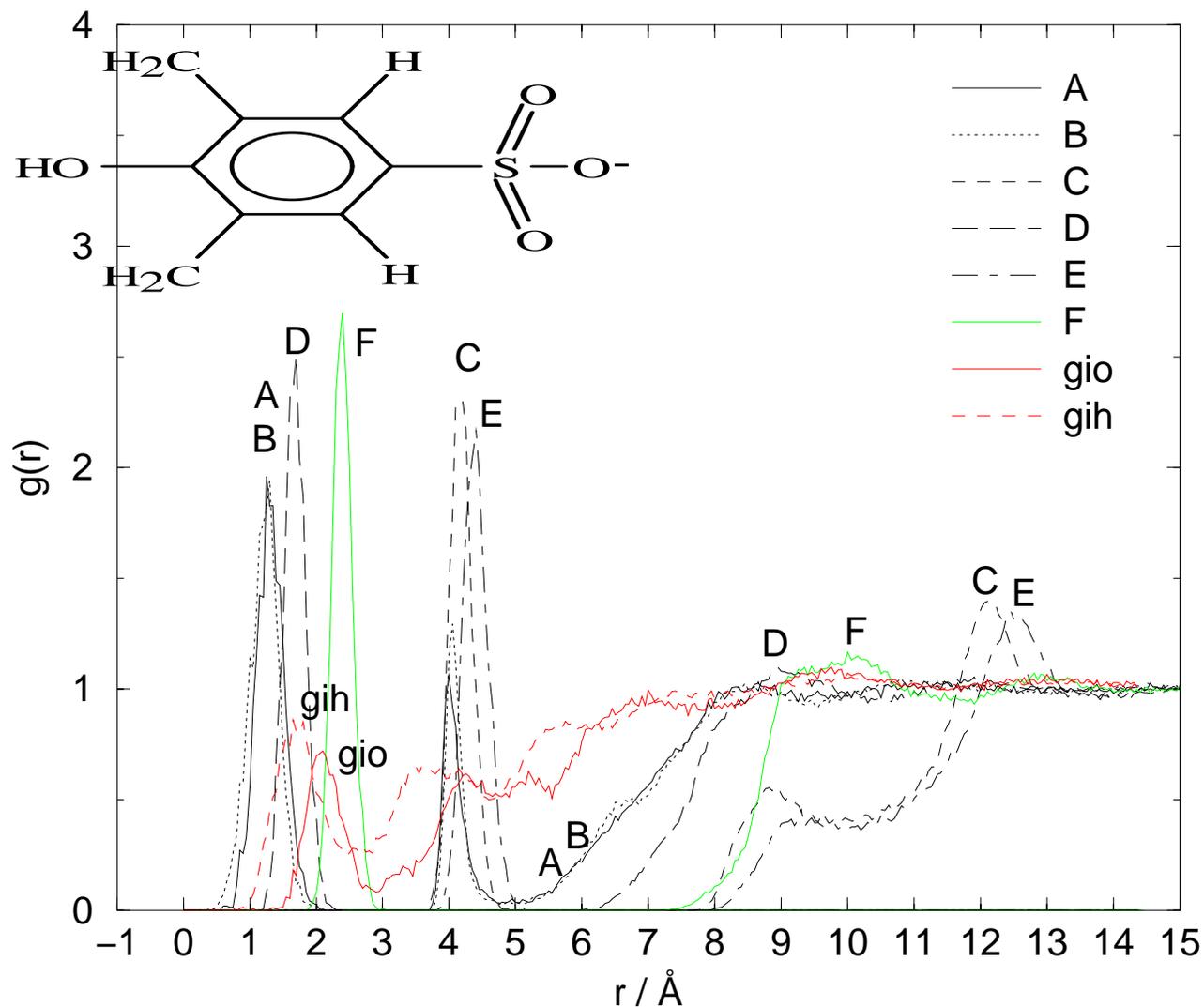


Abbildung 3.65: PDF Calixnullpunkt - Gastmolekülstickstoffe bzw. K^+ (scharfe Peaks mit $g^{\max}(r) > 1.5$) und dazugehörige Wassersauerstoffe; $T = 300$ K

Abbildung 3.66 stellt die Position der Gastmoleküle im Wirtmolekül und die aus den **Winkelverteilungen** (siehe Anhang C) gewonnene Wasserkoordination der Gastmoleküle schematisch dar. A und B sind wiederum planar kationisch solvatisiert, während die Kohlen-

wasserstoffgruppen der anderen Gastmoleküle wie im unkomplexierten Fall apolar solvatisiert sind.

Die **Scatterplots** (Abb. 3.67 und 3.68) um den Calixmittelpunkt (welcher genau bei $y = 0$ und $z = 0$ liegt; Calixöffnung zeigt nach unten) zeigen für A und B bei $y = 0$ und $z = -1$ in Übereinstimmung mit den PDF den Aufenthaltsort des Gastmoleküls. Diese kugelförmige Zone hat für B durch die Darstellung aller Gastmolekülatome einen größeren Durchmesser. Die darunterliegende Zone bei $z = -4$ und $y = -2$ bis $+2$ stellt den Aufenthaltsort der das Gastmolekül komplexierenden Wassermoleküle dar (Zone II). Eine wiederum darunterliegende Komplexierungszone (Zone III) zieht sich um das gesamte C5 herum, lediglich oberhalb des auch als Punktehäufung dargestellten C5 deutet sich nochmal eine innere Zone an (Zone IV). Hier werden die Phenol OH Gruppen komplexiert.

Für C und E wird deutlich, daß die apolaren Gastmoleküle nicht mehr so tief wie A und B in der Kavität liegen, sondern nur noch von den außen liegenden SO_3^- Gruppen gehalten werden. Die Hydrathüllen von C und E gehen dabei nahtlos in die von C5 über.

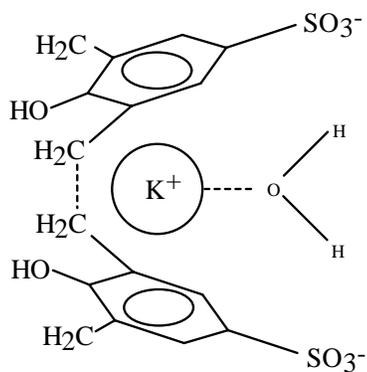
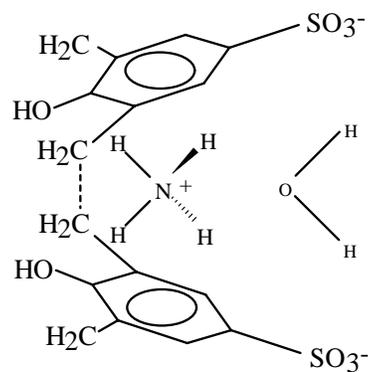
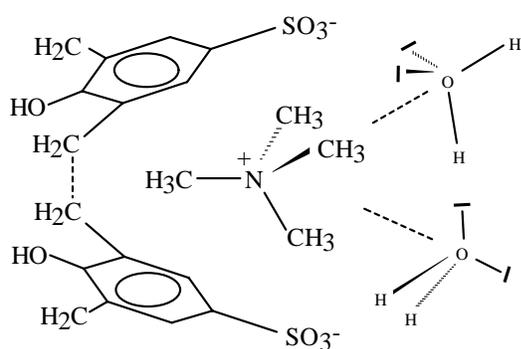
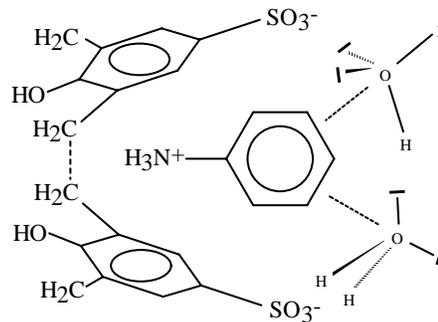
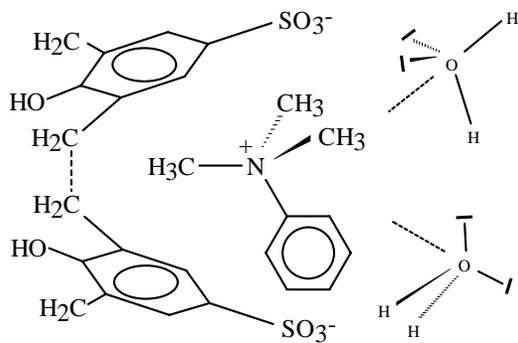
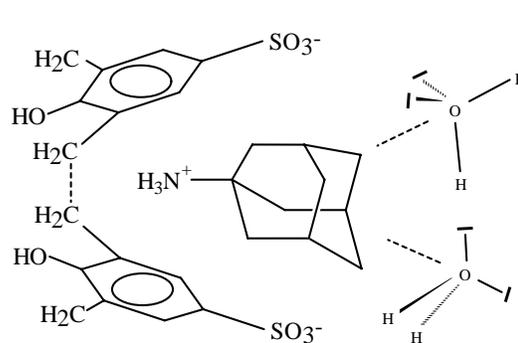
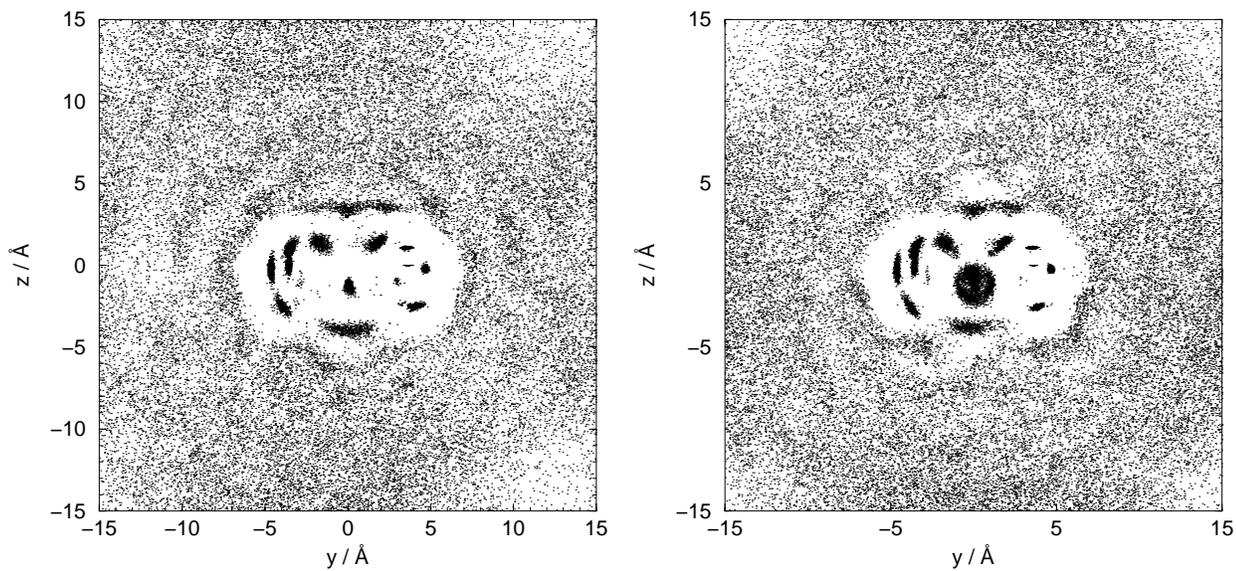
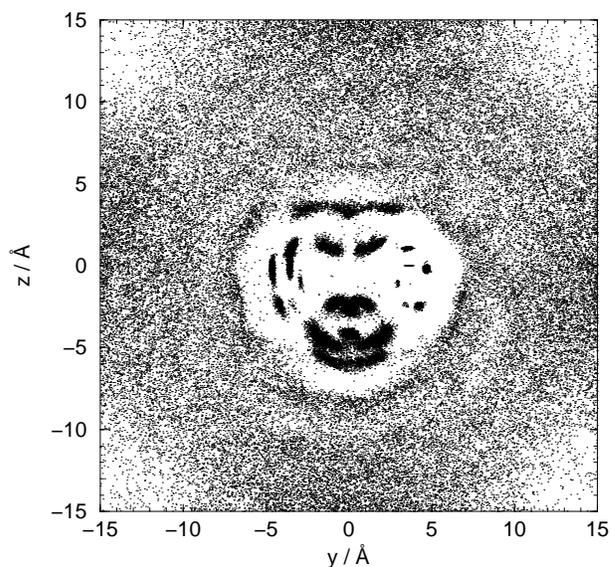
(a) C5 - A - H₂O(b) C5 - B - H₂O(c) C5 - C - H₂O(d) C5 - D - H₂O(e) C5 - E - H₂O(f) C5 - F - H₂O

Abbildung 3.66: Orientierung Wirt - Gast - Wassermoleküle



(a) A in C5

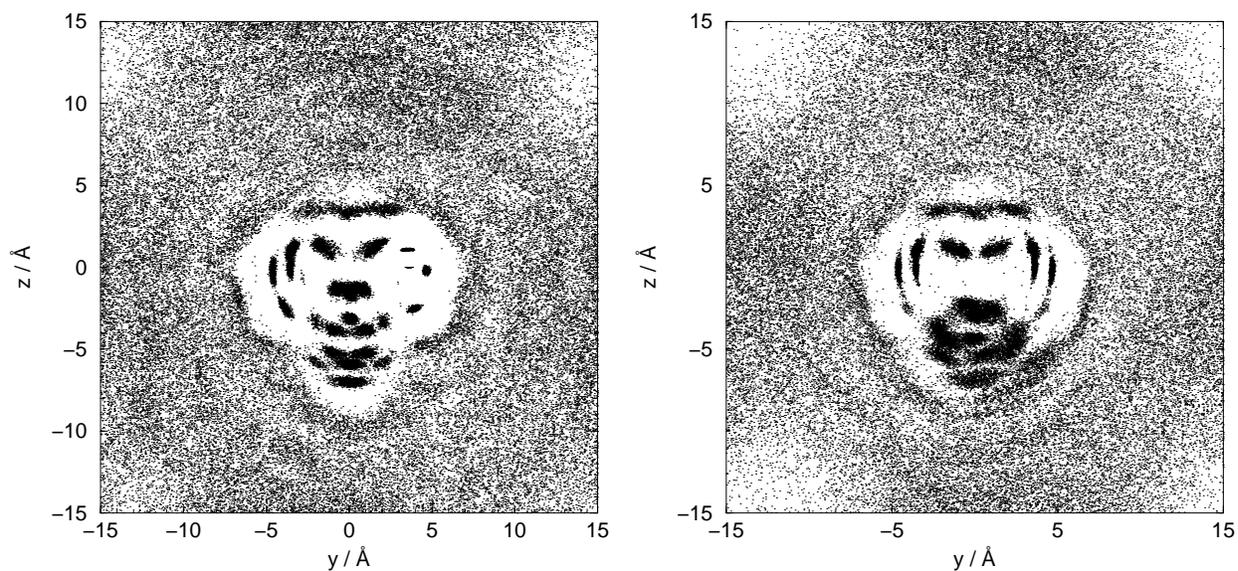
(b) B in C5



(c) C in C5

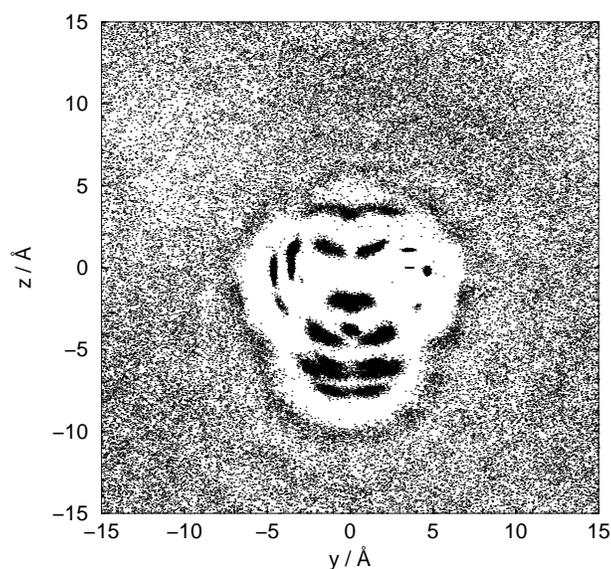
Abbildung 3.67: Scatterplot in yz - Ebene

Für D und F liegen in Übereinstimmung mit den PDF die Stickstoffe wiederum tiefer in der Öffnung, während die apolaren Enden der Gastmoleküle gut erkennbar weit aus C5 herausreichen. Ihre Hydrathüllen gehen wie bei C und E wieder nahtlos in die von C5 über.



(a) D in C5

(b) E in C5



(c) F in C5

Abbildung 3.68: Scatterplot in yz - Ebene

Die **Stereobilder** in Abb. 3.69, 3.70, 3.71, 3.72, 3.73 und 3.74 zeigen wiederum aus den Simulationen entnommene Momentaufnahmen. Sie bestätigen die in Abb. 3.66 dargestellten Wasserkoordinationen.

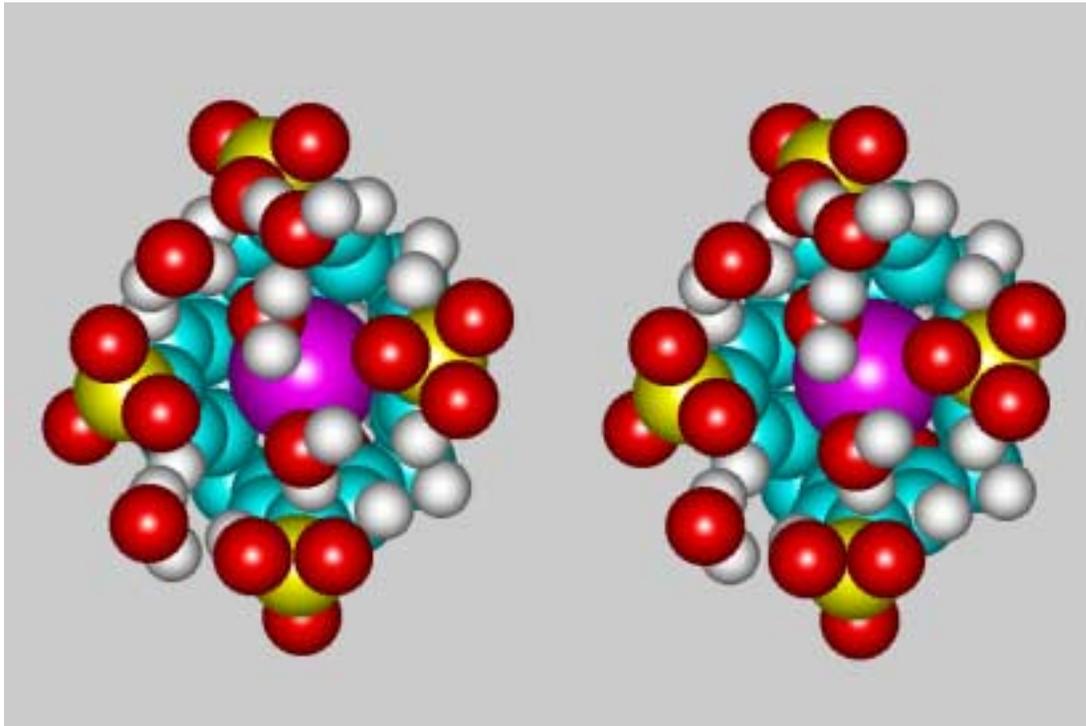


Abbildung 3.69: Momentaufnahme A in C5 und einige Wassermoleküle

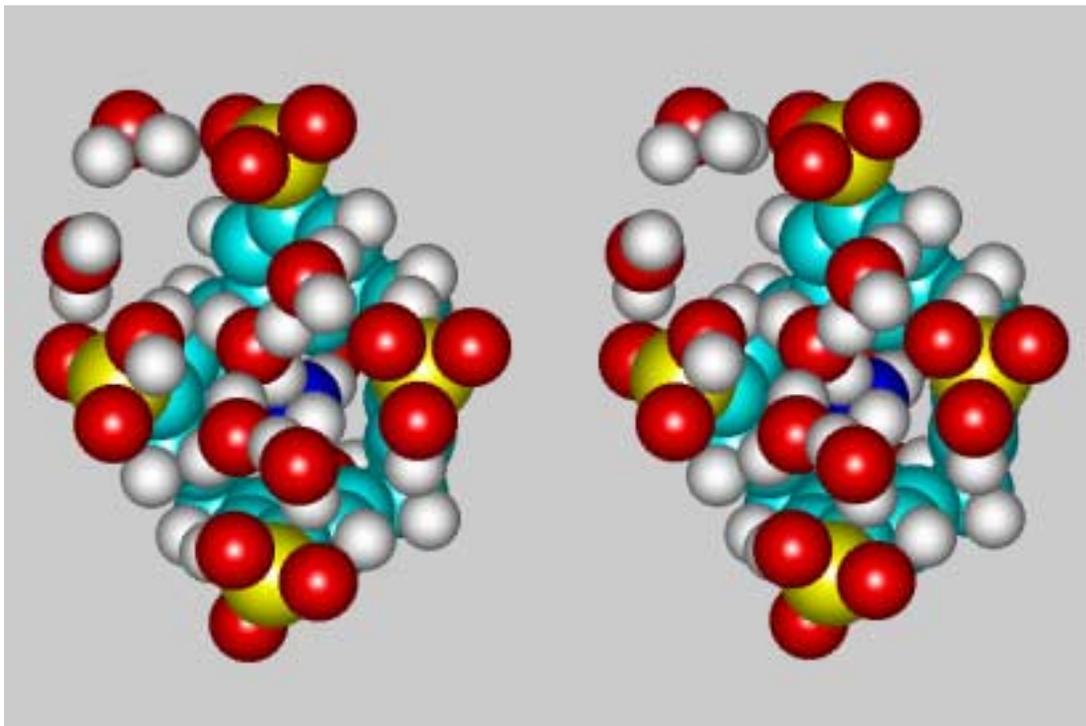


Abbildung 3.70: Momentaufnahme B in C5 und einige Wassermoleküle

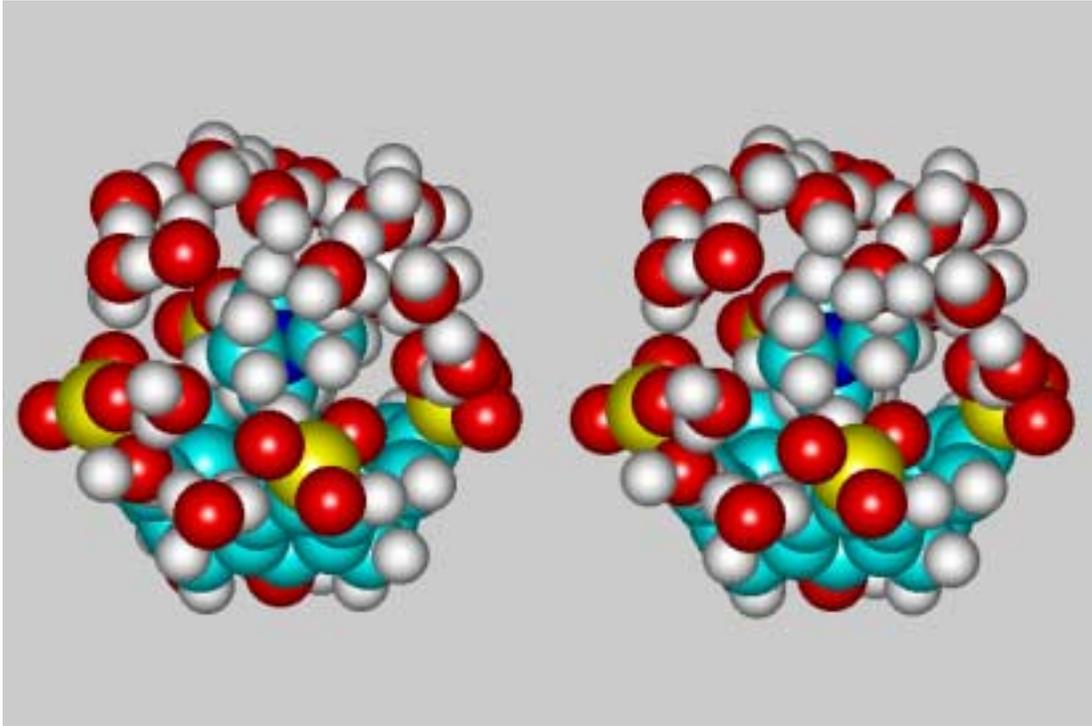


Abbildung 3.71: Momentaufnahme C in C5 und einige Wassermoleküle

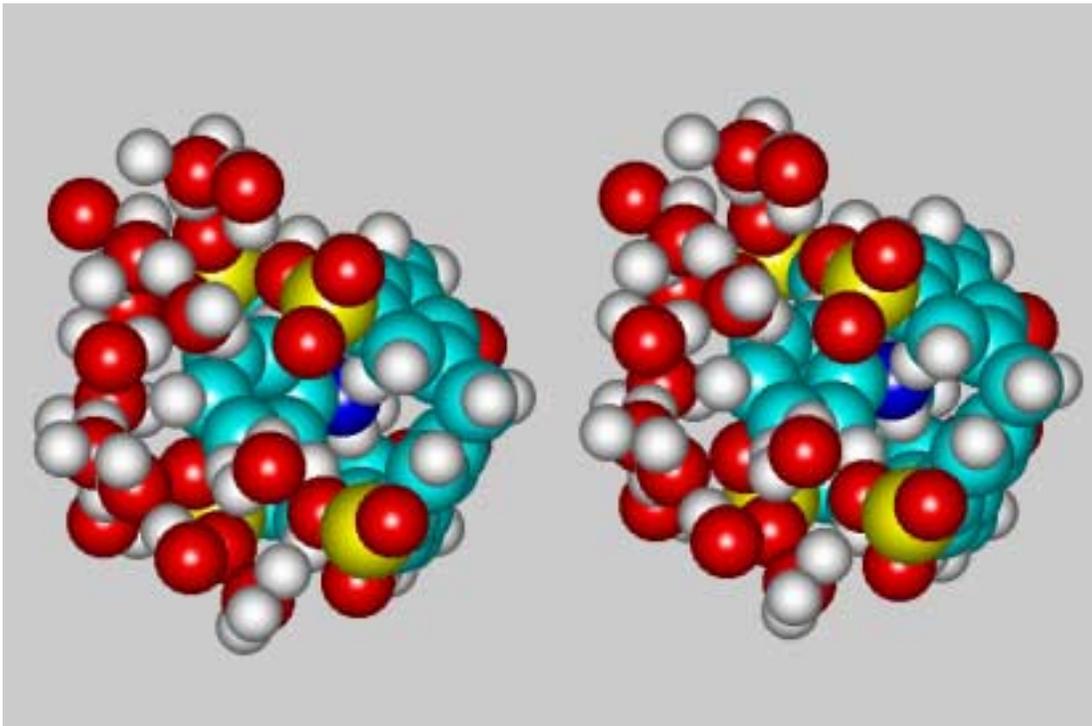


Abbildung 3.72: Momentaufnahme D in C5 und einige Wassermoleküle

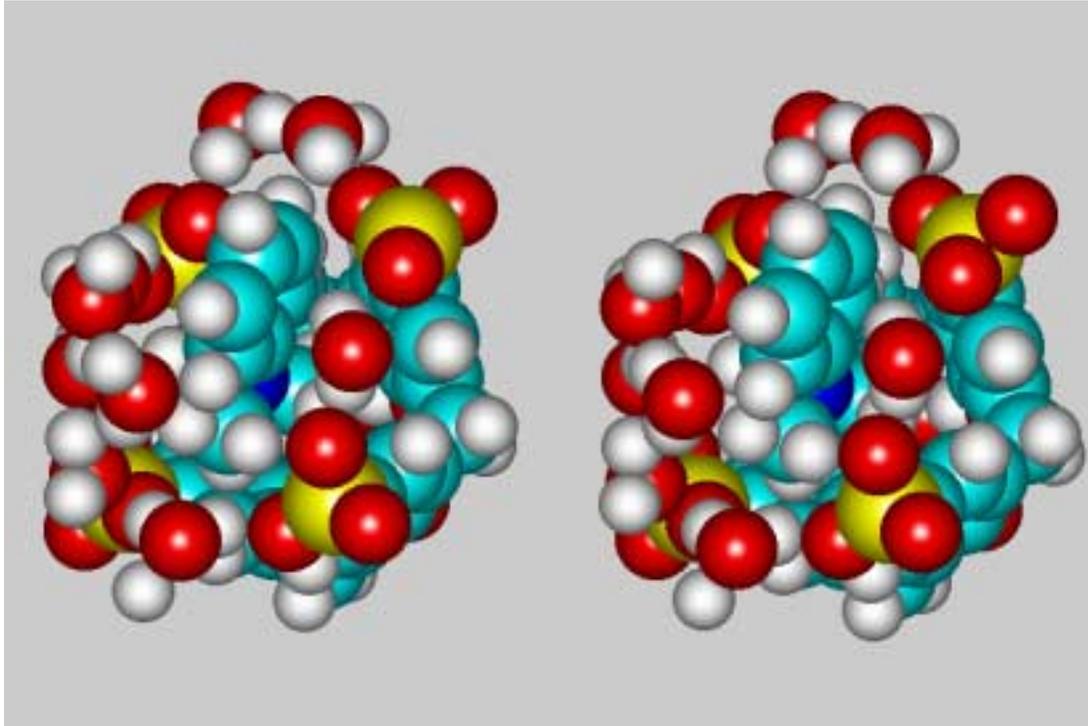


Abbildung 3.73: Momentaufnahme E in C5 und einige Wassermoleküle

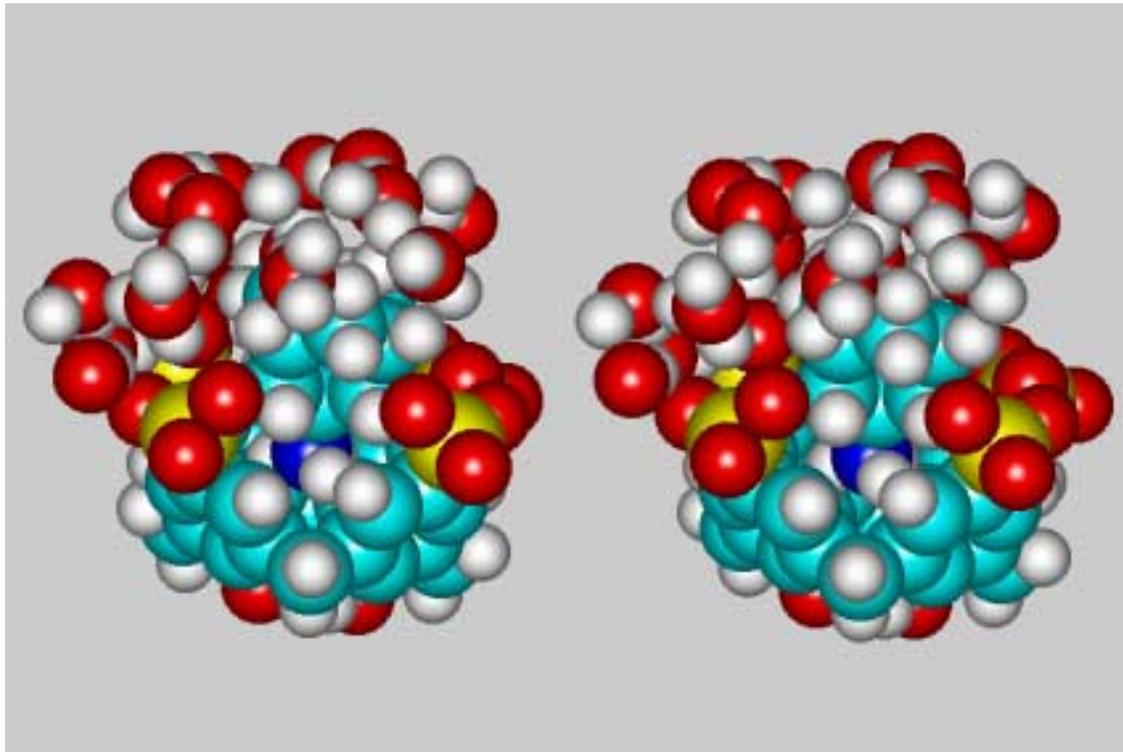
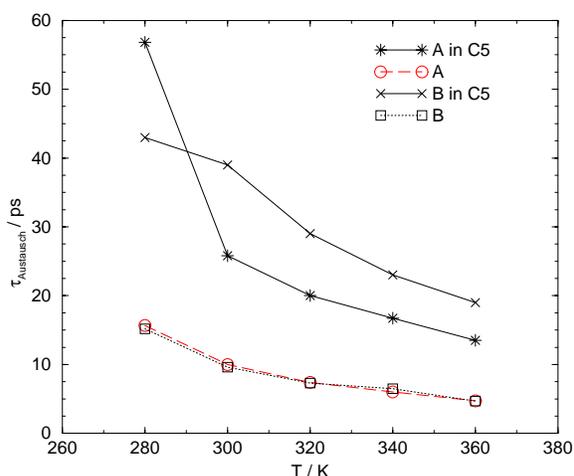


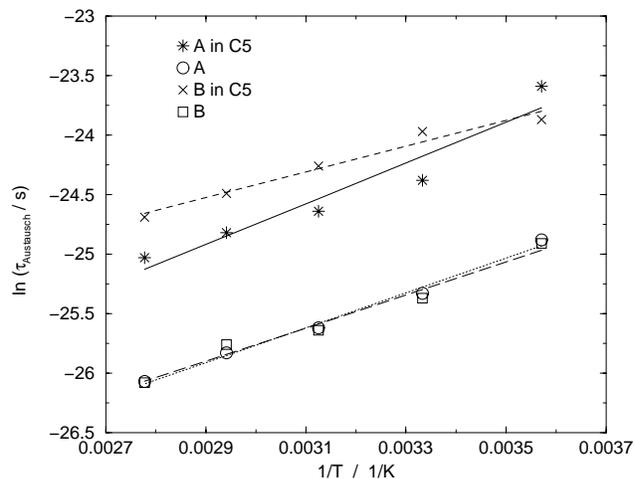
Abbildung 3.74: Momentaufnahme F in C5 und einige Wassermoleküle

3.6.7 Austauschverhalten der Hydrathülle

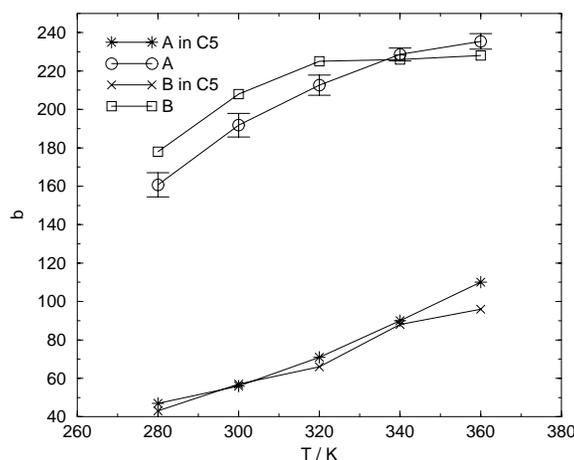
Die in Abb. 3.75(a) dargestellten Austauschzeiten der Wassermoleküle zeigen für unkomplexiertes A und B exakt denselben Temperaturverlauf. Bei Temperaturen



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.75: Wasseraustauschzeiten der 1. Hydrathülle jeweils um A und B im komplexierten und unkomplexierten Zustand (a), Arrheniusplot ($\ln(\tau_{\text{Austausch}}^{\text{A in C5}}/\text{s}) = 1708\frac{\text{K}}{\text{T}} - 29.87$, $\ln(\tau_{\text{Austausch}}^{\text{A}}/\text{s}) = 1463\frac{\text{K}}{\text{T}} - 30.15$, $\ln(\tau_{\text{Austausch}}^{\text{B in C5}}/\text{s}) = 1080\frac{\text{K}}{\text{T}} - 27.66$, $\ln(\tau_{\text{Austausch}}^{\text{B}}/\text{s}) = 1386\frac{\text{K}}{\text{T}} - 29.92$) (b) und Anzahl beteiligter Wassermoleküle (c)

oberhalb 290 K verweilen die Wassermoleküle durch die mögliche Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ um etwa 1.5 mal länger beim komplexierten B als

beim komplexierten A. Die aus den in Abb. 3.75(b) dargestellten Arrheniusplots erhaltenen Aktivierungsenergien liegen zwischen 9 und 14 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die in Abb. 3.75(c) dargestellte Anzahl der während der Simulationszeit jemals an der Hydrathülle beteiligter Wassermoleküle ist für unkomplexiertes A und B etwas unterschiedlich, im komplexierten Zustand verringert sich dieser Unterschied noch.

Wie bei der Bestimmung der Größe der Hydrathüllen anhand der PDF ist auch hier bei den Gastmolekülen C bis F die Bestimmung der Austauschzeit der Wasserhydrathüllenmoleküle in Bezug auf den Gaststickstoff aufgrund der Komplexbildung in C5 nicht mehr sinnvoll.

3.6.8 Hydrodynamische Radien

Obwohl die hydrodynamischen Radien der einzelnen Reihen große Schwankungen aufweisen, liegen die gemittelten und in Abb. 3.76 dargestellten Werte doch relativ konsistent und temperaturunabhängig beieinander. Die aus D_{trans} gewonnenen hydrodynamischen Radien für C5 liegen bei etwa 9 Å, sie weisen erheblich größere Schwankungen auf als der aus den Umorientierungen erzielte Mittelwert von etwa 5 Å. Letzterer Wert stimmt wieder mit dem Ergebnis der Simulation von C5 in Wasser überein.

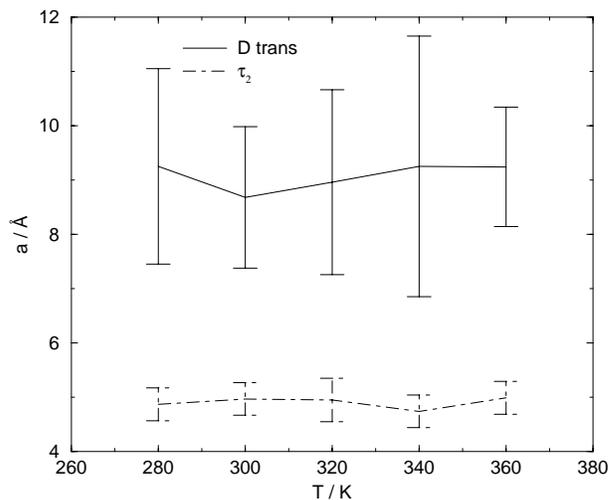


Abbildung 3.76: Hydrodynamische Radien

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Die Gastmoleküle verbleiben während der gesamten 1000 ps Simulationszeit im Wirtmolekül.
- Die Translationsbewegung des Wirtmoleküls C5 wird durch die unterschiedlichen Größen bzw. Gewichte der Gastmoleküle kaum beeinflusst.
- Die relative Translationsbewegung zwischen Gast und Wirtmolekül zeigt, daß für die Stärke der Wirt - Gast WW zunächst die Art des Gastmoleküls wichtig ist: die beiden apolaren Gastmoleküle C und E treten schwächer in WW mit dem Wirtmolekül als die hydrophilen Gastmoleküle A, B, D, und F.
Erst dann ist die Größe der Gastmoleküle ausschlaggebend: kleinere Gäste können tiefer in der Kavität eingelagert werden und erfahren somit eine größere WW.
- Gastmolekül B befindet sich wie A tief in der Kavität von C5 auf der Höhe der Ringmitten. Es vermag dort frei und isotrop mehrere hundert Male schneller als C5 zu rotieren. Sein kationisch orientiertes Hydratwasser befindet sich wie bei A auch noch innerhalb der Kavität auf der Höhe der SO_3^- - Gruppen. Dieses Hydratwasser wird bei A und B bei 300 K etwa alle 10 ps ausgetauscht.
- Gastmolekül C befindet sich in der Kavität in der Höhe der SO_3^- - Gruppen und zeigt mit einer CH_3 - Gruppe auf den Calixmittelpunkt. Diese Orientierung wird während der Simulation nur von 2 der 4 CH_3 - Gruppen eingenommen. Sie wechseln sich sprungweise ab. Die Rotation der CH_3 - Gruppen um die Achse N - Calixursprung ist jedoch möglich und erfolgt 10 bis 30 mal schneller als die Umorientierung von C5. Sein apolar orientiertes Hydratwasser befindet sich weit außerhalb der Calixöffnung.
- Gastmolekül D steht mit der NH_3 - Gruppe auf Höhe der Ringmitten senkrecht im Wirtmolekül. Sein aromatischer Ring liegt parallel zwischen 2 gegenüberliegenden Calixmonomerringen. Seine Rotation ist auf einen sprungweisen Ringflip eingeschränkt und erfolgt etwa 5 mal schneller als die Rotation von C5. Sein in Bezug auf den aus der Kavität herausragenden Teil apolar orientiertes Hydratwasser befindet sich weit außerhalb der Calixöffnung.
- Gastmolekül E liegt mit seinem Stickstoff wie C in Höhe der SO_3^- - Gruppen und zeigt mit einer CH_3 - Gruppe zum Calixmittelpunkt. Sein aromatischer Ring zeigt somit schräg aus der Calixöffnung heraus, er "rührt" darin etwa 5 mal schneller als sich C5 umorientiert. Die 3 CH_3 - Gruppen können sprungweise rotieren, der Ringflip ist deutlich behindert. Sein Hydratwasser verhält sich wie das von D.

- Gastmolekül F steht wie D mit der NH_3 - Gruppe senkrecht, aber bedingt durch seine Größe etwas weniger tief im Wirtmolekül. Sein Adamantankäfig kann (mit präferierten Zwischenstationen) etwa 20 mal schneller als C5 um die N - Calixursprungsachse rotieren. Sein Hydratwasser verhält sich wie das von D.
- Nur kleine Gastmoleküle wie B erfahren im Wirtmolekül eine freiere Rotationsmöglichkeit als in Wasser, alle größeren Moleküle rotieren im Wirtmolekül genauso schnell oder langsamer als in Wasser.

3.7 Energiebarriere der Komplexierung

Zur Bestimmung der Energiebarriere der Komplexierung eines Kaliumkations in C5 werden hier die Ergebnisse der Umbrellasimulationen vorgestellt. Ausgehend von einer Konformation der Simulation des Kaliumkation (A) - Calix⁵⁻(C5) - Komplexes in Wasser (bei der der Abstand Calixmitte - K⁺ 1.35 Å beträgt; vergl. Abb. 3.56), wird von allen 4 Calixmethylengruppenkohlenstoffen ein Umbrellapotential nach Gl. 2.39 zum K⁺ angelegt.

Dies geschieht durch Einfügen folgender Zeilen im entsprechenden *moscito* system file :

```
begin{umbrella}
1 15 2 1 5 4.0
1 32 2 1 5 4.0
1 49 2 1 5 4.0
1 65 2 1 5 4.0
end{umbrella}
```

Dabei bezeichnet die 1 das 1. Molekül im entsprechenden *moscito* mos.structure file (hier C5), 15, 32, 49 und 65 die jeweiligen Kohlenstoffatome, 2 das 2. Molekül (hier K⁺), 1 dessen 1. Atom (wiederum K⁺), 5 die Kraftkonstante k_b in kJ/mol · Å² und 4.0 den Abstand in Å. Nach erfolgter Simulation wird ausgehend von der Endkonfiguration eine neue Simulation mit etwas vergrößertem Abstand durchgeführt. Nach sukzessiver Abtastung des gesamten interessierenden Abstandsbereichs sind dann meist erneute Simulationen bei den entsprechenden Abständen unter Variation der Kraftkonstante durchzuführen.

Umbrella	k_b	r_{soll}	r_{max}
g1	5	1.87	1.34
g2	45	3.65	3.20
g3	45	3.99	3.70
g4	15	4.43	4.40
g5	5	6.04	6.16
g6	5	7.17	6.90
g7	5	8.27	8.30
g8	45	3.05	2.30
g9	15	4.85	4.82

Tabelle 3.4: Parameter der Umbrellasimulationen, dabei sind k_b in kJ/mol · Å², r_{soll} und r_{max} in Å. r_{soll} bezeichnet den sich aus den Umbrellapotentialen ergebenden Sollabstand vom Calixmittelpunkt zum K⁺, r_{max} den sich tatsächlich ergebenden Abstand des Maximums von $g^*(r)$

Aus den etwa 50 durchgeführten Umbrellasimulationen über jeweils 200 ps erweisen sich lediglich die in Tabelle 3.4 aufgeführten 9 Simulationen als sinnvoll, da in den "kritischen" Abstandsbereichen von etwa 2 bis 4 Å (vergl. Abb. 3.77) das Kaliumkation bei einer zu

kleinen Kraftkonstante völlig aus diesem Bereich herausgedrängt wird. Bei höherer Kraftkonstante wird es immer noch verschoben, der nach Gl. 2.41 bestimmte, noch sinnvoll auswertbare Bereich von $g(r)$ ist aber gleichzeitig wesentlich schmaler geworden.

In Abb. 3.77 sind die einzelnen gestörten $g^*(r)$, die ungestörten $g(r)$, das sich insgesamt ergebende $g_{\text{ges}}(r)$ und $W(r)$ dargestellt.

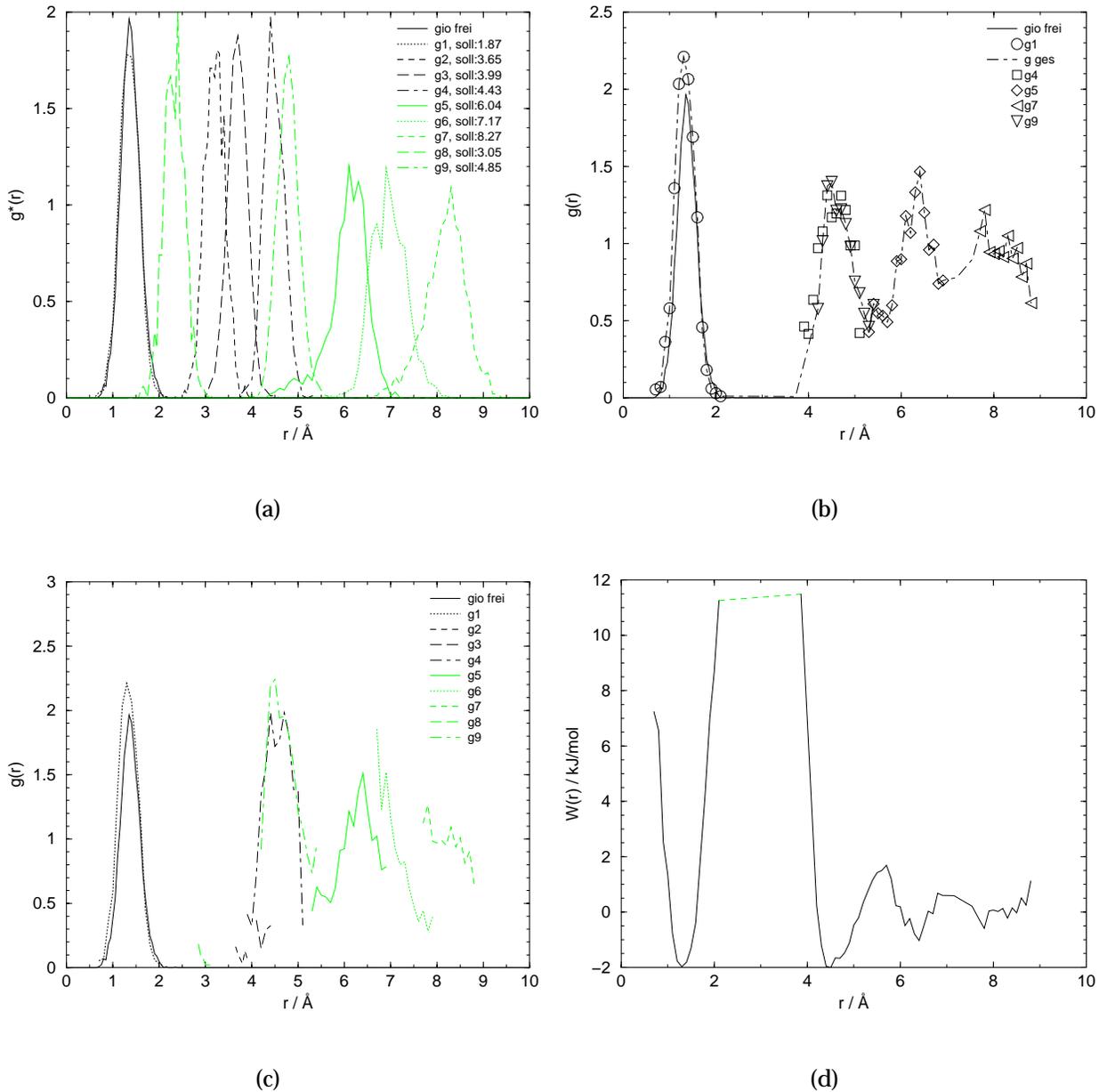


Abbildung 3.77: Umbrellasampling von K^+ in C5: gestörte $g^*(r)$ (a), ungestörte $g(r)$ (c), $g_{\text{ges}}(r)$ (b), und $W(r)$ (d)

Die äußersten, ungestörten $g(r)$ werden anhand ihres Mittelwertes auf einen Wert von eins multiplikativ skaliert. Dabei erweisen sich die "Bruchstücke" aus den Umbrellasimulatio-

nen g_2 , g_3 , g_6 und g_8 als unbrauchbar, weshalb der Verlauf von $g_{ges}(r)$ in Abb. 3.77(b) nur abgeschätzt werden kann. Die in Abb. 3.77(d) dargestellte Komplexierungsbarriere ist deshalb relativ unbestimmt, da kleinste Veränderungen der Werte von $g_{ges}(r)$ an den Rändern der Lücke und in der Lücke zwischen 2 und 4 Å schon zu sehr großen Änderungen für $W(r)$ führt. Energieminima sind deutlich bei Abständen von 1.3 und 4.6 Å auszumachen.

Eine andere, wesentlich weniger aufwendige Umbrellasamplingmethode liefert befriedigendere Ergebnisse: Ausgehend von einer Umbrellasamplingkonformation, bei der der Abstand des K^+ 9 Å zum Calixmittelpunkt beträgt (und bedingt durch die 4 Umbrellapotentiale auf der z-Achse des C5 liegt), wird durch Anlegen derselben Umbrellapotentiale mit einem geringen Sollabstand von 1.9 Å und einer geringen Kraftkonstante von 5 kJ/mol das Kaliumkation innerhalb von 50 ps in die Kavität gezogen. Die sich bei dieser Wanderung ergebende PDF ist in Abb. 3.78(a) dargestellt. Das in Abb. 3.78(b) dargestellte Potential der mittleren Kraft $W(r)$ zeigt dabei denselben Verlauf wie das der einzelnen Umbrellasamplingsimulationen aus Abb. 3.77(d), die Energiebarriere zwischen 2 und 4 Å kann nur grob zu etwa 13 kJ/mol abgeschätzt werden. Dies ist derselbe Energiewert, der für die Verdrängung eines Wassermoleküls durch ein Kaliumkation bei der Komplexierung durch den Kronenether 18-Krone-6 festgestellt wurde [81].

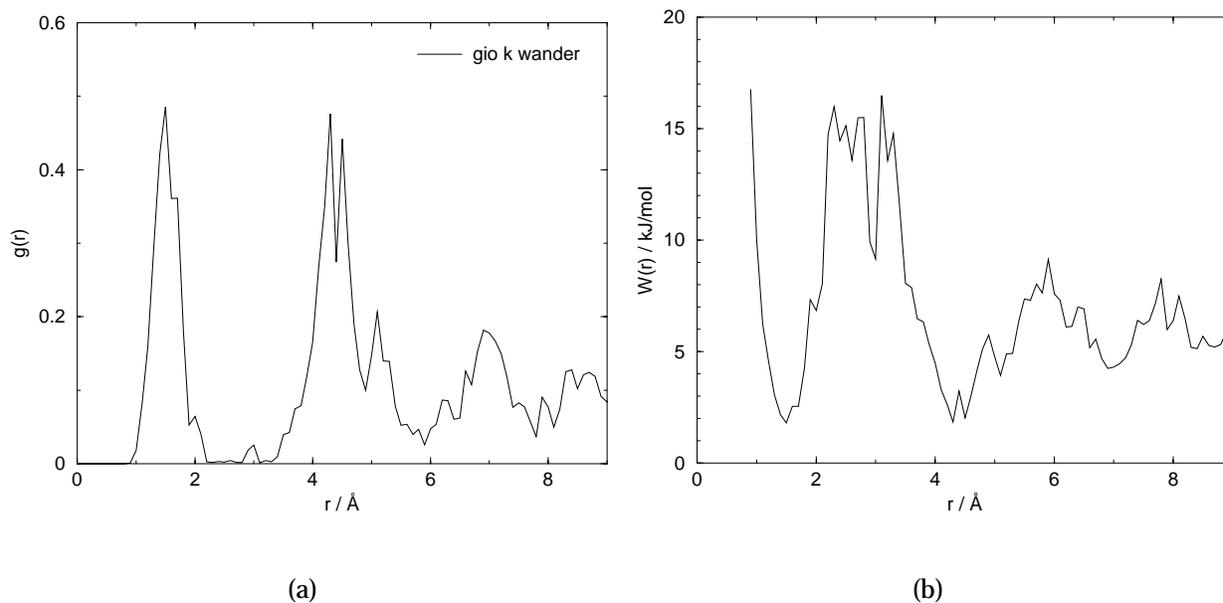


Abbildung 3.78: Abschätzung der Energiebarriere der Komplexierung von K^+ in C5 durch kontinuierliches Hineinziehen in die Kavität: PDF g_{io} (a), $W(r)$ (b)

Die Energiebarriere zwischen 2 und 4 Å kommt dadurch zustande, daß genau bei diesem Abstand der Austausch zwischen dem Kaliumkation und einem Wassermolekül stattfindet. Dies wird in Abb. 3.79 deutlich, die die Calixmittelpunkt - Wassersauerstoff PDF (y-Achse und z-Achse) in Abhängigkeit vom Aufenthaltsort r_{\max} des Kaliumkations zum Calixmittelpunkt (x-Achse) darstellt. Erst wenn sich das Kaliumkation mehr als 4 Å vom Calixmittelpunkt entfernt, kann sich ein Wassermolekül in der Kavität einlagern.

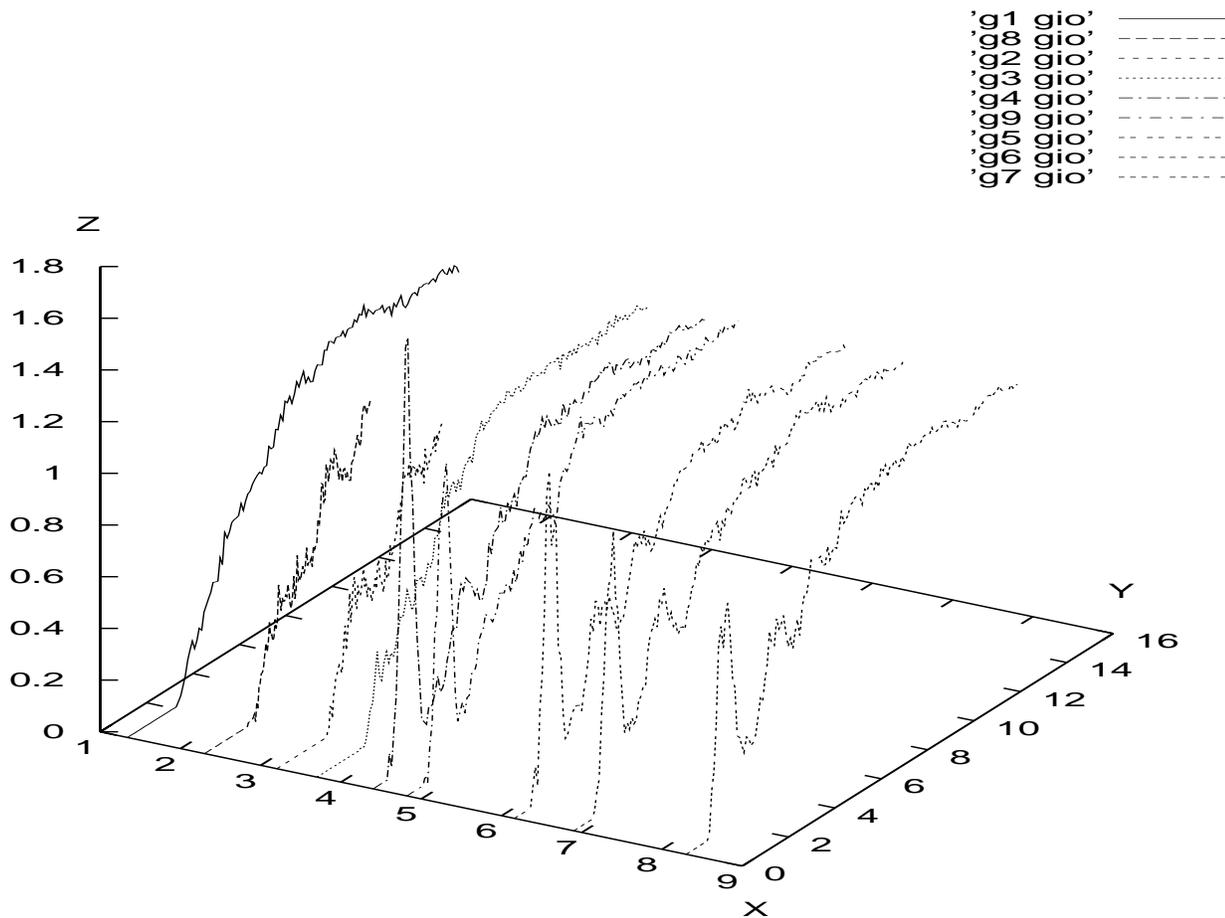


Abbildung 3.79: PDF g_{io} für den Abstand vom Calixmittelpunkt zum Wassersauerstoff, dabei ist auf der y-Achse r und auf der z-Achse $g(r)$ aufgetragen, auf der x-Achse ist der Abstand r_{\max} des K^+ zum Calixmittelpunkt aufgetragen

In Abb. 3.80(a) ist die PDF g_{io} vom Calixarenmittelpunkt zum Sauerstoff des komplexierten Wassermoleküls aus der Simulation von C5 in Wasser aus Abb. 3.42 nochmals dargestellt. Da dieses Wassermolekül innerhalb einiger hundert Pikosekunden ausgetauscht wird, fällt g_{io} nach dem ersten Maximum nicht auf null ab. Deshalb bietet es sich auch hier an, die Energiebarriere der Komplexierung nach Gl. 2.42 abzuschätzen. In Abb. 3.80(b) ist beim

Abstand von 2 \AA ein deutliches Energieminimum für $W(r)$ zu erkennen, welches die Komplexierungszone I darstellt, es folgt eine etwa 2 \AA breite Energiebarriere von etwa 5 kJ/mol . Nach einem Plateau bei 5 \AA (hier liegt die Zone II, aus der die Wassermoleküle innerhalb $10\text{ bis }40\text{ ps}$ ausgetauscht werden) fällt die Energie allmählich auf die auf 0 kJ/mol gesetzte Energie bei großen Abständen ab.

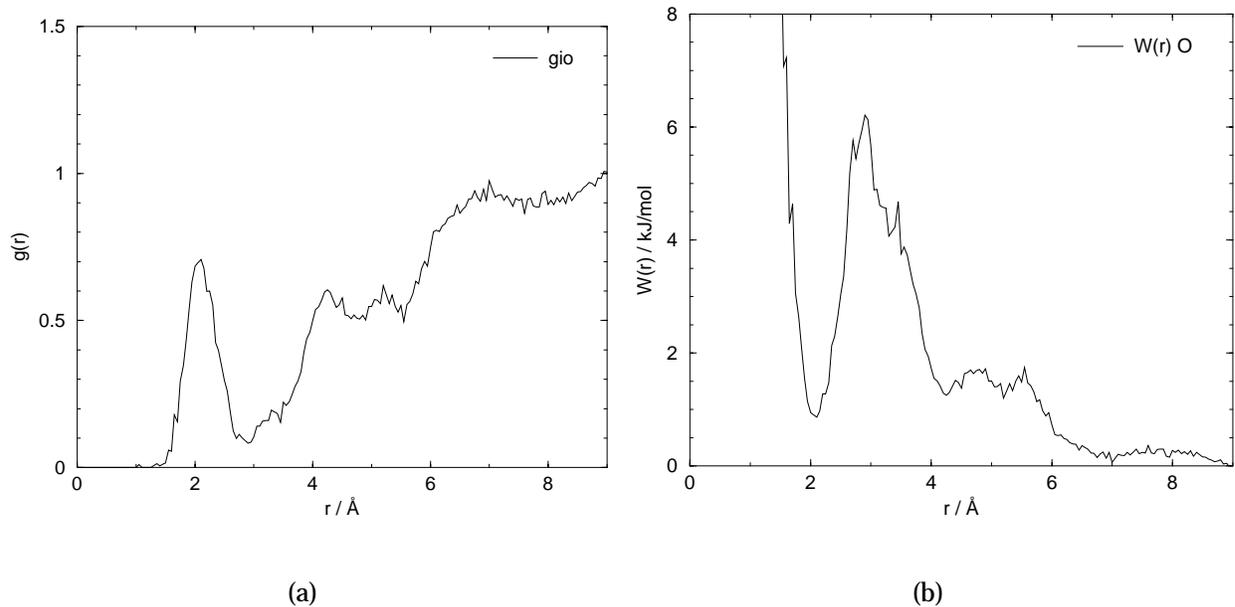


Abbildung 3.80: Abschätzung der Energiebarriere der Komplexierung von Wasser in C5: PDF g_{io} und g_{ih} (a), $W(r)$ (b)

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Für die Komplexierung eines Kaliumkations in C5 ist eine Energiebarriere von wenigstens 13 kJ/mol zu überwinden, die aus der Verdrängung eines dort bereits komplexierten Wassermoleküls zustande kommt.
- Wassermoleküle müssen nur eine Energiebarriere von etwa 5 kJ/mol für den gegenseitigen Austausch überwinden.

3.8 Vergleich verschiedener Calixarensimulationen in Wasser

In diesem Kapitel werden drei Calixarensimulationen mit veränderten Parametern mit der bisher besprochenen Simulation von C5 in Wasser verglichen.

Das erste System $C5_{RESP}$ ist genau dasselbe wie das bisherige System von C5 in Wasser (1 p-Sulfonato-Calix[4]aren⁵⁻ in 788 H₂O in einer Box mit etwa 30 Å Kantenlänge), allerdings sind alle Calixarenatome mit Partialladungen versehen, die aus Gaussian/RESP (s. Kap. 2.1.2 Parametrisierung) stammen (siehe Tab. 3.5). Diese sind vor allem für die Sauerstoffe negativer und für den Schwefel positiver, also insgesamt "extremer" als die GM [42] Partialladungen.

Atom	Atomtyp	GM	RESP	Δq
C	C6R-A	-0.109	-0.327	-0.218
C	C6R-B	0.034	0.001	-0.033
C	C6R-C	-0.087	0.036	+0.123
C	C6R-D	0.005	0.304	+0.299
H	HA-A	-0.012	0.227	+0.239
O	OT-A	-0.433	-0.660	-0.227
H	HO	0.142	0.459	+0.317
O	OT-B	-0.251	-0.764	-0.513
S	SO3	0.302	1.212	+0.910
O	O	-0.251	-0.764	-0.513
C	CT	-0.072	0.006	+0.078
H	HA-B	-0.039	0.003	+0.042
C	C6R-E	-0.07	0.036	+0.043
C	C6R-F	0.111	0.304	+0.193
O	OT-C	-0.361	-0.850	-0.489

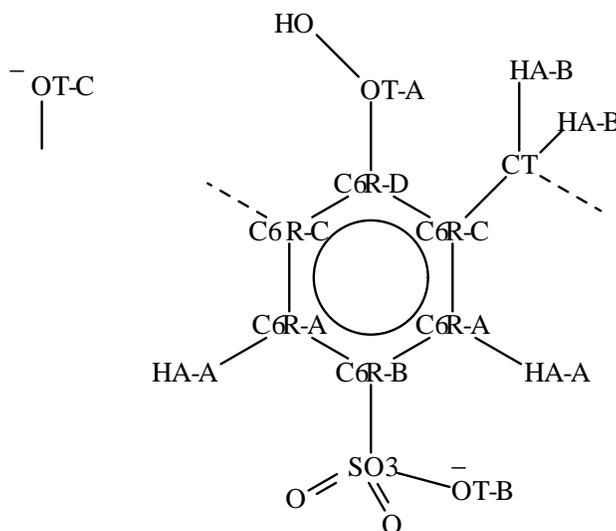


Tabelle 3.5: Partialladungen q (in e) der Calixatome; daneben Calixarenmonomer mit Atomtypen (OT-C ist der Phenolsauerstoff des deprotonierten Monomers)

Das zweite System $C5_{torsion0}$ ist wiederum dasselbe wie das von C5, allerdings sind alle die Methylengruppenkohlenstoffe beinhaltenden Torsionswinkel $X-CT-X-X$ mit einer Kraftkonstante von $0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ versehen (statt vorher schon sehr geringen $0.04184 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Somit läßt sich ein möglicher Einfluß auf Konformationsumwandlungen bestimmen.

Das dritte Simulationssystem $C5_{5Na}$ ist wiederum dasselbe wie das von C5, allerdings liegen noch zusätzlich 5 Na⁺ - Gegenionen vor (in der Startkonfiguration alle außerhalb C5), da in der Literatur [102] umstritten ist, ob MD-Simulationen eines insgesamt geladenen Systems

(1 p-Sulfonato-Calix[4]aren⁵⁻ und 1 Gastkation ergibt eine Nettoladung von -4) überhaupt statthaft ist.

Die Systeme werden bei 300 K über 1000 ps ($C5_{5Na}$: 5000 ps) mit einem Integrationszeitschritt von 2 fs simuliert. Alle 100 Zeitschritte werden die Daten abgespeichert, es liegen also 5000 ($C5_{5Na}$: 25000) snapshots für die Trajektorie vor.

3.8.1 Allgemeine Systemgrößen

Die erzielten Simulationstemperaturen liegen jeweils etwa 0.25 K unter den Solltemperaturen, die Standardabweichungen betragen 5 K (siehe auch Tabelle 3.7). Die Mittelwerte des Drucks liegen alle bei 0 MPa, ihre Standardabweichungen betragen etwa 40 MPa. Die Boxlängen betragen 28.9 Å, ihre Standardabweichungen 0.04 Å.

3.8.2 Translationsdynamik und Rotationsdynamik des Wirtmoleküls

In Tabelle 3.6 sind die Translationselbstdiffusionskoeffizienten und Umorientierungszeiten der verschiedenen Calixarensimulationen bei 300 K aufgeführt. Zusätzlich ist noch die mit "exper." bezeichnete, experimentell bestimmte Umorientierungszeit (siehe "Antony C5" in Abb. 3.90(a) im späteren Kapitel 3.9.1) aufgeführt. Die Translationsdiffusion wurde experimentell jedoch nicht bestimmt.

T=300 K	$D_{\text{trans}}/10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	τ_2/ps
< C5 >	0.35 ± 0.05	83 ± 25
$C5_{\text{RESP}}$	0.14	163
$C5_{\text{torsion0}}$	0.37	90
$C5_{5Na}$	0.30	82
exper.	–	444 ± 100

Tabelle 3.6: Vergleich der Translationselbstdiffusionskoeffizienten und Umorientierungszeiten

Für $C5_{\text{torsion0}}$ liegt der Diffusionskoeffizient erwartungsgemäß sehr nahe beim Mittelwert der Simulation von C5 in Wasser (< C5 >). Für $C5_{5Na}$ ist der Wert etwas geringer, liegt aber immer noch in der Nähe der Standardabweichung. Möglicherweise ist hier ein Effekt der Gegenionen ersichtlich, die sich an das Calixaren anlagern und durch ihre stark ausgeprägten Hydrathüllen (s. Abb. 3.83(d)) die Translationsbewegung von C5 etwas verlangsamen. Für das extremer partialgeladene $C5_{\text{RESP}}$ weicht der geringere D_{trans} -Wert deutlich von der Fehlerbreite der C5 Mittelwerte ab. Die höheren Partialladungen bewirken eine

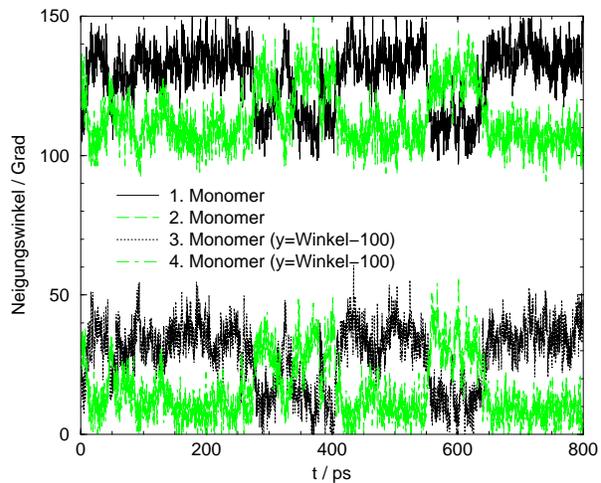
stärkere WW mit dem Hydratwasser und verlangsamen die Translationsbewegung von C5 deutlicher (etwa Faktor 2) als es Gegenionen vermögen.

Der schon bei der Translation festgestellte Trend wiederholt sich bei den Umorientierungszeiten: $C5_{\text{torsion0}}$ und $C5_{5\text{Na}}$ reorientieren sich innerhalb der Fehlerbreite genauso schnell wie C5, $C5_{\text{RESP}}$ reorientiert sich um etwa einen Faktor 2 langsamer; experimentell reorientiert sich C5 jedoch nochmal um einen Faktor 2 langsamer.

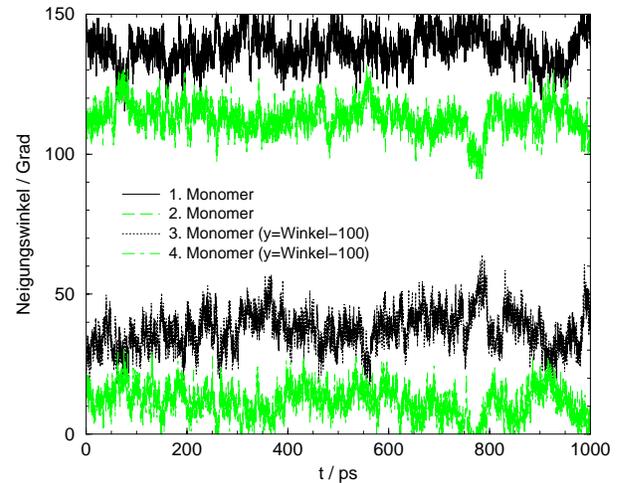
Die Verwendung der mit Gaussian/RESP bestimmten Partialladungen scheint also realistischere Ergebnisse zu produzieren.

3.8.3 Monomerbewegungen des Wirtmoleküls

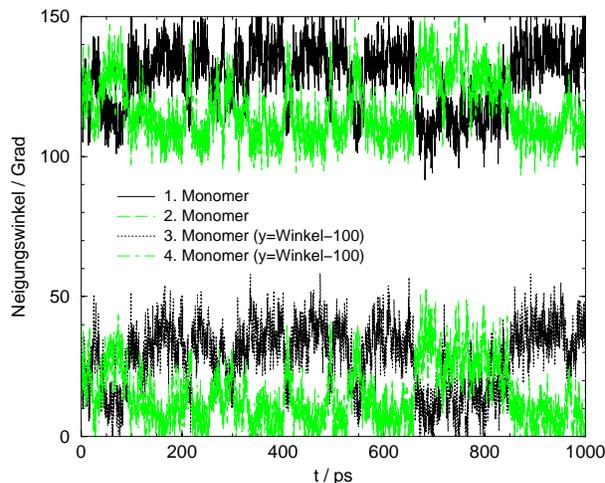
In Abb. 3.81 werden die Neigungswinkel (Winkel zwischen Schwefelatom eines Monomers, dem α -Kohlenstoff dieses Monomers und dem α -Kohlenstoff des gegenüberliegenden Monomers) aller 4 Simulationen miteinander verglichen.



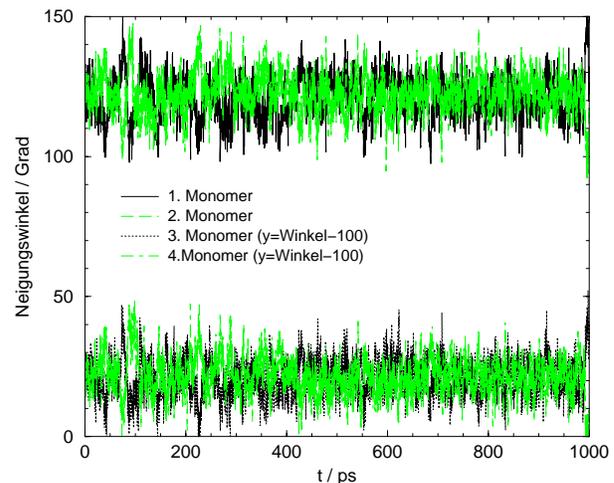
(a) Mittelwerte: 128/113/128/115 Grad



(b) Mittelwerte: 137/112/136/111 Grad



(c) Mittelwerte: 127/116/127/114 Grad



(d) Mittelwerte: 121/122/121/121 Grad

Abbildung 3.81: Zeitlicher Verlauf der Monomerbewegungen von C5 in Wasser bei 280 K (a), von C5_{RESP} bei 300 K (b), von C5_{torsion0} bei 300 K (c) und C5_{5Na} bei 300 K (d)

Dabei ist festzustellen, daß sich trotz nicht vorhandenem Torsionspotential bei C5_{torsion0} wie auch bei den anderen beiden Simulationen keine großen Unterschiede zur Simulation von

C5 in Wasser ergeben. Die Monomere führen wieder konzertierte Schwingungsbewegungen aus. Bis auf C5_{5Na}, bei dem alle 4 Monomerwinkel gleichgroß sind, liegt die "pinched cone" Konformation vor.

In Abb. 3.82 sind die einzelnen Abstände aller Na⁺-Ionen zum Calixmittelpunkt (Mittelpunkt zwischen den 4 Methylengruppenkohlenstoffen, s. Abb. 2.7(b)) über die Zeit aufgetragen. Dort ist zu erkennen, daß sich Atom Na4 zwischen 0 und 100 ps bis auf 2.5 Å nähert, dort 50 ps verharrt und dann von C5 komplexiert wird. Eine optische Auswertung der Trajektorie zeigt, daß sich das Na⁺-Ion aber nicht etwa von außen der Calixöffnung nähert, es lagert sich zunächst an den Phenol OH - Gruppen an, um dann durch diese hindurchzutreten und im C5 zu verharren ! Die anderen Na⁺-Ionen lagern sich zumeist an den SO₃⁻ und den Phenolgruppen an (s. Scatterplot in Abb. 3.88(d)).

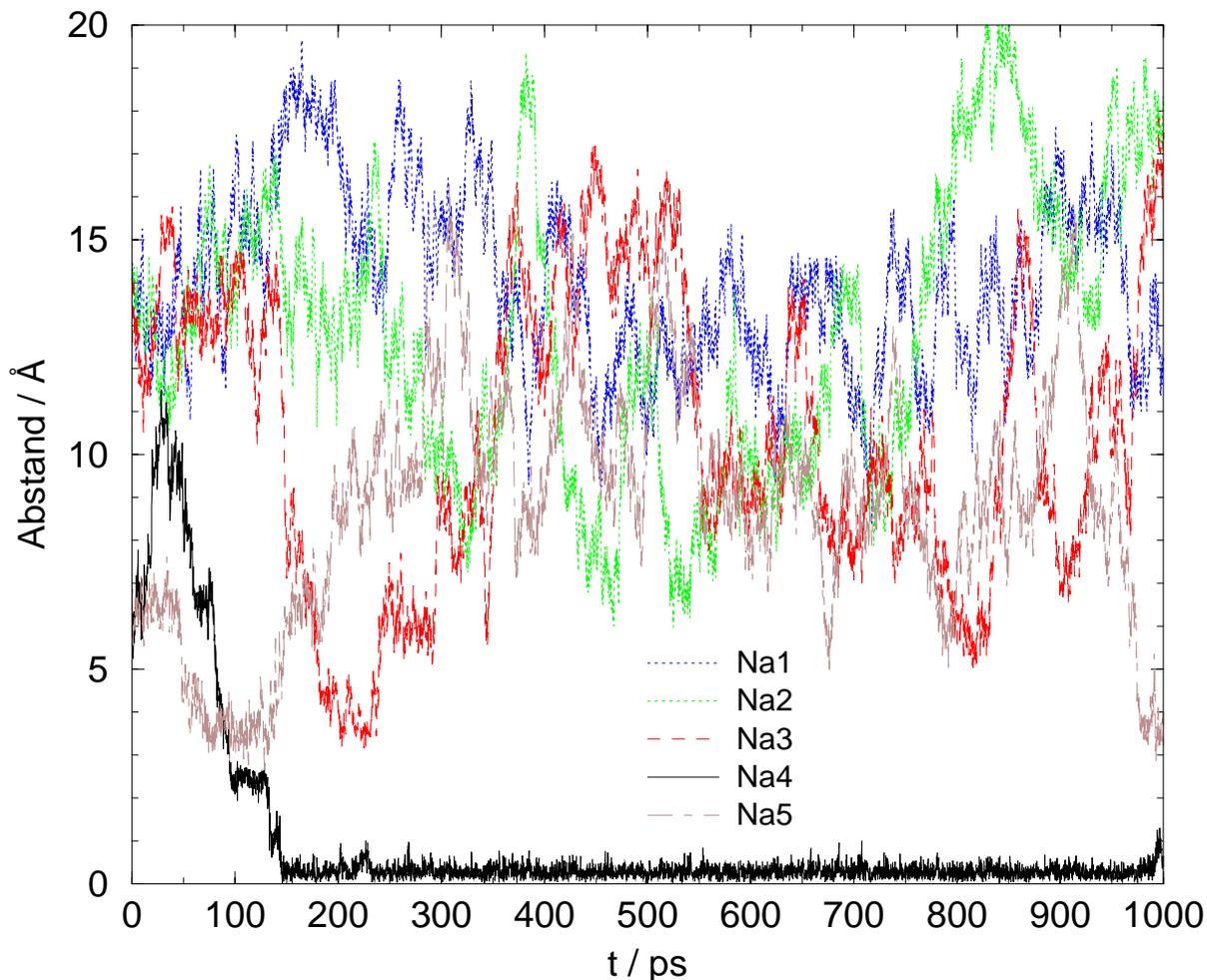


Abbildung 3.82: Abstände der einzelnen Na⁺-Ionen vom Calixmittelpunkt

Das komplexierte Na⁺-Ion bewirkt also die symmetrische Monomerwinkelverteilung bei der C5_{5Na} Simulation.

3.8.4 Position und Orientierung der Wassermoleküle im Wirtmolekül

Abbildung 3.83 stellt die **Paarverteilungsfunktionen** vom Calixmittelpunkt zu den komplexierten Wassermolekülen für die verschiedenen Simulationen dar.

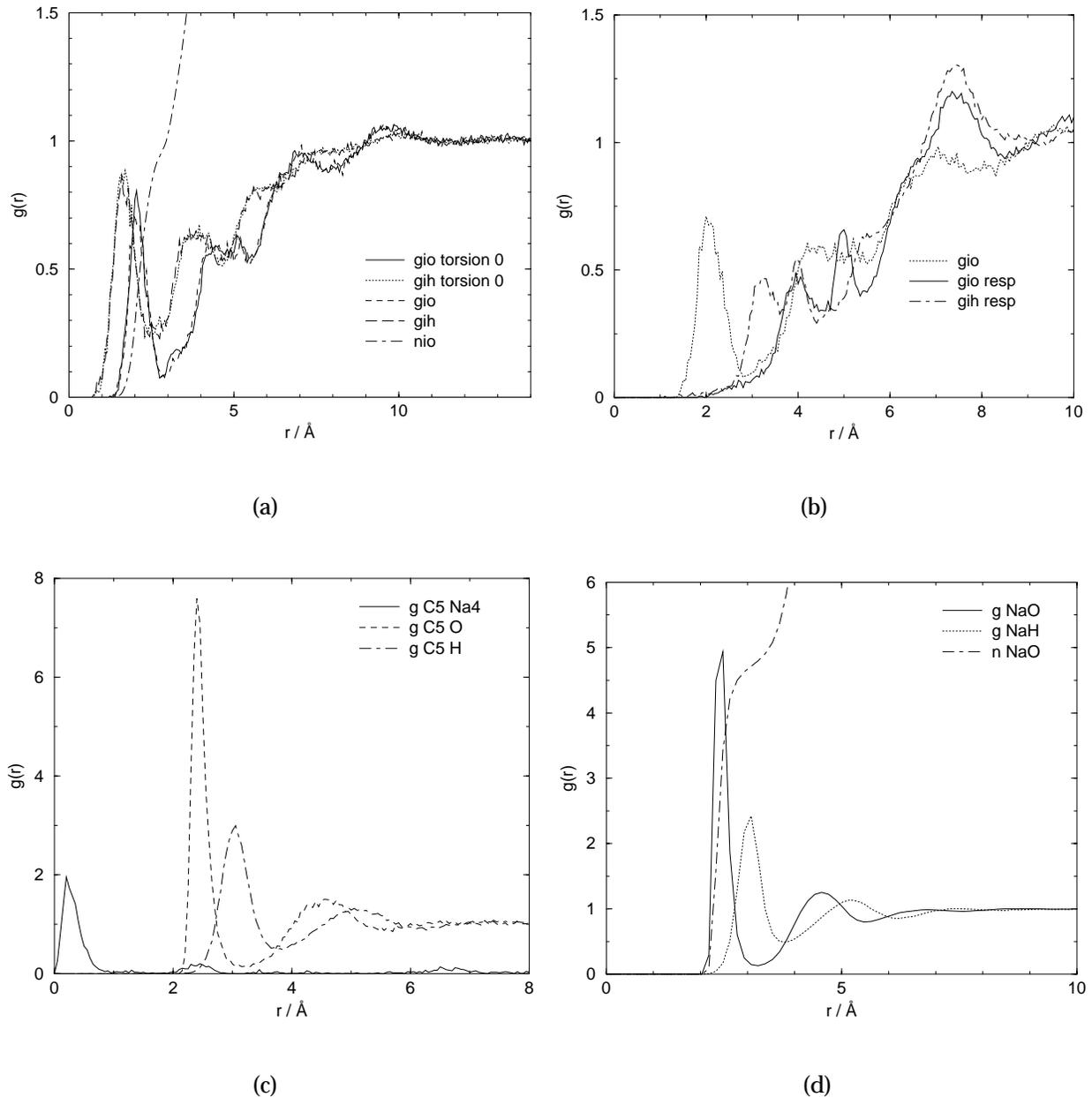


Abbildung 3.83: PDF und NF von Wasser um den Mittelpunkt von: C5 (g_{io} , n_{io} und g_{ih}) und C5_{torsion0} ($g_{io\ torsion0}$ und $g_{ih\ torsion0}$) (a), C5 (g_{io}) und C5_{RESP} ($g_{io\ RESP}$ und $g_{ih\ RESP}$) (b), C5_{5Na} und PDF zu Na⁺-Ion Nr. 4 (c); PDF und NF der unkomplexierten Na⁺-Ionen zum Wasser (d)

Erwartungsgemäß stimmen die PDF für C5_{torsion0} und C5 überein, das einzelne Wassermole-

lekül zeigt mit seinem Sauerstoff in Richtung der C5 - Öffnung (s. Abb. 3.83(a)), wie auch die **Winkelverteilungen** in Abb. 3.84(a) und 3.84(c) qualitativ übereinstimmend zeigen.

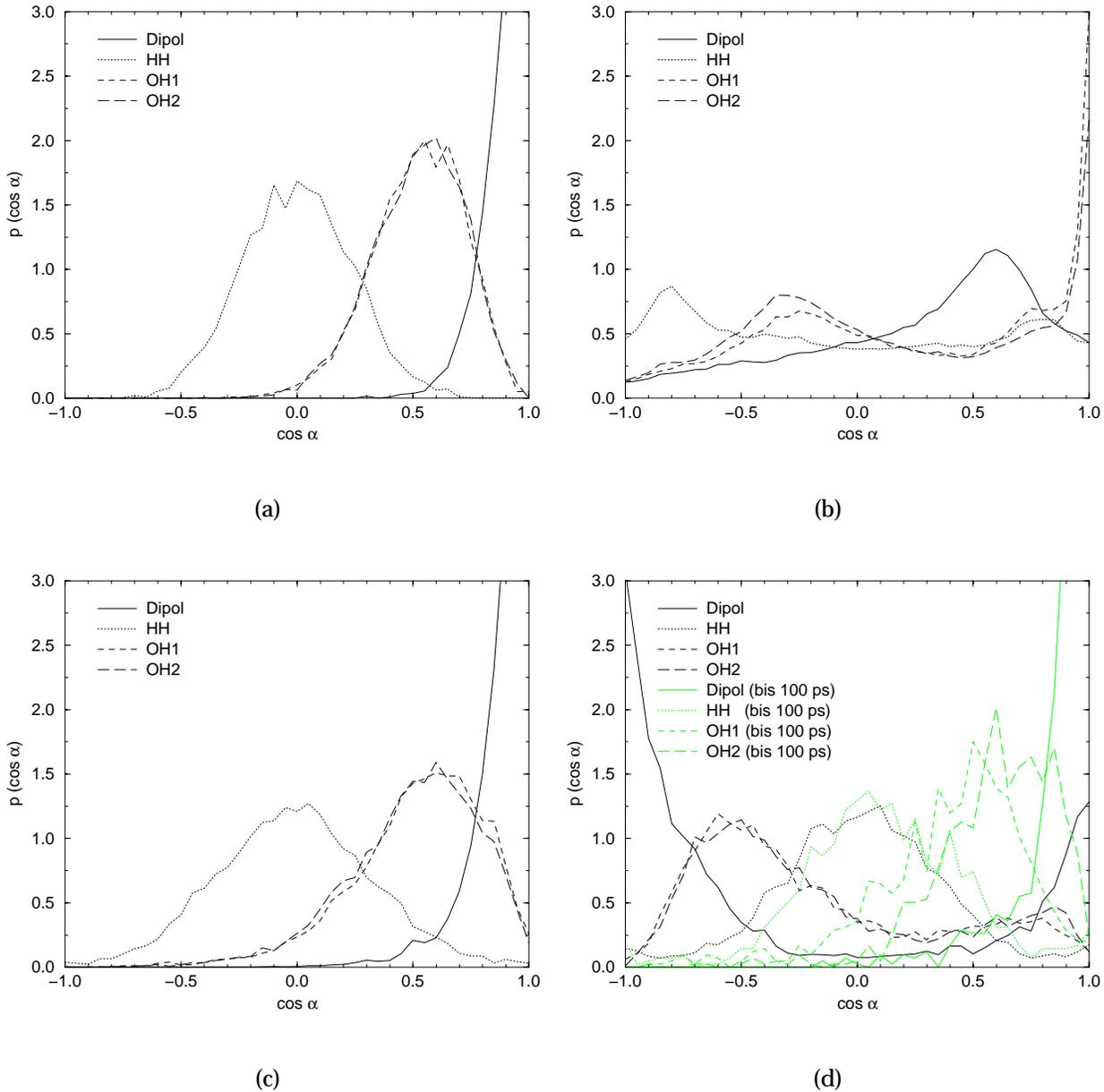


Abbildung 3.84: Orientierungsverteilung der Wassermoleküle in C5 im Abstandsbereich bis zum 1. Minimum der PDF vom C5 Ursprung für C5 in Wasser (Sauerstoff zeigt in die Richtung der Öffnung - "anti-kationisch") (a), für C5_{RESP} (anionisch) (b), für C5_{torsion0} ("anti-kationisch" wie a) (c), und C5_{5Na} ("anti-kationisch" bis 100 ps, dann kationisch) (d)

Für C5_{RESP} ist in Abb. 3.83(b) etwa 0.8 Å vor dem g_{io}- Maximum ein g_{ih}- Maximum zu erkennen, ein zweites g_{ih}- Maximum liegt beim selben Abstand wie das g_{io}- Maximum. Es

liegt also eine annähernd anionische Orientierung vor (vergl. Abb. 3.84(b)). Sie resultiert aus der starken Anziehung der Wasserwasserstoffe durch die SO_3^- -Gruppen.

Für $\text{C5}_{5\text{Na}}$ ist eine kationische Anordnung des Wassermoleküls zu erkennen (Abb. 3.83(d)), sie ist durch das nach 150 ps ebenfalls komplexierte Na^+ -Kation zu erklären (vergl. Abb. 3.84(d)).

Abbildung 3.85 stellt die Orientierung der komplexierten Wassermoleküle in den verschiedenen Calixarenen schematisch dar.

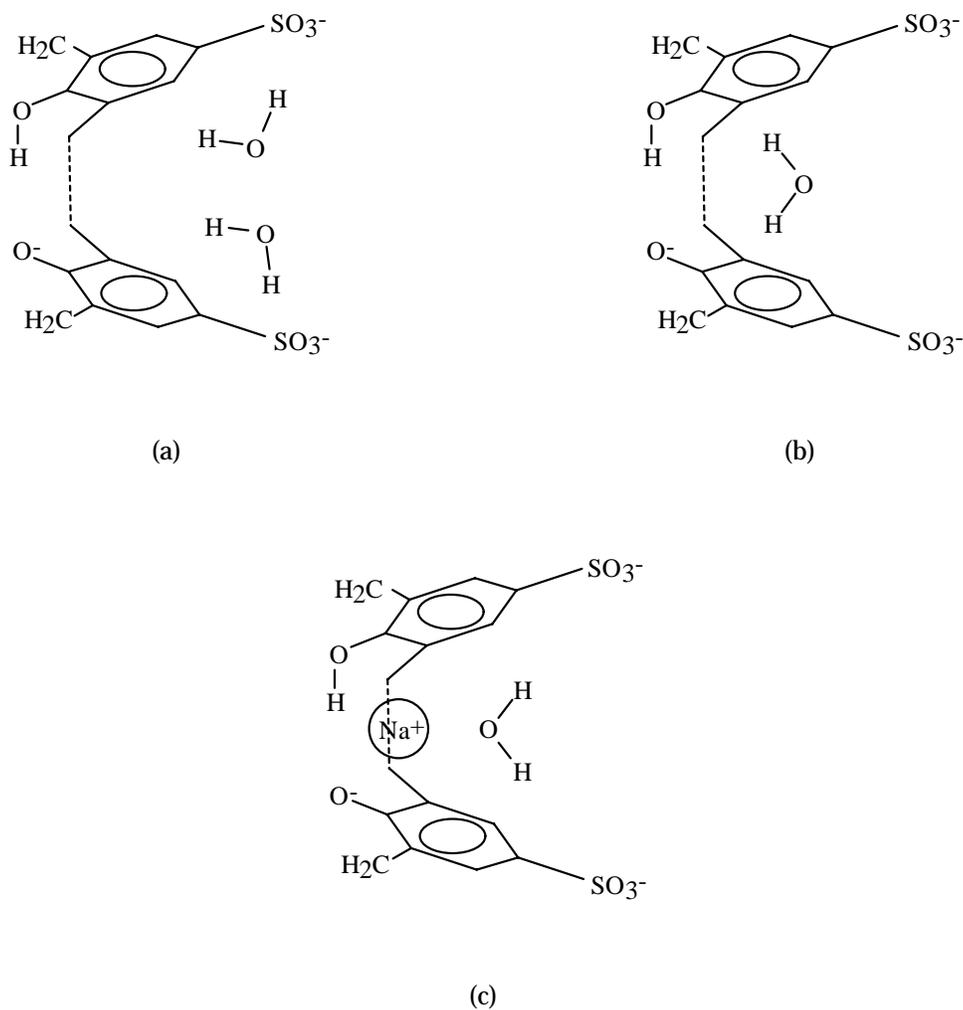


Abbildung 3.85: Orientierung der Wassermoleküle in den verschiedenen Calixarenen: C5_{RESP} (a), $\text{C5}_{\text{torsion0}}$ wie in C5 (vergl. Abb. 3.45(d)) (b), $\text{C5}_{5\text{Na}}$ (c)

3.8.5 Rotationsdynamik der Wassermoleküle im Wirtmolekül

Abbildung 3.86 vergleicht die Umorientierungszeiten τ_2 der Wassermoleküle in den verschiedenen Calixarensimulationen untereinander, mit der von Wasser in C5 (C5 I), von C5 selber (C5 P2), Bulkwasser und den experimentellen Werten (mod. exper.), in Anlehnung an Abb. 3.44.

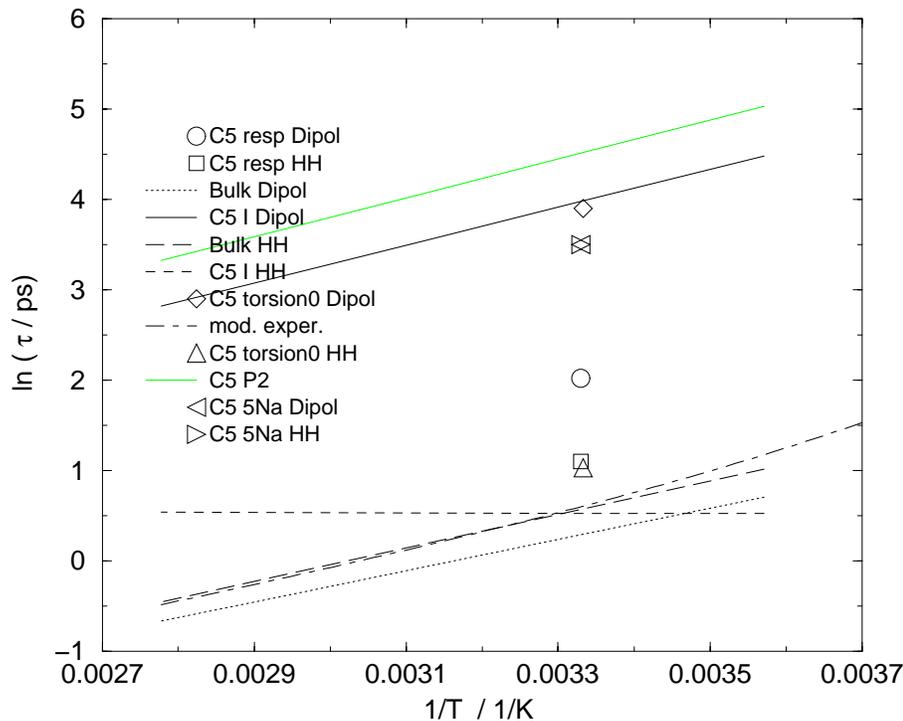


Abbildung 3.86: Umorientierung der Dipol und HH Vektoren der Wassermoleküle

Die Dipolvektoren der komplexierten Wassermoleküle reorientieren sich in $C5_{\text{torsion0}}$ und in $C5_{5\text{Na}}$ annähernd so schnell wie in C5 und somit geringfügig schneller als das Calixaren selber. Für $C5_{\text{RESP}}$ ist diese Umorientierungszeit deutlich kürzer, weil das Wassermolekül etwas weiter außen in der Kavität liegt und somit beweglicher ist.

Die HH - Vektoren der komplexierten Wassermoleküle reorientieren sich in $C5_{\text{torsion0}}$ und in $C5_{\text{RESP}}$ geringfügig schneller als in C5, in $C5_{5\text{Na}}$ sind sie annähernd so schnell wie das Calixaren selber.

In $C5_{5\text{Na}}$ verbleibt das auf das komplexierte Na^+ -Ion hin kationisch orientierte Wassermolekül bis auf geringfügige Schwankungen an seinem Ort. Es wird nicht ausgetauscht.

In $C5_{\text{torsion0}}$ reorientiert sich das Wassermolekül genauso wie in C5. Es wird innerhalb 250 ps ausgetauscht.

In $C5_{\text{RESP}}$ kann das komplexierte Wassermolekül freier rotieren, wenn auch die Beweglichkeit des Bulkwassers noch nicht erreicht wird. Es wird innerhalb 60 ps ausgetauscht.

3.8.6 Struktur der Hydrathülle

Die **Paarverteilungsfunktionen** (PDF) zwischen verschiedenen C5 - Gruppen und dem Wassersauerstoff (g_{io}) sowie dem Wasserwasserstoff (g_{ih}) sind in Abb. 3.87 dargestellt.

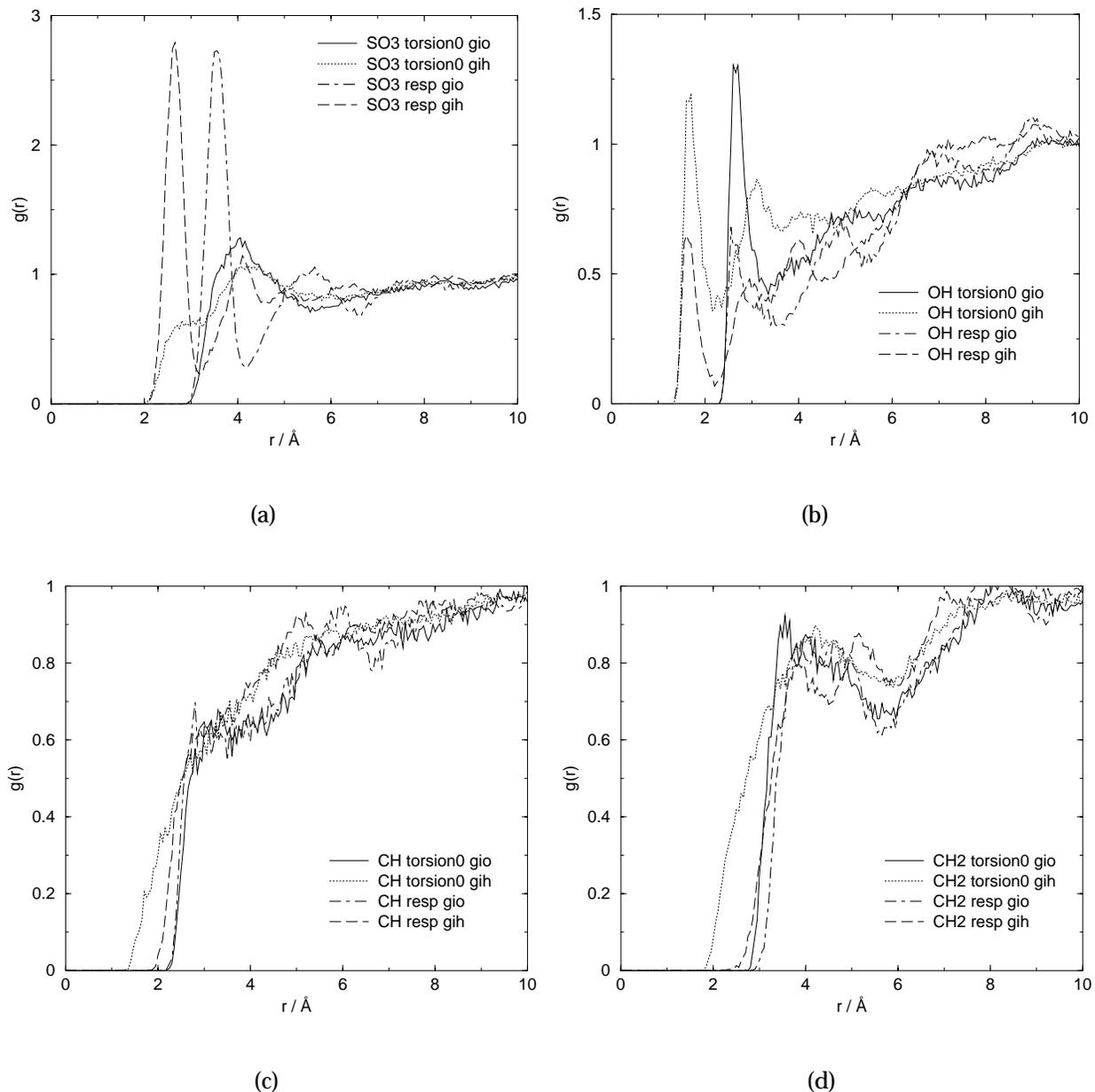


Abbildung 3.87: Vergleich der PDF Referenzatom - Wasser für $C5_{torsion0}$ und $C5_{resp}$ um die SO_3^- Gruppe (anionisch/stärker anionisch) (a), um die Phenol O-H Gruppe (anionisch/anionisch) (b), die Ring CH Gruppe (apolar/apolar) (c), und die Methylen CH_2 Gruppe (apolar/apolar) (d)

Sie zeigen für die SO_3^- Gruppe für $C5_{resp}$ eine ausgeprägtere anionische Form der Komple-

xierung durch die Wassermoleküle. Für die Phenol OH - Gruppe ist der Unterschied nicht so deutlich, da mit dem Partialladungsunterschied von $-0.227 e$ für den OH-Sauerstoff auch gleichzeitig derjenige für den OH-Wasserstoff um $+0.317 e$ ansteigt (vergl. Tabelle 3.5). Für die CH und CH₂ Gruppen liegt in beiden Fällen eine eher diffuse bzw. apolare Art der Komplexierung vor.

Die **Scatterplots** um die Calixmittelpunkte (welche genau bei $y = 0$ und $z = 0$ liegen) in Abbildung 3.88 zeigen für C5_{torsion0} (Abb. 3.88(c)) genau dasselbe, im Kapitel "Calix⁵⁻ (C5) in Wasser" für C5 beschriebene Aussehen (Abb. 3.88(a)): Das komplexierte Wassermolekül (Zone I bei $y=0$ und $z = -2 \text{ \AA}$) ist deutlich von der darunter befindlichen Zone II abgesetzt, um C5 herum zeigt sich eine Hydrathülle (Zone III), die allmählich in das Bulkwasser übergeht. Oberhalb der Phenol OH - Gruppen ist die Zone IV deutlich zu erkennen.

Für C5_{RESP} (Abb. 3.88(b)) zeigt der Scatterplot, daß das komplexierte Wassermolekül etwas weiter außen liegt und ein Übergang zu Zone II leicht möglich ist. Zone III ist wesentlich deutlicher ausgeprägt, sogar eine weitere, zwiebelschalenartig angeordnete Hydrathülle um Zone III ist zu erkennen. Zone IV ist wieder ähnlich ausgeprägt.

Für C5_{5Na} (Abb. 3.88(d)) ist wieder dasselbe Bild wie für C5 zu erkennen. Die durch Dreiecke angegebenen Positionen der Na⁺-Ionen lassen erkennen, daß diese sich im Bulkwasser und oberhalb der Phenol OH - Gruppen, aber hauptsächlich in der Nähe der SO₃⁻ - Gruppen, etwa in der Zone II aufhalten. Dabei verbleibt ein Wassermolekül in der Kavität, der Durchtritt von Na⁺-Ion Nummer 4 durch die Phenol OH - Gruppen ist deutlich zu erkennen.

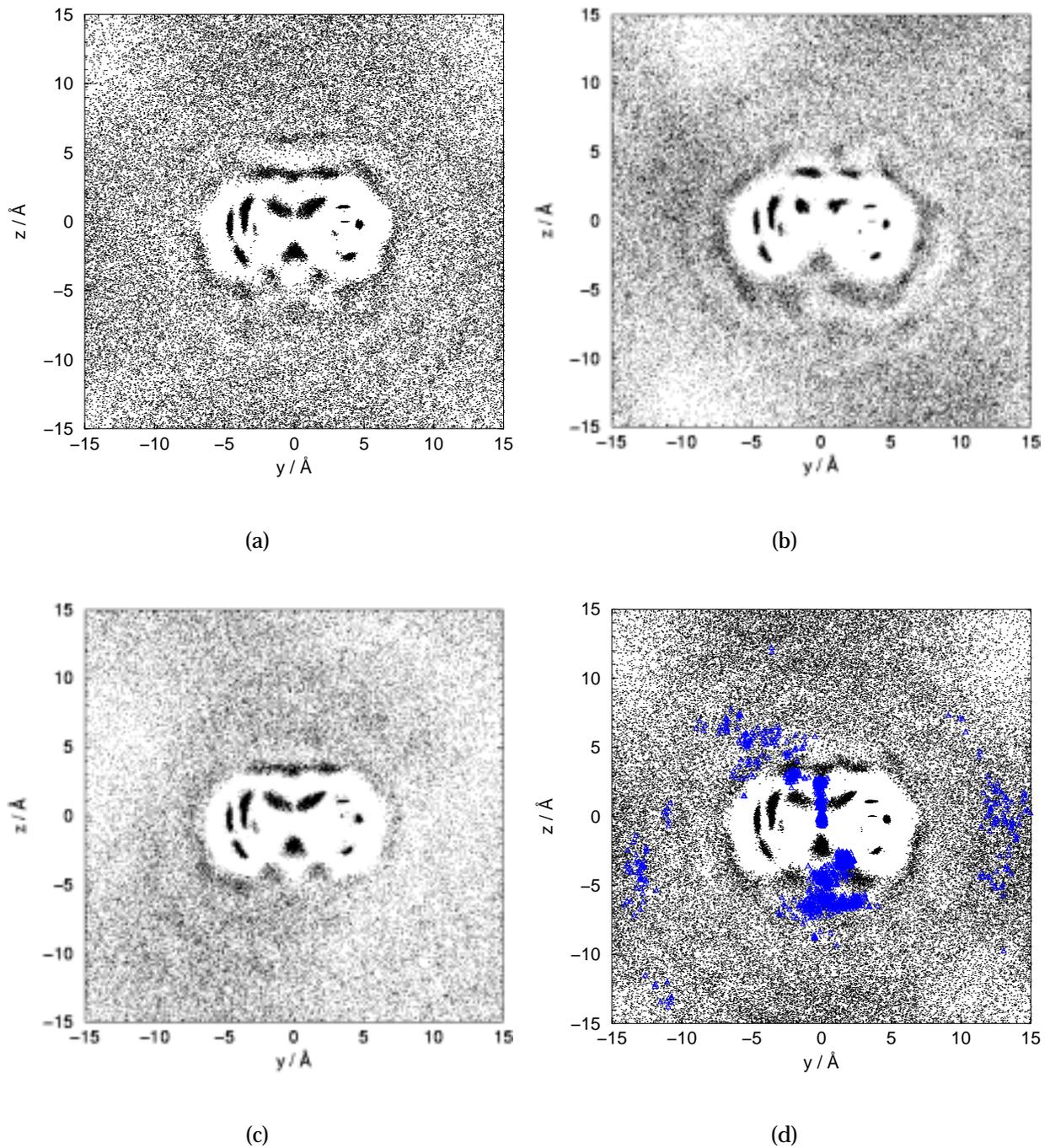


Abbildung 3.88: Scatterplot von C5 bei 280 K aus Abb. 3.46(b) (a), C5_{resp} bei 300 K (b), $\text{C5}_{\text{torsion0}}$ bei 300 K (c), $\text{C5}_{5\text{Na}}$ bei 300 K mit den Aufenthaltsorten der Na^+ -Ionen (Dreiecke) (d)

3.8.7 Hydrodynamische Radien

Die in Abb. 3.89 dargestellten hydrodynamischen Radien aus der Translation sind wiederum wesentlich größer als die aus der Rotation gewonnenen. Für $C5_{\text{torsion0}}$ entsprechen die Werte genau denen von $C5$, für $C5_{5\text{Na}}$ ist der aus τ_2 bestimmte Wert derselbe wie für $C5$, während der aus der Translation bestimmte hydrodynamische Radius etwas größer ist. Bei $C5_{\text{RESP}}$ kommt es aufgrund der niedrigen Translationsgeschwindigkeit zu einem höheren Wert als der halben Boxdimension, während der aus τ_2 bestimmte hydrodynamischen Radius von knapp 7 \AA realistischer ist. Somit gelten für $C5_{\text{RESP}}$ eventuell stick boundary conditions.

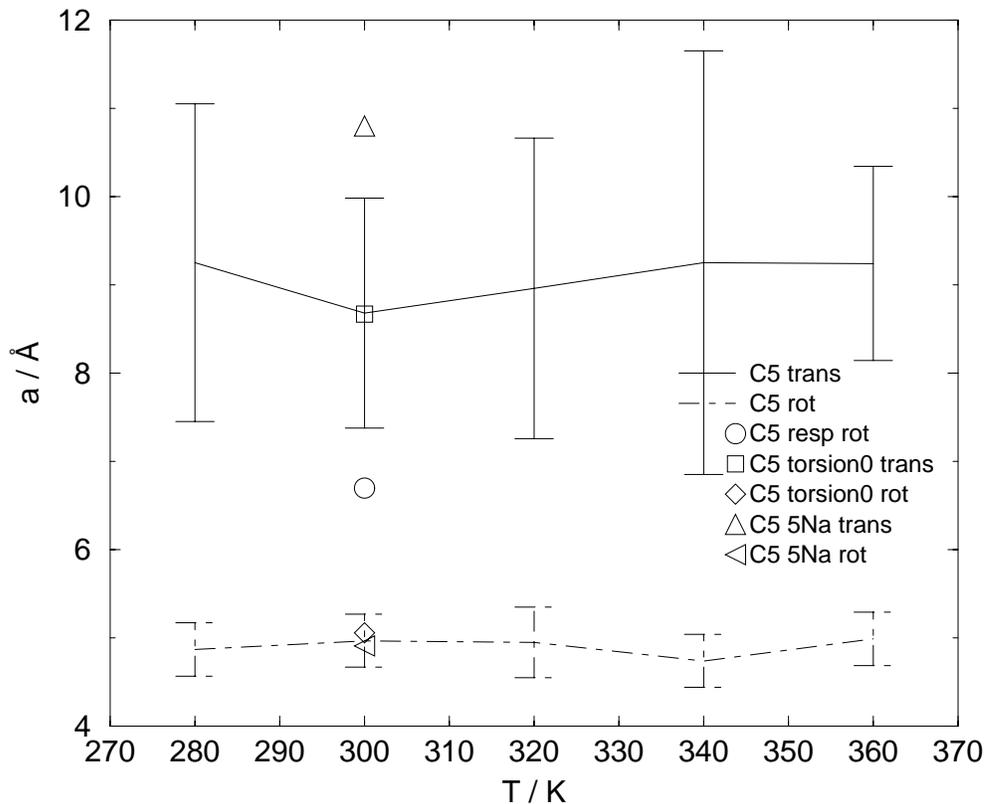


Abbildung 3.89: Hydrodynamische Radien im Vergleich, der Wert von 22.3 \AA für $C5_{\text{resp}}$ aus D_{trans} ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Die Reduktion der Torsionspotentiale der die Methylengruppenkohlenstoffe beinhaltenden Quadrupel auf $0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bewirkt keine größeren Monomerneigungswinkel und somit auch keine Konformationsumwandlungen. Die geringe Flexibilität des Calixarens könnte zum einen auf die recht starke WW mit dem Hydratwasser und zum anderen auf die in üblichen MD-Simulationen gar nicht berücksichtigte Pitzer-Spannung [103] in Ringsystemen zurückzuführen sein.
- Das zusätzliche Einfügen von Gegenionen zur Gesamtladungsneutralität des Simulationssystems führt bei den hier betrachteten Größen wie Translationsdynamik, Rotationsdynamik und Komplexierungsverhalten des Calixarens zu keinen *wesentlichen* Abweichungen. Es ist also davon auszugehen, daß Simulationen mit Gesamtnettoladungen statthaft sind.
- Durch das Hinzufügen von Gegenionen entstehen hier wieder neue Wirt-Gast Komplexe, wenn auch der Mechanismus der Komplexierung der Na^+ -Ionen (Eindringen durch die kleine Phenolgruppenöffnung) überraschend ist. Die Schaukelbewegungen der Monomere werden durch das Na^+ -Ion verändert, im zeitlichen Mittel liegt die symmetrische cone - Konformation vor.
- Die Verwendung anderer Partialladungen (unter Beibehaltung der Gesamtladung von -5 für das Calixaren) führt zu deutlichen Änderungen im Translations-, Rotations- und Komplexierungsverhalten des Calixarens. Die hier mit Gaussian/RESP berechneten, meist höheren Partialladungen binden die Hydrathülle wesentlich stärker an das Wirtmolekül, dadurch verlangsamt sich die Translation und die Rotation um einen Faktor 2. Die Umorientierungszeit liegt damit schon näher am experimentellen Wert, auch wenn dieser immer noch etwa 2 mal langsamer ist. Die Kavität bietet Gastmolekülen dabei auch eine andere energetische Umgebung, in diesem Fall wird das Wassermolekül etwas weiter außen und etwas lockerer komplexiert.

Die abschließende Tabelle 3.7 faßt noch einmal die wichtigsten Simulationsergebnisse zusammen.

300 K	C5	C5 _{RESP}	C5 _{torsion0}	C5 _{5Na}
T in K	299.8 ± 4.9	299.7 ± 4.9	299.7 ± 4.9	299.8 ± 4.9
p in MPa	0.0 ± 39	0.2 ± 44	0.1 ± 40	0.1 ± 39
Box in Å	28.9 ± 0.04	28.9 ± 0.04	28.9 ± 0.04	28.8 ± 0.04
D _{trans} ^{C5}	0.34	0.144	0.37	0.297
D _{trans} ^{H₂O}	2.58	2.3	2.33	2.49
C5 Umorientierung, τ in ps, D und D _⊥ in 10 ⁹ s ⁻¹				
τ_c für C ₀ ¹ (t)	157	465	274	254
τ_c für C ₁ ¹ (t)	233	504	288	266
τ_c für C ₀ ² (t)	59	159	89	76
τ_c für C ₁ ² (t)	66	161	90	79
τ_c für C ₂ ² (t)	93	169	92	90
D _⊥	3.0	1.06	1.85	2.08
D	0.87	0.92	1.76	1.89
D _⊥ / D	3.47	1.15	1.05	1.10
gio 1. Max	2.1/0.7	4.0/0.48	2.08/0.8	2.58/0.62
gio 1. Min	2.9/0.08	4.5/0.33	2.82/0.07	3.21/0.03
nio(1. Min)	0.95	2.9	0.95	0.98
H ₂ O Austauschzeit in ps in Zone I, II, IV und um SO ₃ ⁻				
$\tau_{\text{Austausch}}^I$	267	60	250	> 1000
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}				
C5	9.5	22.3	8.7	10.8
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation				
C5 τ_2	4.7	6.7	5.1	4.9

Tabelle 3.7: Vergleich der verschiedenen Calixarensimulationen, dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für g_{io} sind Abstand r in Å / Wert g(r).

Anmerkung: das Wertepaar von D_⊥ = 3.0 · 10⁹ s⁻¹ und D_{||} = 0.87 · 10⁹ s⁻¹ für C5 bei 300 K ist gerade das "Ausreißerpaar" aus Abb. 3.40, sonst liegt das Verhältnis D_⊥ / D_{||} nahe 1.

3.9 Vergleich mit experimentellen Werten

Von Herrn Dr. Jürgen Antony wurden an der RWTH Aachen NMR - Messungen an vergleichbaren Systemen durchgeführt und die Ergebnisse in seiner Dissertation [17] zusammengefaßt. Für einen direkten Vergleich werden in diesem Kapitel die entsprechenden Seiten und Diagramme jeweils in geschweiften Klammern {...} explizit benannt. In der folgenden Tabelle wird die abweichende Notation der einzelnen Substanzen gegenübergestellt {vergl. S. 82: CalixH=C4, CalixNa=C5, TMA=C und PTMA=E}.

Antony	System	Abkürzung	simuliert
Lösung A	Calix ⁴⁻	-	-
Lösung B	Calix ⁵⁻ · 5Na ⁺	C5	X
Lösung C	Calix ⁴⁻ (inD ₃ COD)	-	-
Lösung D	Calix ⁵⁻ · 5Na ⁺ mit N(CH ₃) ₄ ⁺	C5 mit C	X
Lösung E	Calix ⁴⁻ mit H ₅ C ₆ N(CH ₃) ₃ ⁺	-	-
Lösung F	Calix ⁵⁻ · 5Na ⁺ mit H ₅ C ₆ N(CH ₃) ₃ ⁺	C5 mit E	X
Lösung G	HOC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ und N(CH ₃) ₄ ⁺	Monomer und C	- & X
Lösung H	HOC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ und H ₅ C ₆ N(CH ₃) ₃ ⁺	Monomer und E	- & X

Zum direkten Vergleich stehen also die Simulation von freiem C5, C und E sowie die Simulation der Wirt - Gast Komplexe C in C5 und E in C5 zur Verfügung.

Experimente zur Bestimmung der Translationsdiffusion wurden nicht durchgeführt {S. 77}, aber der von Mayzel et al. [104] bei 283 K experimentell ermittelte Translationsdiffusionskoeffizient von p-tert-Butyl-Calix[4]aren in CDCl₃ beträgt $D_{\text{trans}}^{\text{Experiment}}(283\text{K}) = 0.68 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, während der Wert für das hochgeladene C5 im polaren Lösungsmittel Wasser $D_{\text{trans}}^{\text{Simulation}}(283\text{K}) = 0.25 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ beträgt.

Experimentell wurden keine quantitativen Aussagen über die Bewegung des Gastes relativ zum Wirt erhalten {S. 39}, die Simulationen liefern dafür mit den Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{\text{trans}}^{\text{relativ}}$, den Umorientierungszeiten τ_z^{Gast} , $\tau_{x,y}^{\text{Gast}}$, den Winkel- und Torsionswinkelverteilungen zwischen Wirt und Gast und den Aufenthaltsorten anhand der PDF $g_{\text{Wirt-Gast}}$ eine Fülle von Daten.

Gastmolekül E steht nach experimentellen Befunden [105] bei niedrigem pH - Wert mit seinem Ring in der Wirtöffnung, im neutralen Bereich liegt ein Gleichgewicht zwischen dieser Anordnung und einer Anordnung vor, bei der die Stickstoffgruppe in der Kavität liegt {S. 47 und Abb. 4.1}. In den Computersimulationen dreht sich das Gastmolekül jedoch unabhängig von der Startkonformation mit der Stickstoffgruppe in die Öffnung.

Die isotrope Rotationsbewegung des Wirtmoleküls wird sowohl vom Experiment {S. 48} als auch von der Simulation bestätigt, da das Verhältnis der Reorientierungszeiten von tumbling motion zu spinning motion immer bei etwa eins liegt.

3.9.1 Rotation der Wassermoleküle und von C5 in Wasser

In Abb. 3.90(a) werden die verschiedenen experimentell ermittelten Reorientierungszeiten der Calixarene mit denen aus der Simulation eines C5-Moleküls in Wasser verglichen. Im Experiment wird zwischen den Umorientierungen der Methylenbrücken CH₂ Gruppen und der aromatischen C-H Gruppe unterschieden, letztere erfolgt meist bei tieferen Temperaturen etwas schneller {S.48}. Hier wird mit den experimentell gewonnenen Umorientierungen der CH₂ Gruppen verglichen, da diese weniger von den Schaukelbewegungen der Calixmonomereinheiten beeinflusst werden und somit eher ein Maß für die Umorientierung des gesamten Calixarens darstellen.

Die schnellste Reorientierung erfolgt experimentell in Lösung C durch die niedrigere Viskosität von Methanol ($\eta(298\text{K}) = 0.54\text{cP}$) im Vergleich zu Wasser ($\eta(298\text{K}) = 0.89\text{cP}$ [98]) {S. 49 und Abb. 4.2}. Die aus der Simulation berechneten Umorientierungszeiten sind durchweg kürzer (etwa Faktor 6) als die experimentell ermittelten, dies liegt wohl hauptsächlich daran, daß die Viskosität von SPC/E Wasser geringer ist als die von realem Wasser (siehe hier in dieser Arbeit Kapitel "Hydrodynamischer Radius und Viskosität von Wasser" und Abb. 2.26(a)). Außerdem wurde im Experiment durch Einwiegen der Calixarene und Gäste ein Molenbruch von jeweils 0.004 eingestellt {S. 82}, d.h. es liegt jeweils ein Wirt und ein Gastmolekül in etwa 250 H₂O vor. Damit liegt eine etwa 3 mal so hohe Konzentration wie in der Simulation vor (1 C5 in 788 H₂O), durch die größere Wechselwirkung scheint die Rotation im Experiment verlangsamt zu sein. Die im Experiment vorhandenen Na⁺-Gegenionen können auch zu einer Verlangsamung der Rotation beitragen.

In Abb. 3.90(b) werden die experimentell ermittelten Umorientierungszeiten des Wassers in den verschiedenen Calixarenlösungen mit denen aus der Simulation verglichen. Dabei sind die Zeiten aus der Simulation nur um etwa einen Faktor 2 kürzer. Sowohl für die Calixarene als auch für das Wasser unterscheiden sich die Steigungen der Ausgleichsgeraden im Arrheniusplot, sie divergieren bei tiefen Temperaturen. Im Vergleich zu den mit "mod. exper." bezeichneten, bei Paschek, Geiger und Lüdemann [85] dargestellten experimentellen Umorientierungszeiten für das reine Wasser liegen die aus P2 ermittelten Zeiten sehr nahe; auch hier ist eine leichte Divergenz zu tiefen Temperaturen zu erkennen.

Die Aussage, daß die Rotationsdynamik des Wirtmoleküls stärker durch die WW mit dem Lösungsmittel als mit dem Gastmolekül beeinflusst wird {S.54}, kann mit Blick auf die in Abb. 3.90(c) einzeln dargestellten Reorientierungszeiten von C5 mit den verschiedenen Gästen auch von der Simulation bestätigt werden, da dort keine Beziehung zwischen Gastgröße bzw. Gewicht und den Reorientierungszeiten vorzuliegen scheint. Wie im Experiment zeigt sich jedoch auch in der Simulation, daß sich C5 mit E um einen Faktor 1.3 langsamer reorientiert als C5 mit C (siehe Abb. 3.90(d)). Dieser Befund aus der Simulation könnte jedoch ein Zufallsprodukt sein.

Der direkte Nachweis des tatsächlichen Vorliegens eines Wirt - Gast Einschluß Komple-

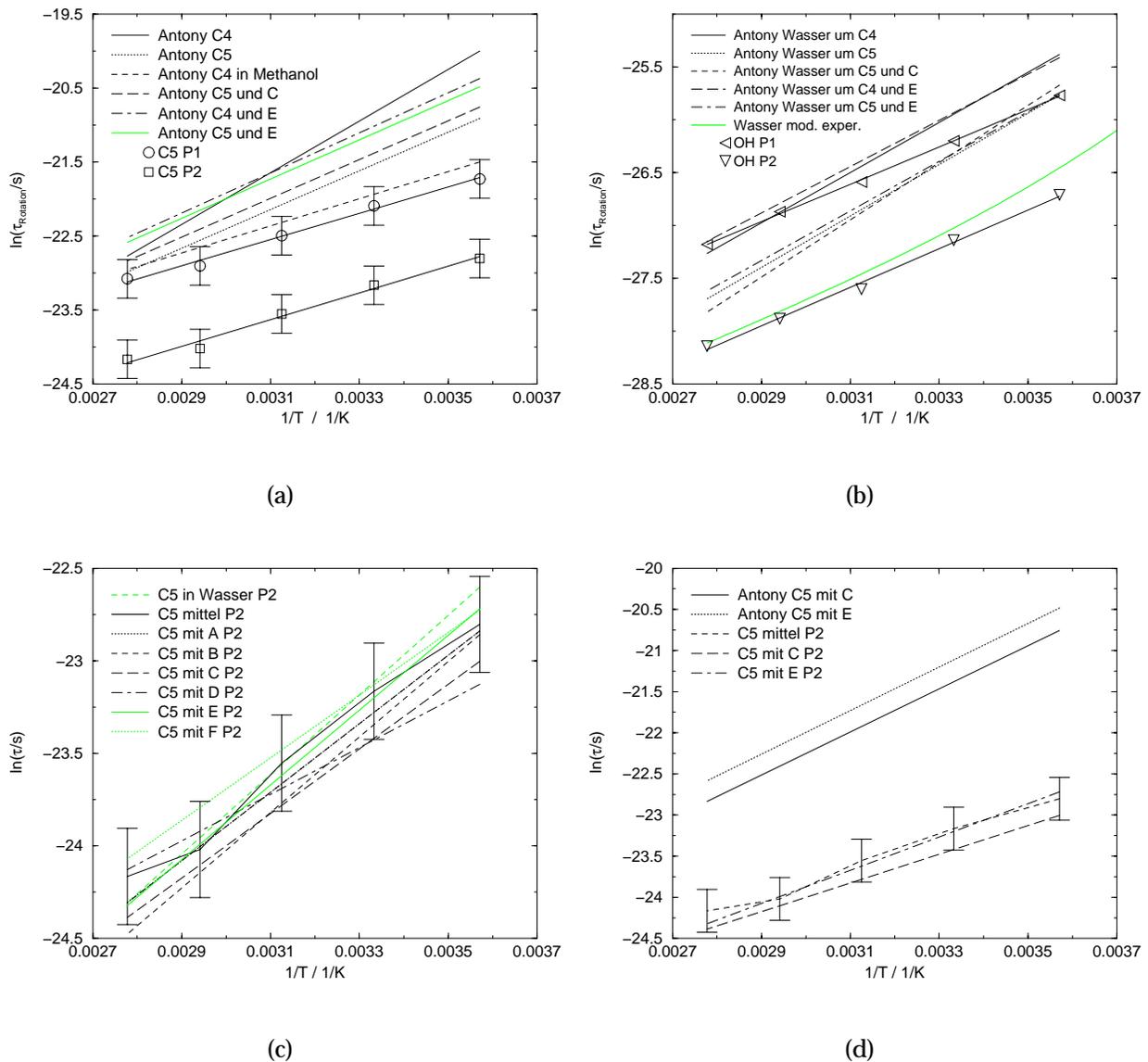


Abbildung 3.90: Vergleich Experiment / Simulation der CH_2 Umorientierungen von Calixarenen (a), O-H Umorientierungen von Wasser (b) und der Simulationen von C5 mit Gästen (c) sowie von C5 mit D und E (d)

xes ist experimentell nicht erfolgt, sollte aber mit einer ^{23}Na -NMR Messung möglich sein {S.79}. In der Simulation werden diese Komplexe künstlich als Ausgangskonfiguration hergestellt. Im realen Experiment liegt zunächst beispielsweise das Calix^{5-} Ion in Wasser mit den Gegenionen vor: entweder ist dabei Wasser oder ein Gegenion in der Kavität eingeschlossen. Dieses Gleichgewicht wird durch die Zugabe eines potentiellen Gastmoleküls eventuell gestört und abhängig von der Energiebarriere komplexiert das Wirtmolekül auch das eigentliche Gastmolekül. Viele der experimentellen Ergebnisse (z. B. anisotrope Rotation der Gastmoleküle) wären eventuell auch durch die Bildung eines äußeren Anlagerungs-

komplexes des Gastmoleküls an die SO_3^- Gruppen des Wirtmoleküls erklärbar.

Die experimentell gefundene isotrope Rotation der freien Gäste und anisotrope Rotation der komplexierten Gäste {S. 77} wird durch die Simulation bestätigt und in den folgenden Abschnitten genauer analysiert.

3.9.2 Rotation von Tetramethylammonium (C) in Wasser und in C5

Die von Antony {S.55, Abb. 4.7, Lösung G} experimentell ermittelten Umorientierungszeiten von C in Wasser sind in Abb. 3.91(a) zusammen mit den aus den Simulationen gewonnenen Werten als Arrheniusplot aufgetragen. Die aus P2 ermittelten Umorientierungszeiten der C-H Vektoren aus der Simulation sind geringfügig kürzer als die experimentellen. Es zeigt sich eine leichte Divergenz zu tieferen Temperaturen. Die Umorientierung von C erfolgt in der Simulation isotrop und etwa 1.3 mal schneller als die Umorientierung der C-H Vektoren. Dieser Befund ist verwunderlich, da die Überlagerung der C-H Rotationsbewegung und der Gesamtrotation des Moleküls eigentlich erwarten läßt, daß sich die C-H Vektoren mindestens so schnell wie das Gesamtmolekül reorientieren. Wahrscheinlich ist hier eher die Schwankungsbreite der Auswertungsergebnisse ersichtlich.

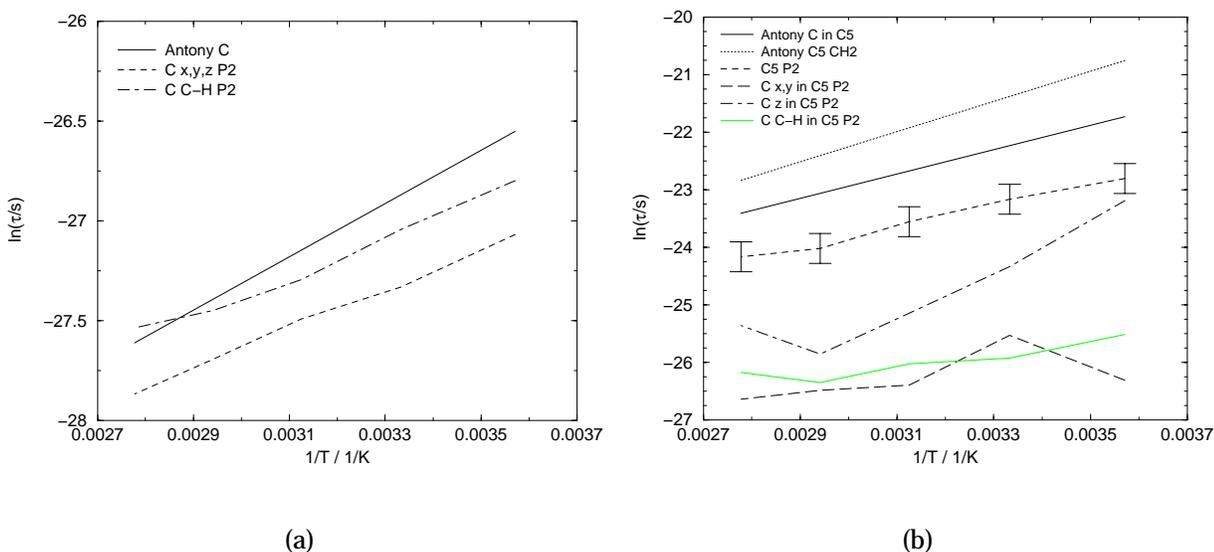


Abbildung 3.91: Vergleich Experiment/Simulation der Umorientierungen der C-H Vektoren und Umorientierung der x,y,z -Achsen von C in Wasser (a) und von C in C5 (b)

In Abb. 3.91(b) sind die experimentell gewonnenen Umorientierungszeiten von C in C5 und von C5 denen aus der Simulation als Arrheniusplot gegenübergestellt. Im Experiment reorientieren sich die C-H Vektoren von C in C5 etwa 2.2 mal schneller als C5, während dieser Faktor in der Simulation etwa 10 beträgt. Die Reorientierung der in die Calix - Kavität

zeigenden z-Achse, die einer N – CH₃ Bindung entspricht, erfolgt etwa 4 mal langsamer als die Reorientierung seiner x und y Achsen. Letztere reorientieren sich im Rahmen der Fehlerbreite genauso schnell wie die C-H Vektoren von C, es ist also davon auszugehen, daß in der Simulation eine Rotation der CH₃ Gruppen um die N – CH₃ Achse durch sterische Hinderung kaum stattfindet. Die Absolutwerte zeigen wiederum, daß die Simulation kürzere Reorientierungszeiten als das Experiment liefert, die Kurven divergieren bei geringen Temperaturen.

Der Vergleich von Abb. 3.91(a) und 3.91(b) zeigt, daß sich experimentell C in Wasser um einen Faktor 90 schneller als in C5 reorientiert, in der Simulation beträgt dieser Faktor nur etwa 4.

3.9.3 Rotation von Trimethylbenzylammonium (E) in Wasser und in C5

Die von Antony {S.60, Abb. 4.10 und 4.11, Lösung H} erhaltenen Umorientierungszeiten von E in Wasser sind für die ortho, meta und para C-H Vektoren von E gleich groß, während die der CH₃ Gruppen deutlich schneller sind. Dies ist durch eine isotrope Rotation des gesamten Moleküls und zusätzliche Rotationsfreiheitsgrade um die N – CH₃ Bindungen erklärbar. In Abb. 3.92(a) sind diese Werte zusammen mit den aus den Simulationen gewonnenen Werten als Arrheniusplot aufgetragen. Dabei ergibt sich für die aus P2 gewonnenen Umorientierungszeiten folgende Geschwindigkeitsabfolge: ortho \approx meta > CH₃ > para. Einschränkend muß jedoch erwähnt werden, daß die Simulationenwerte relativ stark schwanken (wie auch in Abb. 3.25 ersichtlich). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist für die CH₃ Gruppen gut, für die ortho, meta und para C-H Vektoren sind die Umorientierungen in der Simulation etwa 5 mal schneller. Wiederum ist eine Divergenz bei niedrigen Temperaturen ersichtlich.

In Abb. 3.92(b) sind die experimentell gewonnenen Umorientierungszeiten von E in C5 und von C5 denen aus der Simulation als Arrheniusplot gegenübergestellt. Im Experiment reorientiert sich der para C-H Vektor kaum schneller als C5 selber, während sich die ortho und meta C-H Vektoren etwa 8 mal schneller und die der CH₃ Gruppe etwa 12 mal schneller reorientieren {S. 58 und S. 59, Abb. 4.9}. In der Simulation dagegen reorientiert sich der para C-H Vektor etwa 2.5 mal, die der CH₃ Gruppe etwa 3.5 mal und die ortho und meta C-H Gruppen etwa 5 mal schneller als C5. Die Beweglichkeit des para C-H Vektors läßt auf eine Rührbewegung von E in C5 schließen, die auch im Experiment vermutet wird {S. 66}. Die Rotation der CH₃ Gruppen in der Simulation scheinen wiederum sterisch gehindert zu sein, da sie sich nicht schneller als die anderen Gruppen reorientieren. Dies wird auch im Experiment angenommen {S. 62}. Die Absolutwerte der Reorientierungszeiten für die CH₃ Gruppen stimmen gut überein, in der Simulation sind sie für die ortho und meta C-H

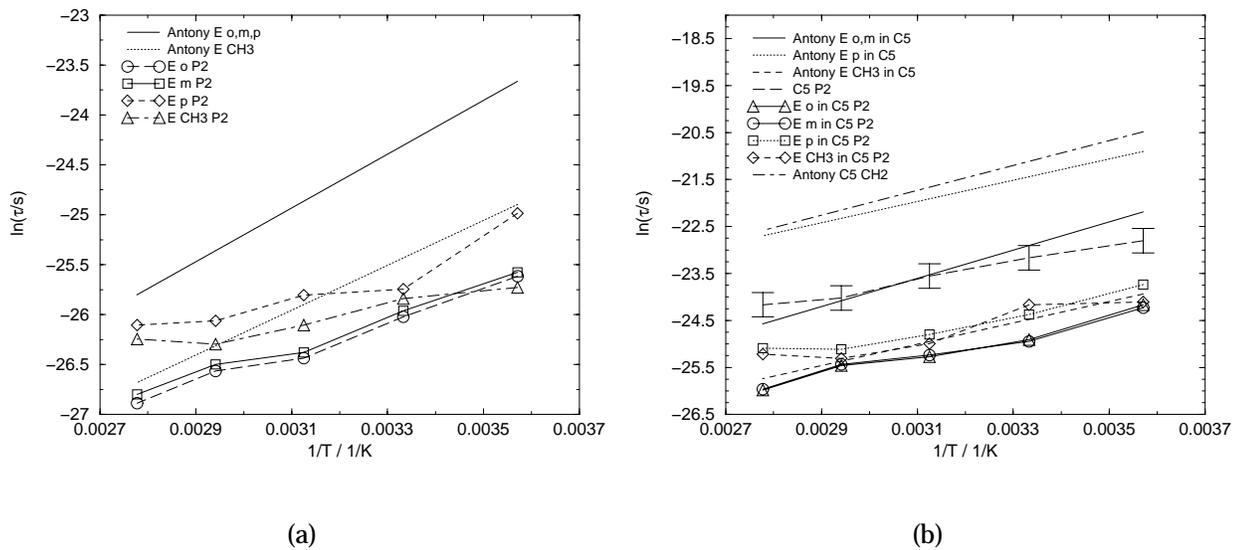


Abbildung 3.92: Vergleich Experiment/Simulation der Umorientierungen der C-H Vektoren und Umorientierung der x,y,z -Achsen von E in Wasser (a) und von E in C5 (b)

Vektoren genauso wie die von C5 etwa 6 mal schneller als im Experiment. Wiederum ist eine Divergenz bei niedrigen Temperaturen ersichtlich.

Der Vergleich von Abb. 3.92(a) und 3.92(b) zeigt, daß sich experimentell die ortho und meta C-H Vektoren von E in Wasser etwa 4 mal schneller als in C5 reorientieren {S. 60, Abb. 4.11}, in der Simulation beträgt dieser Faktor auch etwa 4.

Folgende Punkte bleiben festzuhalten:

- Die Translationsdiffusion der beteiligten Moleküle wird durch die Simulation gut wiedergegeben.
- Die Rotationsdiffusion erfolgt in der Simulation durchweg zu schnell und auch die Aktivierungsenergien sind geringer. Der Grund liegt wahrscheinlich in der geringeren Viskosität von SPC/E Wasser im Vergleich zu realem Wasser, in der dreifach höheren Wirt-Gast Konzentration im Experiment als in der Simulation und in der stärkeren WW mit den im Experiment vorhandenen Na⁺-Gegenionen.
- Die Rotation der Gastmoleküle in Wasser erfolgt isotrop, im komplexierten Zustand erfolgt sie anisotrop.
- Die Rotation des Wirt - Gast Komplexes erfolgt isotrop, sie ist stärker durch die WW mit dem Lösungsmittel (speziell dessen Viskosität) als durch das Gastmolekül beeinflusst.
- Die Simulation liefert im Vergleich der verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten der Moleküle zwar meist zahlenmäßig andere Verhältnisse als das Experiment, die Trends werden jedoch meist genauso wiedergegeben.

Die folgende Tabelle gibt die Steigungen m , die Achsenabschnitte b und die Aktivierungsenergien E_A der aus den Arrheniusplots der Reorientierungszeiten τ erhaltenen Ausgleichsgeraden $\ln(\tau/s) = m\frac{K}{T} - b$ wieder.

Substanz	m	b	$E_A/kJ/mol$
C5 P1	1773	-28.05	14.7
C5 P2	1808	-29.24	15.0
OH P1	1765	-32.08	14.7
OH P2	1825	-33.24	15.2
C5 in Wasser P2	2148	-30.28	17.8
C5 mit A P2	1849	-29.44	15.5
C5 mit B P2	2038	-30.14	16.9
C5 mit C P2	1743	-29.23	14.5
C5 mit D P2	1261	-27.63	10.5
C5 mit E P2	2020	-29.93	16.8
C5 mit F P2	1692	-28.77	14.1
C x,y,z P2	989	-30.61	8.2
C C-H P2	958	-30.24	8.0
C x,y in C5 P2	773	-28.70	6.4
C z in C5 P2	3050	-34.38	25.3
C C-H in C5 P2	903	-28.84	7.5
E o P2	1567	-31.24	13.0
E m P2	1512	-31.00	12.6
E p P2	1325	-29.91	11.0
E CH3 P2	760	-28.44	6.3
E o in C5 P2	2124	-31.85	17.7
E m in C5 P2	2004	-31.47	16.7
E p in C5 P2	1773	-30.21	14.7
E CH3 in C5 P2	1713	-30.15	14.2

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde durch Molekulardynamische Simulationsläufe über einen Zeitraum von 1000 ps die Struktur, die Dynamik und das Komplexierungsverhalten von p-Sulfonato-Calix[4]aren⁵⁻ (C5) als Wirtmolekül mit den sechs verschiedenen Kationen Kaliumkation (A), Ammoniumion (B), Tetramethylammonium (C), Anilinium (D), Trimethylbenzylammonium (E), und 1-Adamantanylammonium (F) als Gastmolekülen in Wasser über einen Temperaturbereich von 280 bis 360 K untersucht.

Das Simulationsprogramm *moscito* vermag zusammen mit dem verwendeten SPC/E Wassermodell die Ergebnisse anderer Simulationen zu reproduzieren, experimentelle Werte werden für die Gastmoleküle und das Lösungsmittel dabei gut erreicht.

Für die unkomplexierten Gastmoleküle in Wasser liegen die Translationsselfdiffusionskoeffizienten D_{trans} bei 300 K zwischen 0.6 und $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ und damit sehr gut bei den experimentellen Literaturwerten. Ihre Reorientierungszeiten τ_2 liegen bei 300 K zwischen 0.3 ps für B und 9.3 ps für F.

A, B und die NH_3 - Gruppen von D und F sind kationisch mit Wasser komplexiert, während C, E und der Adamantankäfig von F apolar mit Wasser komplexiert sind.

Die Translationsdynamik von C5 in Wasser ist ebenso wie die isotrope Rotationsdynamik gegenüber den experimentellen Werten zu schnell. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der im Vergleich zum realen Wasser geringeren Viskosität von SPC/E Wasser und in der dreifach höheren Calixarenkonzentration im Experiment. Der mögliche Effekt von im Experiment ebenfalls vorhandenen Na^+ -Gegenionen erweist sich in der Simulation nur als gering. Konformationsumwandlungen können selbst bei Reduktion der entsprechenden Torsionspotentiale nicht festgestellt werden, die Monomere vollziehen lediglich geringe konzertierte Schaukelbewegungen. Tief in der Kavität befindet sich ein mit dem Sauerstoff zur Öffnung gerichtetes Wassermolekül, welches von 5 weiteren, weiter außen ebenfalls komplexierten Wassermolekülen innerhalb mehrerer 100 ps ausgetauscht wird. Die Verwendung einer anderen, "extremere" Partialladungsverteilung (aus Gaussian/RESP) für C5 führt jedoch zur deutlichen Verlangsamung der Translation und Rotation, seine Hydrathülle ist stärker ausgeprägt, seine Kavität zeigt andere Komplexierungseigenschaften. Auf die Translationsselfdiffusionskoeffizienten von C5 hat das während der gesamten

Simulationsdauer darin eingeschlossene Gastmolekül keinen nennenswerten Einfluß, für alle Wirt - Gast Komplexe liegt der Wert für 300 K bei etwa $0.36 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. Ihre Reorientierungszeiten liegen für 300 K bei $\tau_2 = 90 \text{ ps}$.

Die apolaren, bzw. an ihrer Außenseite nur schwach partialgeladenen Gastmoleküle C und E werden am Innenrand der Wirtöffnung festgehalten und sind dort relativ beweglich, während die hydrophilen Gastmoleküle bzw. deren polare Gruppen tiefer und starrer in der Kavität festgehalten werden und somit eine stärkere Wechselwirkung erfahren.

Das Kaliumkation (A) und das Ammoniumion (B) liegen tief in C5, B kann in C5 mehrere hundert mal schneller als C5 und als einziges Gastmolekül schneller als in Wasser (etwa Faktor 2) frei und isotrop rotieren.

Das Tetramethylammonium (C) liegt in der Höhe der SO_3^- - Gruppen und zeigt mit einer CH_3 - Gruppe in die Kavität, ein Rotationsplatztausch ist eingeschränkt auf Pendelbewegungen. Die Rotation um seine auf den Calixmittelpunkt gerichtete N-C Bindung (z - Achse) erfolgt 20 mal schneller als die von C5 und 3 mal langsamer als in Wasser.

Das Anilinium (D) steht senkrecht mit der NH_3 - Gruppe in der Kavität, sein Rotationsverhalten besteht aus einem Ringflip um seine z - Achse. Diese Bewegung erfolgt 5 mal schneller als die Rotation von C5 und 3 mal langsamer als in Wasser.

Das Trimethylbenzylammonium (E) liegt schräg in der Öffnung, eine CH_3 - Gruppe zeigt direkt hinein, der Benzolring schräg heraus, der Stickstoff wird wie bei C in der Höhe der SO_3^- Gruppen festgehalten. Die CH_3 - Gruppen können eingeschränkt ihre Plätze tauschen, ein Ringflip ist stark eingeschränkt. Die z - Achse vollführt eine Rührbewegung in der Kavität. Seine Gesamtrotation erfolgt so schnell wie in Wasser.

Das 1-Adamantanylammonium (F) steht wiederum senkrecht mit der NH_3 - Gruppe in der Kavität, es kann um seine z - Achse etwa 20 mal schneller als C5 rotieren. Diese Rotation ist damit genauso schnell wie in Wasser.

Die kationisch orientierten Hydrathüllen von A und B liegen noch innerhalb der Kavität von C5, die Hydrathüllen der anderen, größeren Gastmoleküle liegen weit außerhalb und sind apolar orientiert.

Für die Komplexierung eines Kaliumkations in C5 ist eine Energiebarriere von etwa 13 kJ/mol zu überwinden, die aus der Verdrängung eines dort bereits komplexierten Wassermoleküls zustande kommt. Wassermoleküle dagegen müssen nur eine Energiebarriere von etwa 5 kJ/mol für den gegenseitigen Austausch überwinden.

Weiterführende Simulationen sollten mit Experimenten, bei denen das Calixaren in gleicher Konzentration vorliegt, verglichen werden. Experimentell sollte das tatsächliche Vorliegen des Wirt-Gast Einschlußkomplexes mit einer ^{23}Na -NMR Messung überprüft werden. Die Auswirkung anderer Partiaalladungsverteilungen sollte detaillierter überprüft werden, allerdings existiert bekanntermaßen nicht *die* eine, "richtige" Partiaalladungsverteilung. Die mit Gaussian/RESP bestimmten Partiaalladungen erscheinen dabei vielversprechend. Zur Verbesserung der Statistik sollte das Simulationssystem von einem Wirt-Gast Komplex in 800 Wassermolekülen auf etwa 8 Wirt-Gast Komplexe in 6400 Wassermolekülen vergrößert werden, was jedoch auch zu einem erheblich größeren Rechenaufwand führt.



Abbildung 4.1: Resümee der komplexen Wirt - Gast Beziehungen

A Gastmoleküle in Wasser

A.1 Kaliumkation (A) in Wasser

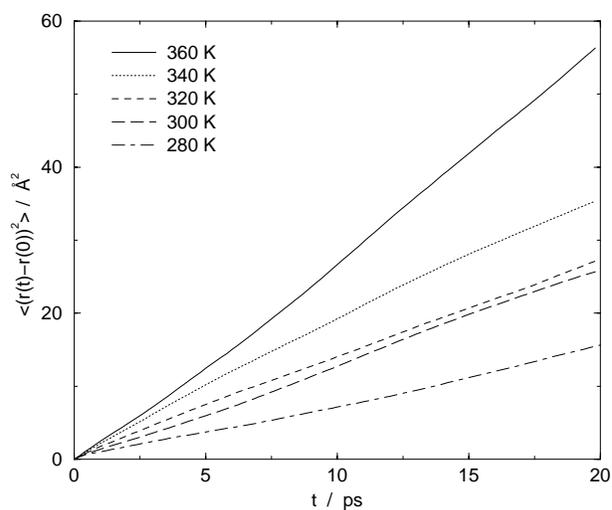
Tabelle A.1 faßt die wichtigsten Ergebnisse der Simulation von A in Wasser zusammen.

$K^+(A)$	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
T in K	279.2 ± 8.2	299.1 ± 8.8	319.1 ± 9.5	339.04 ± 9.9	359.05 ± 10.3	–
p in MPa	0.19 ± 66	0.06 ± 69	0.08 ± 71	0.15 ± 71	0.15 ± 71	–
Box in Å	19.55 ± 0.05	19.6 ± 0.05	19.7 ± 0.05	19.78 ± 0.05	19.9 ± 0.04	–
D_{trans}^A	1.10 ± 0.11	1.88 ± 0.25	2.68 ± 0.55	3.00 ± 0.30	4.1 ± 0.43	13.1
$D_{trans}^{H_2O}$	1.50 ± 0.11	2.33 ± 0.04	3.53 ± 0.27	4.72 ± 0.29	6.34 ± 0.42	15.1
H ₂ O Umorientierung						
Dipol τ_1	7.6 ± 0.17	4.54 ± 0.14	3.02 ± 0.07	2.21 ± 0.03	1.72 ± 0.01	15.6
Dipol τ_2	2.5 ± 0.04	1.44 ± 0.02	0.96 ± 0.02	0.70 ± 0.02	0.53 ± 0.01	16.1
HH τ_1	6.92 ± 0.38	4.37 ± 0.11	2.94 ± 0.05	2.07 ± 0.02	1.6 ± 0.02	15.5
HH τ_2	3.18 ± 0.06	1.87 ± 0.05	1.24 ± 0.03	0.88 ± 0.01	0.67 ± 0.01	13.5
OH τ_1	7.13 ± 0.18	4.35 ± 0.1	2.98 ± 0.06	2.12 ± 0.03	1.65 ± 0.02	15.4
OH τ_2	2.89 ± 0.11	1.67 ± 0.02	1.13 ± 0.02	0.81 ± 0.01	0.62 ± 0.01	16.0
gio 1. Max	2.80 / 4.14	2.80 / 4.04	2.80 / 3.98	2.80 / 3.88	2.80 / 3.80	–
gio 1. Min	3.62 / 0.50	3.63 / 0.53	3.65 / 0.55	3.65 / 0.54	3.65 / 0.57	–
$\frac{gio(1.Max)}{gio(1.Min)}$	8.28	7.62	7.24	7.18	6.66	–
nio(3.65 Å)	7.01 ± 0.02	6.99 ± 0.06	6.90 ± 0.03	6.89 ± 0.03	6.85 ± 0.04	–
noo(3.5 Å)	5.36 ± 0.23	5.34 ± 0.18	5.15 ± 0.06	5.21 ± 0.06	5.14 ± 0.05	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
$\tau_{Austausch}$	15.66 ± 1.48	10.0 ± 0.78	7.4 ± 0.54	6.02 ± 0.29	4.74 ± 0.45	12.2
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 251)	160.8 ± 6.3	191.8 ± 6.1	212.6 ± 5.3	228.6 ± 3.4	235.4 ± 4.1	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D_{trans}						
A	1.89 ± 0.13	1.71 ± 0.18	1.70 ± 0.41	2.21 ± 0.20	2.13 ± 0.19	–
H ₂ O	1.38 ± 0.08	1.38 ± 0.01	1.33 ± 0.1	1.39 ± 0.08	1.39 ± 0.08	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Dipol τ_2						
H ₂ O	1.33 ± 0.01	1.28 ± 0.01	1.27 ± 0.01	1.27 ± 0.01	1.28 ± 0.01	–

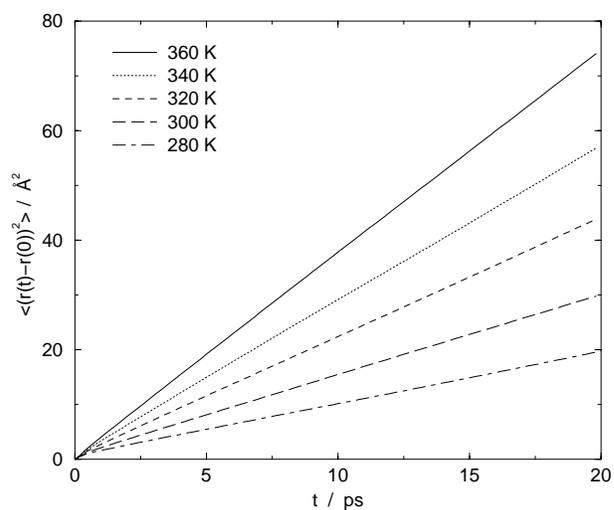
Tabelle A.1: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{kJ}{mol}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ und τ in ps angegeben, die Angaben für g_{io} und g_{oo} sind r in Å / $g(r)$.

A.2 Ammonium (B) in Wasser

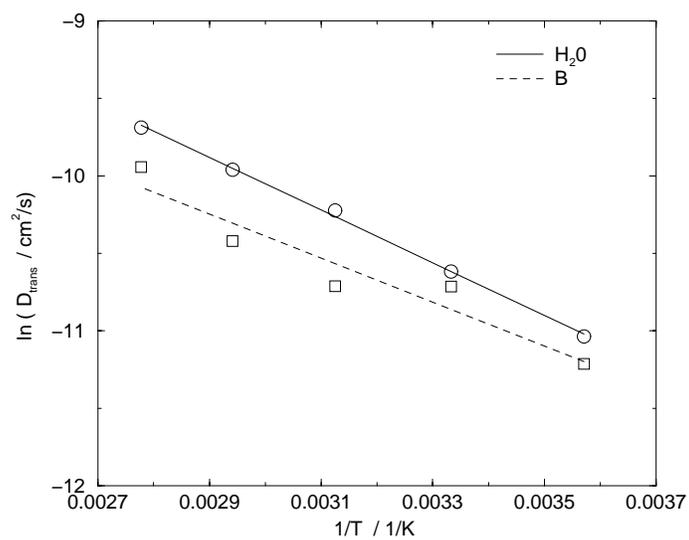
A.2.1 Translationsdynamik



(a) Ammonium (B)



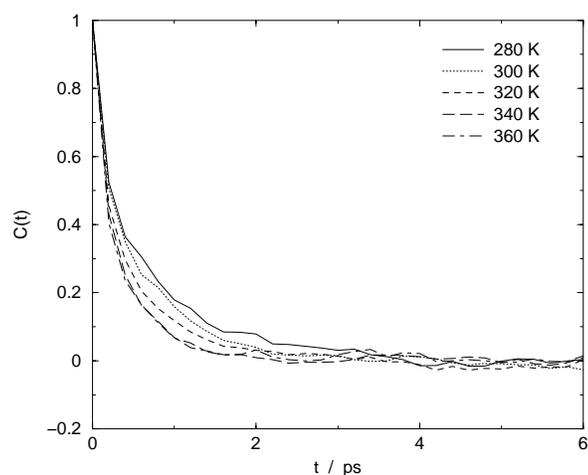
(b) Wasser



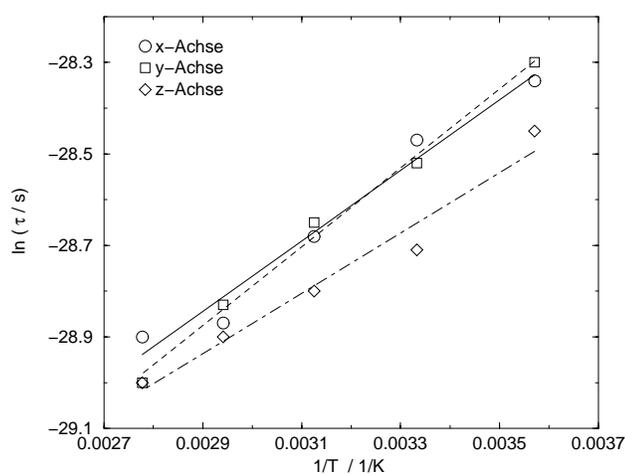
(c) Arrheniusplot

Abbildung A.1: MQV

A.2.2 Rotationsdynamik



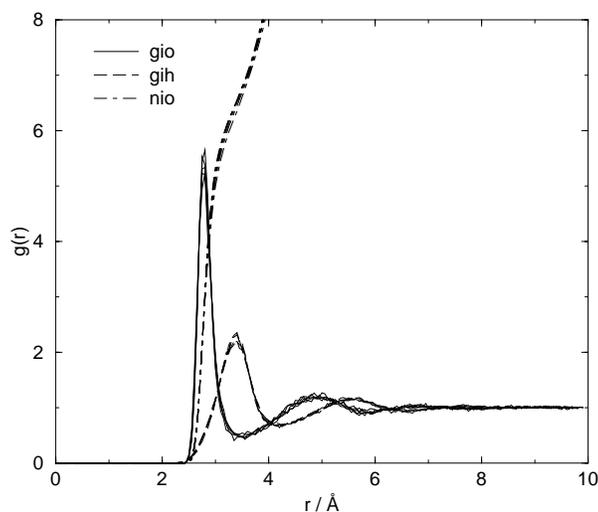
(a) UKF P2 der N-H - Achse (z-Achse) von B



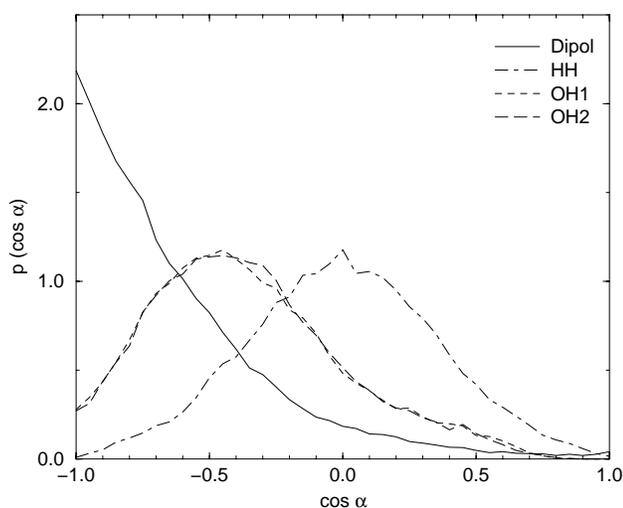
(b) Arrheniusplot

Abbildung A.2: Umorientierung von B

A.2.3 Struktur der Hydrathülle



(a) PDF Stickstoff - Wasser und Anzahl nächster Nachbarn um B bei allen 5 Temperaturen



(b) Winkelverteilungen der Wasservektoren zu B bei T = 300 K

Abbildung A.3: PDF und Winkelverteilungen zeigen kationisches Komplexierungsverhalten

A.2.4 Austauschverhalten der Hydrathülle

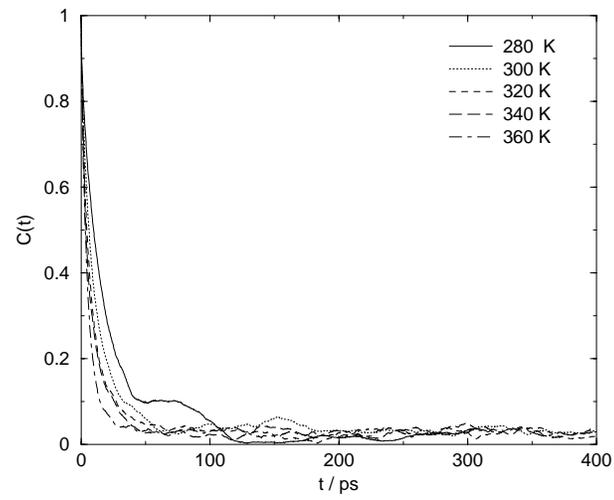


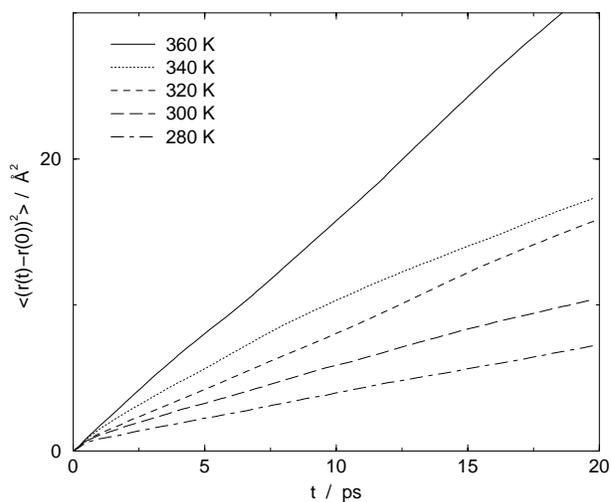
Abbildung A.4: Wasseraustausch der 1. Hydrathülle

NH ₄ ⁺ (B)	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E _A
T in K	279.2 ± 8.4	299.1 ± 8.8	319.1 ± 9.3	339.1 ± 9.9	359.0 ± 10.4	–
p in MPa	-0.81 ± 67	0.13 ± 69.5	0.16 ± 71	0.04 ± 72	0.16 ± 72	–
Box in Å	19.51 ± 0.05	19.6 ± 0.05	19.7 ± 0.05	19.7 ± 0.05	19.9 ± 0.04	–
D _{trans} ^B	1.35	2.22	2.23	2.98	4.8	11.8
D _{trans} ^{H₂O}	1.61	2.45	3.63	4.72	6.2	14.1
B Umorientierung						
x - Achse τ ₁	1.24	1.13	0.79	0.67	0.63	7.8
x - Achse τ ₂	0.49	0.43	0.35	0.29	0.28	6.4
τ ₁ /τ ₂	2.53	2.63	2.26	2.31	2.25	–
y - Achse τ ₁	1.14	0.92	0.76	0.77	0.60	6.4
y - Achse τ ₂	0.51	0.41	0.36	0.30	0.25	7.1
τ ₁ /τ ₂	2.23	2.24	2.11	2.57	2.40	–
z - Achse τ ₁	1.24	1.01	0.85	0.75	0.62	7.0
z - Achse τ ₂	0.44	0.34	0.31	0.28	0.22	5.5
τ ₁ /τ ₂	2.82	2.97	2.74	2.68	2.82	–
gio 1. Max	2.80 / 5.65	2.80 / 5.4	2.8 / 5.3	2.8 / 5.2	2.82 / 5.19	–
gio 1. Min	3.43 / 0.47	3.43 / 0.48	3.43 / 0.49	3.43 / 0.50	3.43 / 0.52	–
$\frac{gio(1.Max)}{gio(1.Min)}$	12.0	11.25	10.8	10.4	10.0	–
nio(3.43Å)	6.6	6.6	6.6	6.5	6.4	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
τ _{Austausch}	15.2	9.6	7.3	6.5	4.7	11.5
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 250)	178	208	225	226	228	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}						
B	1.54	1.44	2.10	2.20	1.83	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Umorientierung						
B (z _{τ₂})	0.74	0.79	0.87	0.94	0.95	–

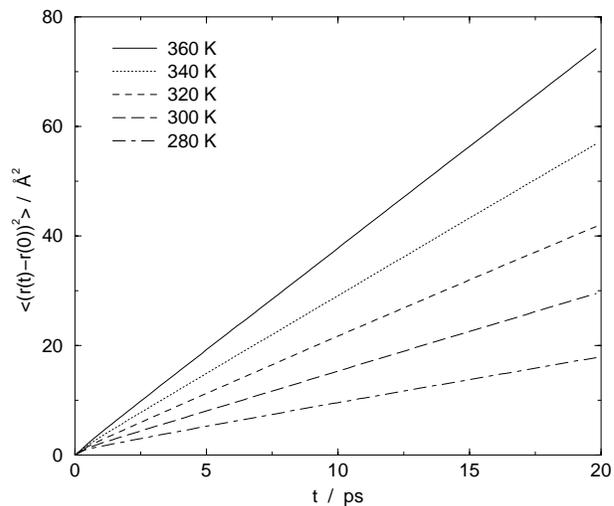
Tabelle A.2: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{kJ}{mol}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ und τ in ps angegeben, die Angaben für g_{io} und g_{oo} sind $\int r$ in Å / g(r).

A.3 Tetramethylammonium (C) in Wasser

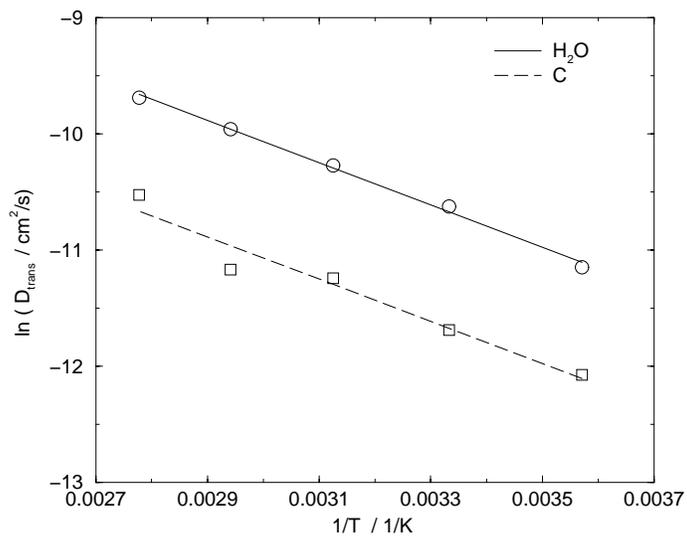
A.3.1 Translationsdynamik



(a) Tetramethylammonium (C)



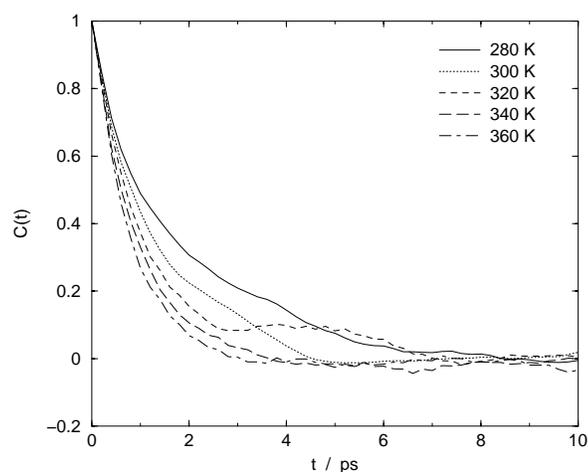
(b) Wasser



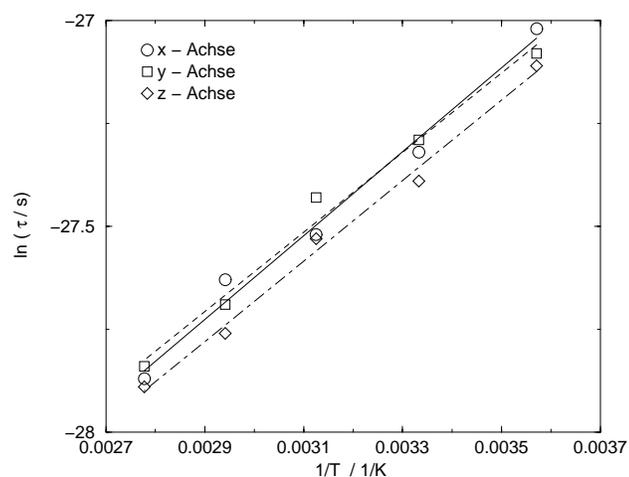
(c) Arrheniusplot

Abbildung A.5: MQV

A.3.2 Rotationsdynamik



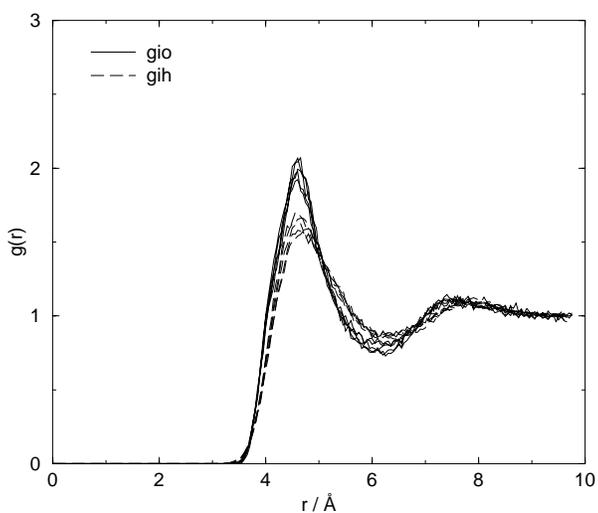
(a) UKF P2 der N-C Achse (z-Achse) von C



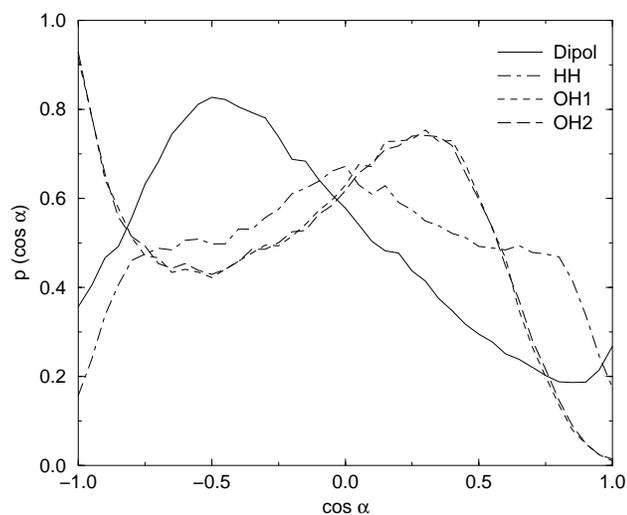
(b) Arrheniusplot

Abbildung A.6: Umorientierung von C

A.3.3 Struktur der Hydrathülle



(a) PDF N - Wasser um C bei allen 5 Temperaturen



(b) Winkelverteilungen der Wasservektoren zu C bei T = 300 K

Abbildung A.7: PDF und Winkelverteilungen zeigen apolares Komplexierungsverhalten

A.3.4 Austauschverhalten der Hydrathülle

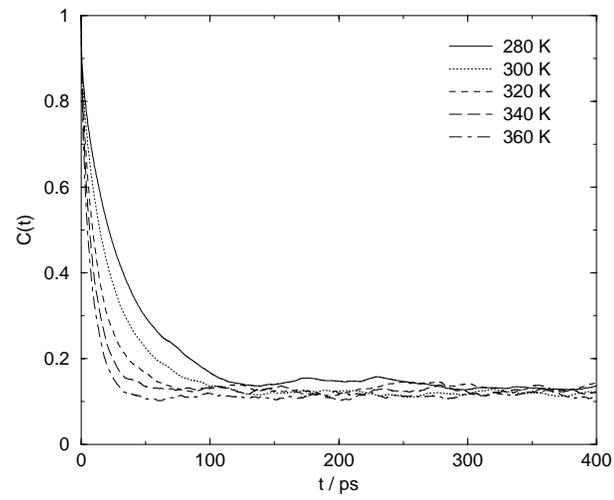


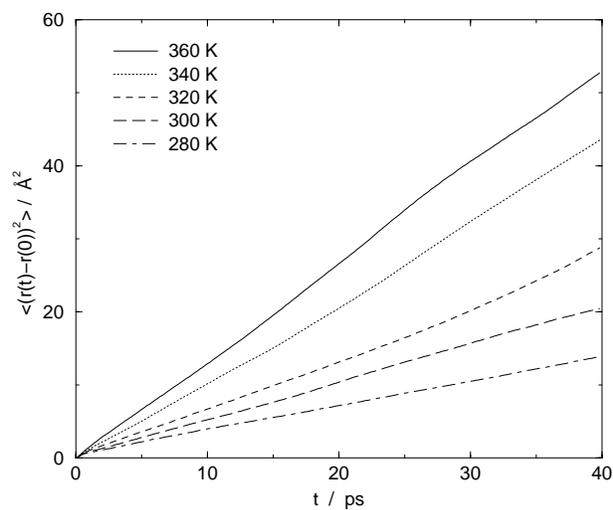
Abbildung A.8: Wasseraustausch der 1. Hydrathülle

$N(\text{CH}_3)_4^+(\text{C})$	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
T in K	279.2 ± 8.3	299.1 ± 8.8	319.1 ± 9.4	339.1 ± 10.0	359.0 ± 10.5	–
p in MPa	0.09 ± 67.4	0.12 ± 69.5	0.1 ± 71.3	0.1 ± 71.6	0.07 ± 72.8	–
Box in Å	19.32 ± 0.05	19.39 ± 0.05	19.45 ± 0.05	19.55 ± 0.05	19.66 ± 0.05	–
$D_{\text{trans}}^{\text{C}}$	0.57	0.84	1.31	1.41	2.68	15.1
$D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}$	1.44	2.43	3.46	4.73	6.2	15.1
C Umorientierung						
x - Achse τ_1	3.93	3.74	3.31	2.45	2.18	6.6
x - Achse τ_2	1.85	1.37	1.12	1.00	0.79	8.4
τ_1/τ_2	2.12	2.73	2.95	2.45	2.76	–
y - Achse τ_1	4.11	3.71	2.86	2.56	2.16	6.9
y - Achse τ_2	1.73	1.41	1.22	0.94	0.81	8.0
τ_1/τ_2	2.38	2.63	2.34	2.72	2.67	–
z - Achse τ_1	3.30	3.19	3.46	2.34	2.24	4.3
z - Achse τ_2	1.69	1.27	1.11	0.88	0.77	8.1
τ_1/τ_2	1.95	2.51	3.12	2.66	2.91	–
gio 1. Max	4.65 / 2.06	4.6 / 2.04	4.6 / 1.98	4.6 / 1.97	4.6 / 1.92	–
gio 1. Min	6.2 / 0.73	6.2 / 0.75	6.14 / 0.78	6.2 / 0.8	6.2 / 0.81	–
$\frac{\text{gio}(1.\text{Max})}{\text{gio}(1.\text{Min})}$	2.82	2.72	2.53	2.46	2.37	–
nio(6.2Å)	30.1	29.7	29.1	28.9	28.7	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
$\tau_{\text{Austausch}}$	26.3	19.3	11.4	8.4	6.6	15.1
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 239)	238	239	239	239	239	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D_{trans}						
C	3.66	3.82	3.57	4.65	3.28	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Umorientierung						
C (z_{τ_2})	1.18	1.24	1.34	1.40	1.46	–

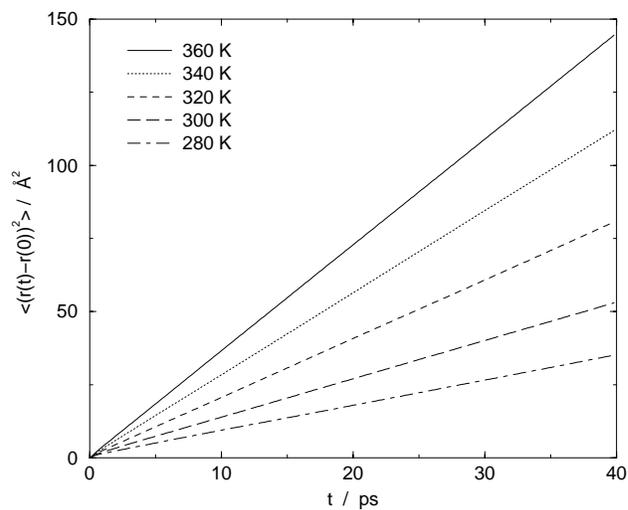
Tabelle A.3: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und τ in ps angegeben, die Angaben für g_{io} und g_{oo} sind r in Å / $g(r)$.

A.4 Anilinum (D) in Wasser

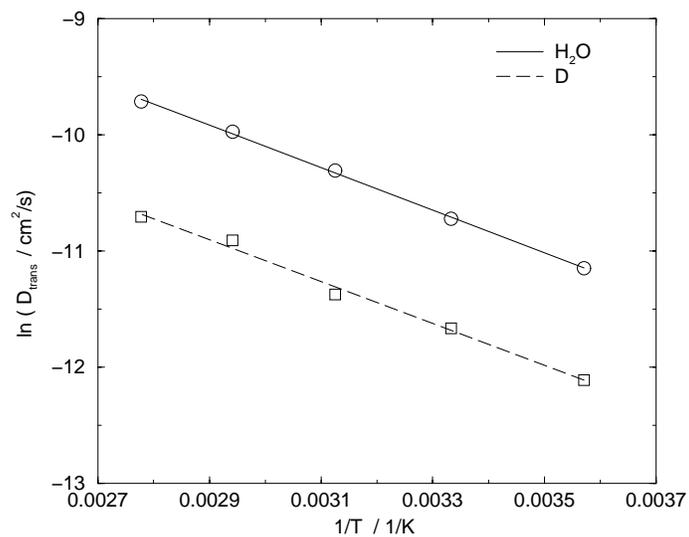
A.4.1 Translationsdynamik



(a) Anilinum (D)



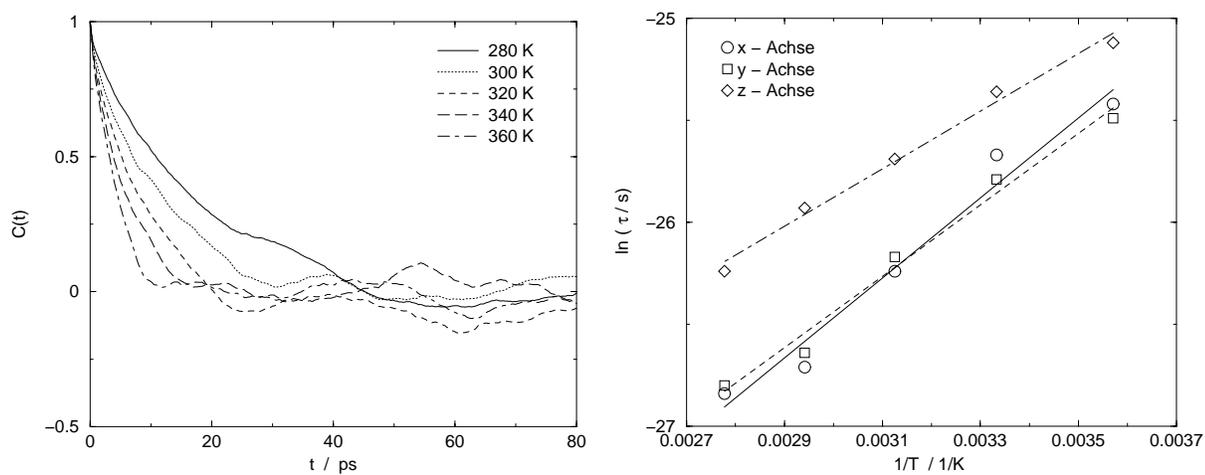
(b) Wasser



(c) Arrheniusplot

Abbildung A.9: MQV

A.4.2 Rotationsdynamik

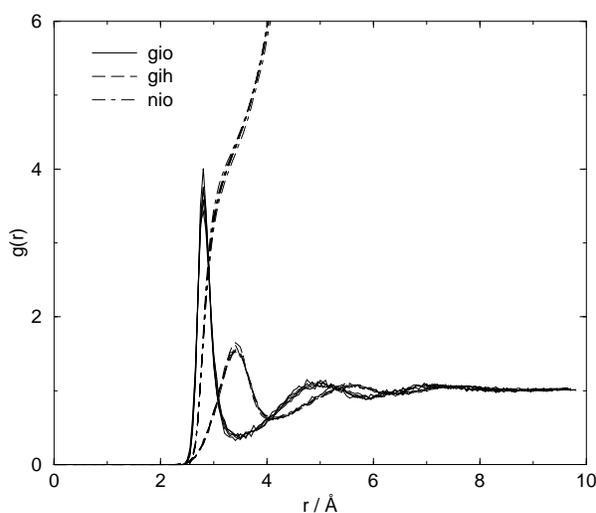


(a) UKF P2 der z - Achse von D

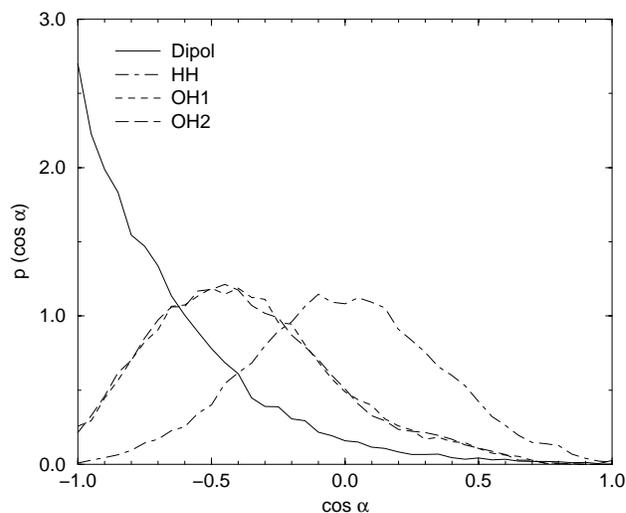
(b) Arrheniusplot

Abbildung A.10: Umorientierung von D

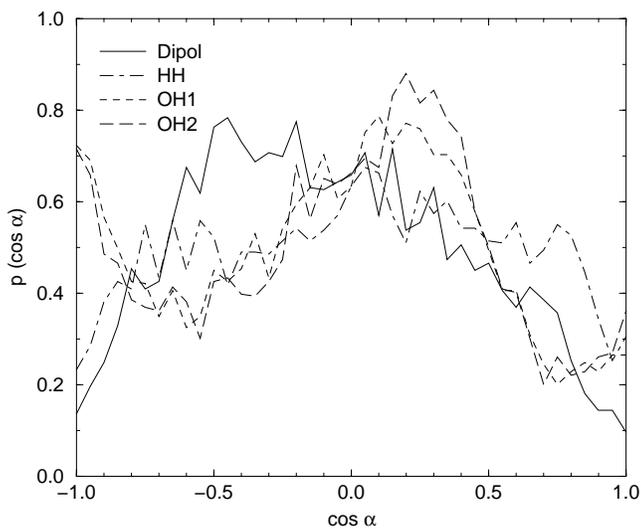
A.4.3 Struktur der Hydrathülle



(a) PDF N - Wasser und NF um den Stickstoff von D bei allen 5 Temperaturen



(b) Winkelverteilungen in Bezug auf den Stickstoff von D zeigen kationisches Komplexierungsverhalten; T = 300 K



(c) Winkelverteilungen in Bezug auf den para-Kohlenstoff von D zeigen apolares Komplexierungsverhalten; T = 300 K

Abbildung A.11: PDF und Winkelverteilungen

A.4.4 Austauschverhalten der Hydrathülle

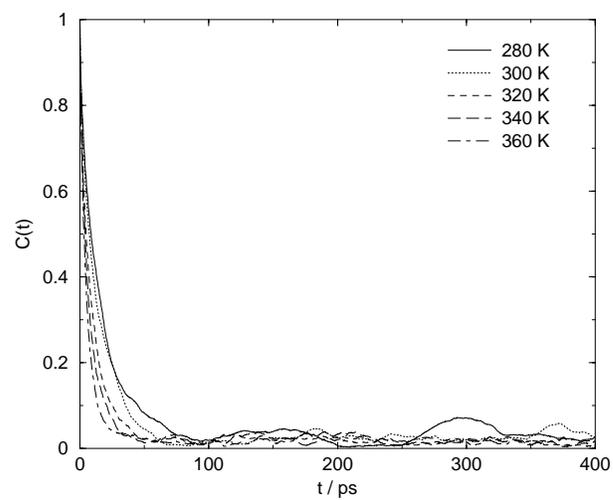


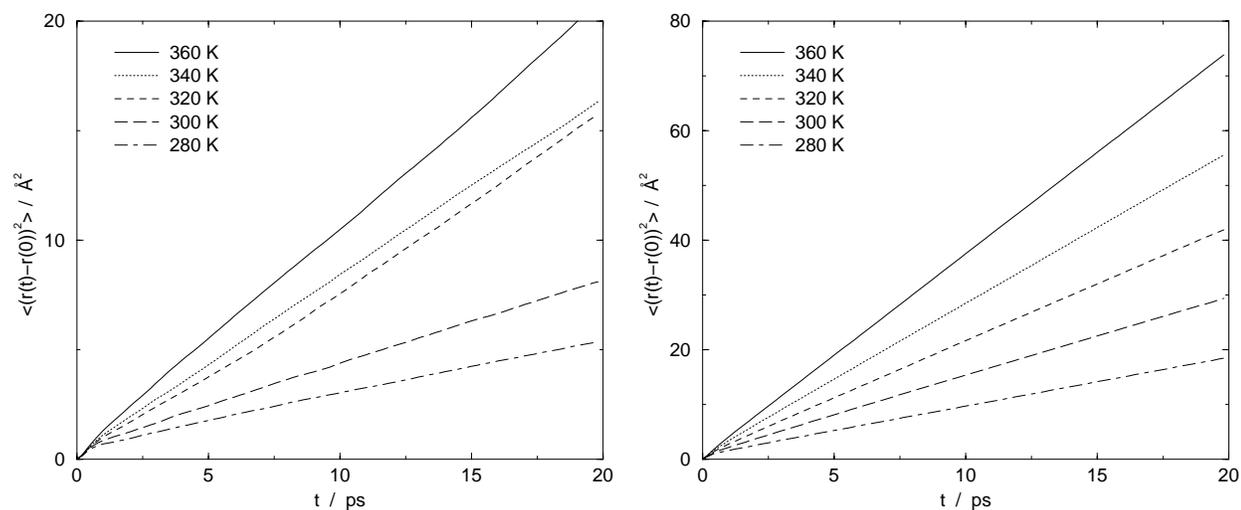
Abbildung A.12: Wasseraustausch der 1. Hydrathülle

Anilinum (D)	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E _A
T in K	279.1 ± 8.3	299.1 ± 8.9	319.1 ± 9.4	339.0 ± 9.9	359.0 ± 10.5	–
p in MPa	0.09 ± 69.2	0.22 ± 71.3	0.14 ± 72	0.14 ± 72.8	0.07 ± 73.5	–
Box in Å	19.33 ± 0.04	19.39 ± 0.05	19.46 ± 0.05	19.55 ± 0.05	19.65 ± 0.04	–
D _{trans} ^D	0.55	0.86	1.15	1.83	2.24	15.0
D _{trans} ^{H₂O}	1.44	2.20	3.33	4.66	6.03	15.2
D Umorientierung						
x - Achse τ ₁	24.5	20.0	10.0	6.7	6.9	15.4
x - Achse τ ₂	9.1	7.1	4.0	2.5	2.2	16.3
τ ₁ /τ ₂	2.7	2.8	2.5	2.7	3.1	–
y - Achse τ ₁	49.5	20.7	14.6	7.0	5.8	22.7
y - Achse τ ₂	8.5	6.3	4.3	2.7	2.3	14.5
τ ₁ /τ ₂	5.8	3.3	3.4	2.6	2.5	–
z - Achse τ ₁	52.7	33.6	18.7	17.0	12.2	15.2
z - Achse τ ₂	12.3	9.7	7.0	5.5	4.0	11.7
τ ₁ /τ ₂	4.3	3.5	2.7	3.1	3.1	–
gio 1. Max	2.8 / 4.0	2.8 / 3.74	2.8 / 3.74	2.8 / 3.58	2.8 / 3.42	–
gio 1. Min	3.45 / 0.34	3.45 / 0.34	3.45 / 0.34	3.45 / 0.34	3.45 / 0.34	–
$\frac{gio(1.Max)}{gio(1.Min)}$	11.7	11.0	11.0	10.5	10.0	–
nio(3.45Å)	4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
τ _{Austausch}	13.4	11.8	8.0	6.3	4.9	11.0
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 239)	169	190	214	220	230	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}						
D	3.79	3.73	4.08	3.58	3.92	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Umorientierung						
D (z _{τ₂})	2.26	2.41	2.45	2.53	2.51	–
D (x _{τ₂})	2.04	2.17	2.04	1.95	2.06	–

Tabelle A.4: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und τ in ps angegeben, die Angaben für g_{io} und g_{oo} sind r in Å / g(r).

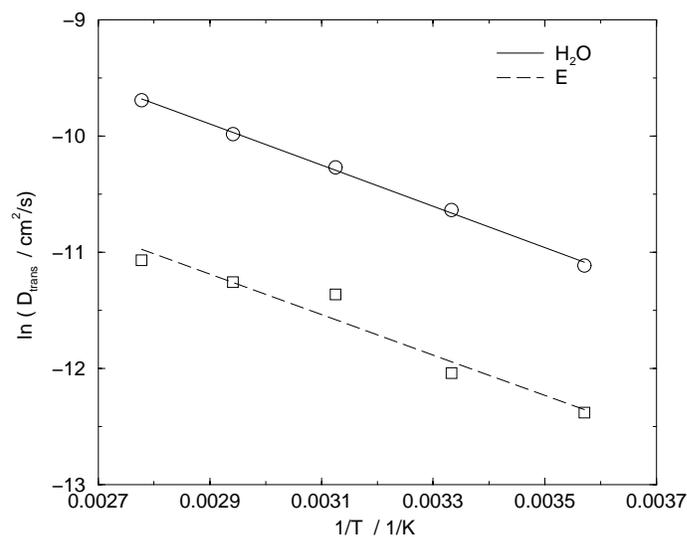
A.5 Trimethylbenzylammonium (TBA) (E) in Wasser

A.5.1 Translationsdynamik



(a) Trimethylbenzylammonium (E)

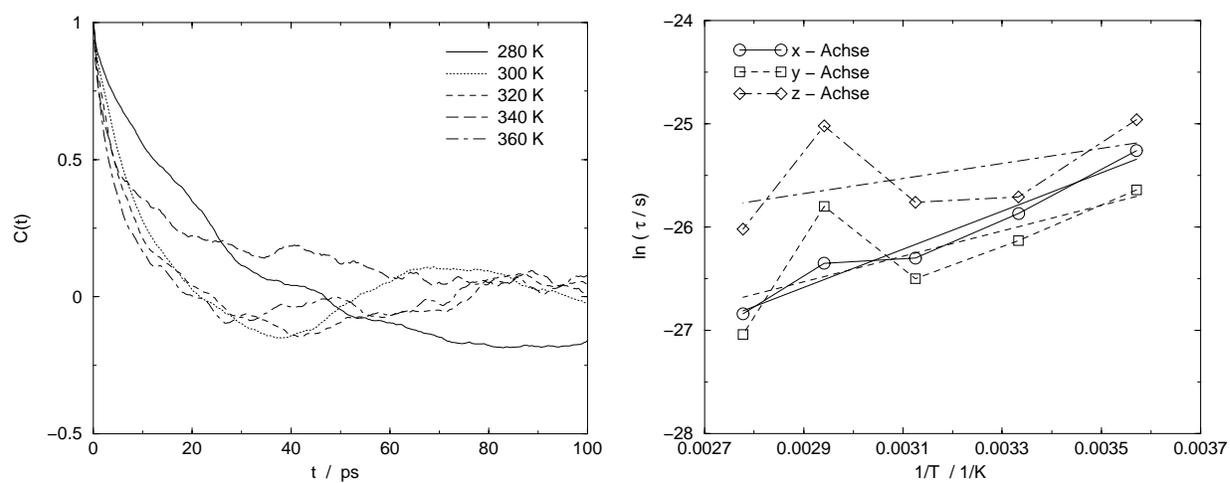
(b) Wasser



(c) Arrheniusplot

Abbildung A.13: MQV

A.5.2 Rotationsdynamik

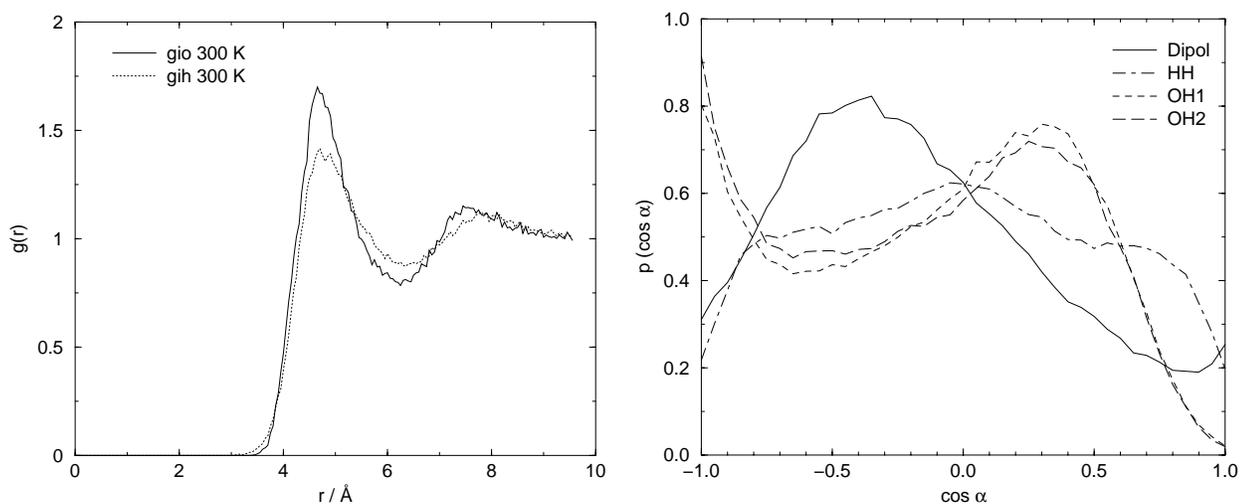


(a) UKF P2 der z - Achse von E

(b) Arrheniusplot

Abbildung A.14: Umorientierung von E

A.5.3 Struktur der Hydrathülle



(a) PDF N - Wasser um den Stickstoff von E

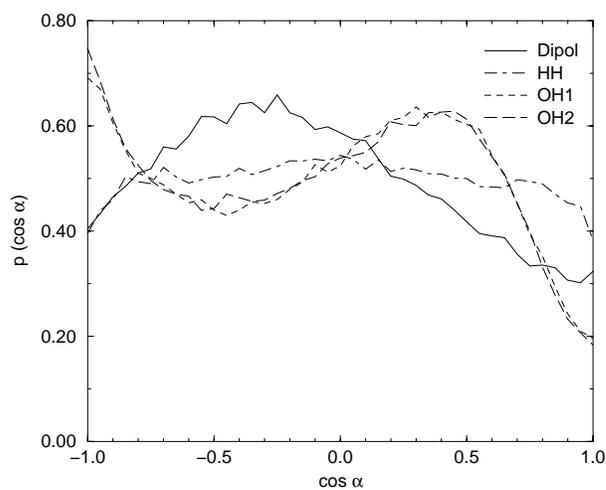
(b) Winkelverteilungen in Bezug zum Stickstoff von E zeigen apolares Komplexierungsverhalten; $T = 300$ K(c) Winkelverteilungen in Bezug zum para - Kohlenstoff von E zeigen apolares Komplexierungsverhalten; $T = 300$ K

Abbildung A.15: PDF und Winkelverteilungen

A.5.4 Austauschverhalten der Hydrathülle

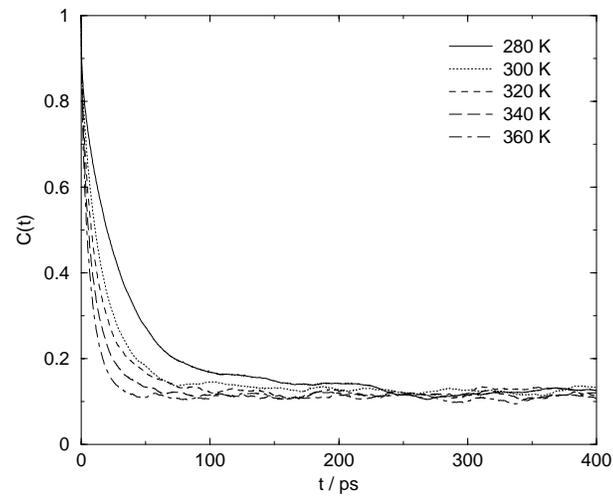


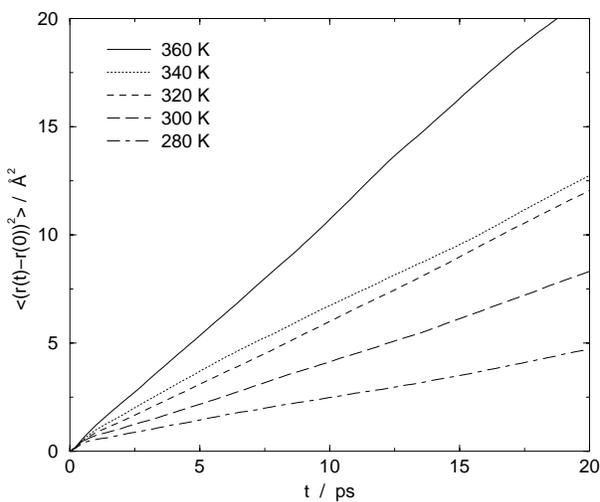
Abbildung A.16: Wasseraustausch der 1. Hydrathülle um den Stickstoff von E

TBA (E)	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
T in K	279.2 ± 8.3	299.1 ± 8.9	319.1 ± 9.5	339.0 ± 10.1	359.0 ± 10.6	–
p in MPa	0.1 ± 67.2	0.15 ± 70.8	0.14 ± 71.6	0.09 ± 72.7	0.07 ± 73.9	–
Box in Å	19.16 ± 0.05	19.23 ± 0.05	19.31 ± 0.05	19.39 ± 0.05	19.51 ± 0.05	–
D_{trans}^E	0.42	0.59	1.16	1.29	1.56	14.4
$D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}$	1.49	2.4	3.47	4.62	6.18	14.7
E Umorientierung						
x - Achse τ_1	18.2	13.9	9.5	7.4	5.1	16.6
x - Achse τ_2	10.7	5.8	3.8	3.6	2.2	15.4
τ_1/τ_2	1.8	2.4	2.5	2.1	2.3	–
y - Achse τ_1	4.11	3.71	2.86	2.56	2.16	18.4
y - Achse τ_2	1.73	1.41	1.22	0.94	0.81	10.2
τ_1/τ_2	2.37	2.63	2.34	2.72	2.67	–
z - Achse τ_1	52.5	16.3	23.1	27.9	14.8	8.6
z - Achse τ_2	14.4	6.8	6.5	13.6	5.0	6.1
τ_1/τ_2	3.65	2.40	3.55	2.05	2.96	–
gio 1. Max	4.7 / 1.72	4.7 / 1.68	4.7 / 1.67	4.7 / 1.65	4.7 / 1.62	–
gio 1. Min	6.3 / 0.82	6.3 / 0.82	6.3 / 0.82	6.3 / 0.82	6.3 / 0.82	–
$\frac{\text{gio}(1.\text{Max})}{\text{gio}(1.\text{Min})}$	2.1	2.05	2.04	2.01	1.97	–
nio(6.3Å)	28.7	28.28	27.75	27.15	26.55	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
$\tau_{\text{Austausch}}$	24.7	13.9	11.0	8.0	5.9	14.5
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 230)	229	230	230	230	230	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D_{trans}						
E	4.96	5.44	4.04	5.08	5.63	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Umorientierung						
E (z_{τ_2})	2.38	2.14	2.39	3.42	2.70	–
E (x_{τ_2})	2.16	2.03	2.00	2.20	2.06	–

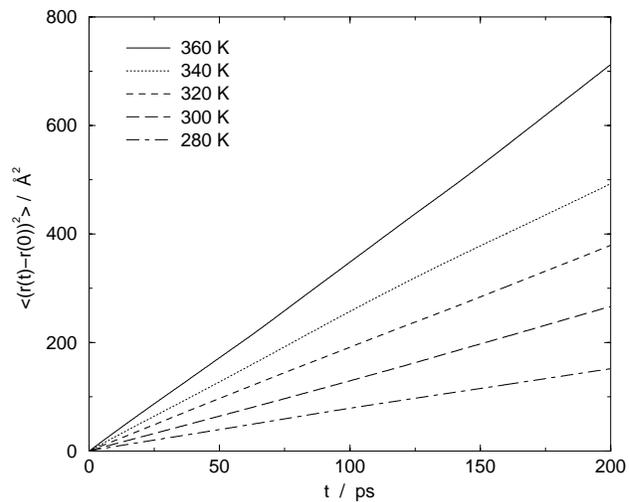
Tabelle A.5: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und τ in ps angegeben, die Angaben für g_{io} und g_{oo} sind r in Å / $g(r)$.

A.6 1-Adamantanylammonium (NADA) (F) in Wasser

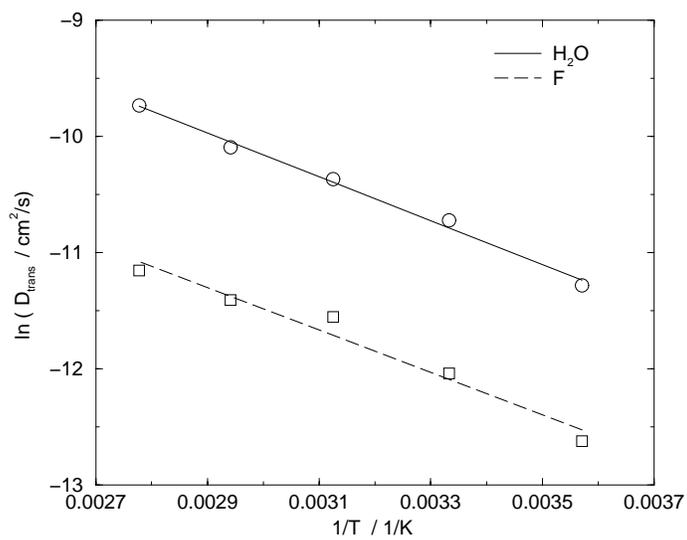
A.6.1 Translationsdynamik



(a) NADA (F)



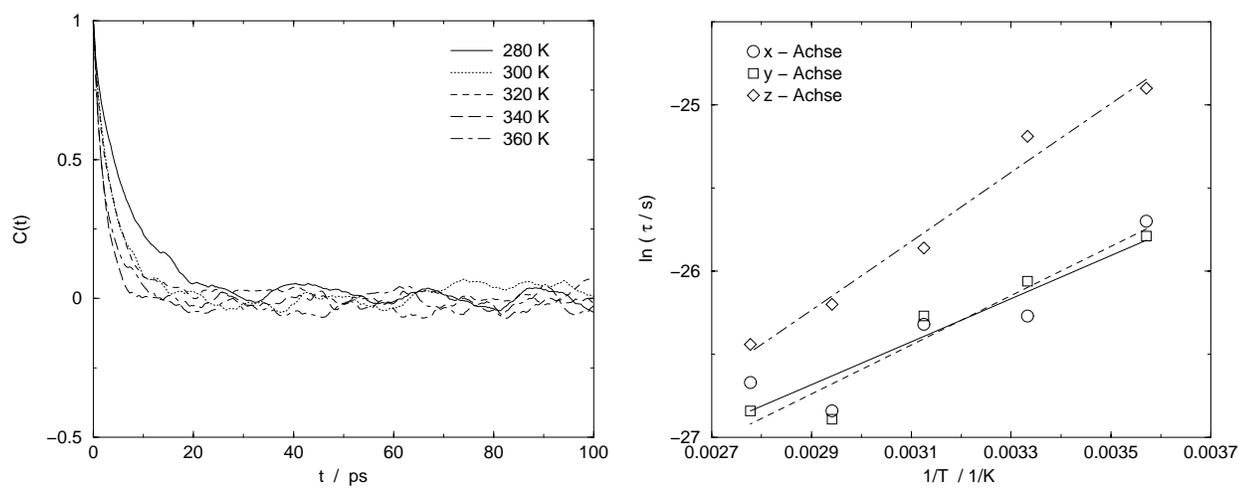
(b) Wasser



(c) Arrheniusplot

Abbildung A.17: MQV

A.6.2 Rotationsdynamik

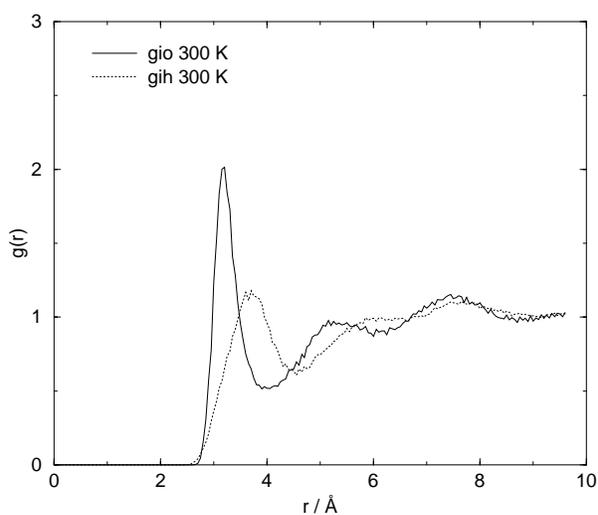


(a) UKF P2 der z - Achse von F

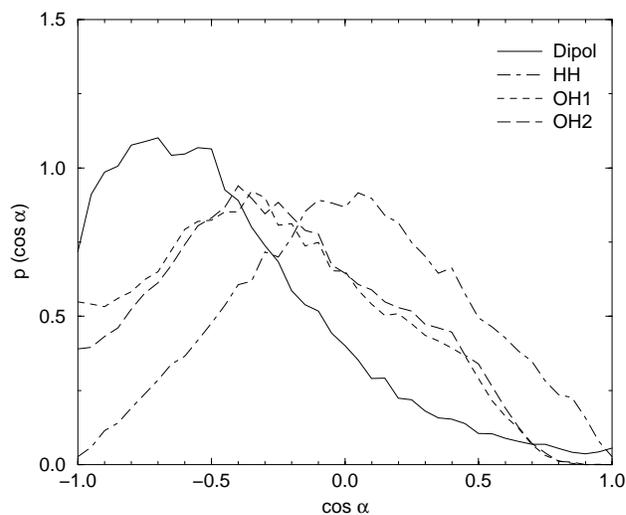
(b) Arrheniusplot

Abbildung A.18: Umorientierung von F

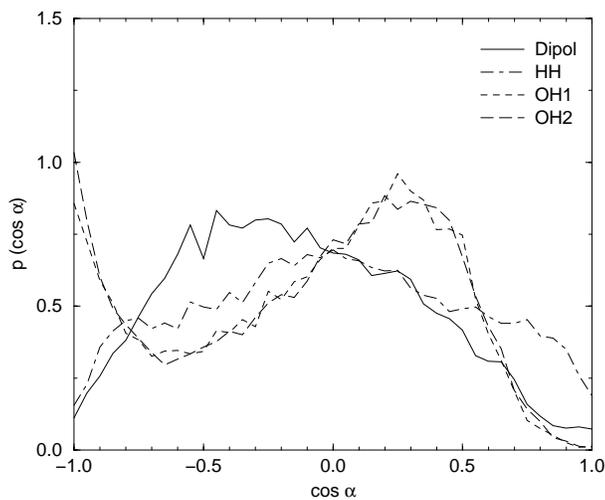
A.6.3 Struktur des Lösungsmittels



(a) PDF N - Wasser um den Stickstoff von F



(b) Winkelverteilungen in Bezug auf den Stickstoff von F zeigen kationisches Komplexierungsverhalten; T = 300 K



(c) Winkelverteilungen in Bezug auf den para-Kohlenstoff von F zeigen apolares Komplexierungsverhalten; T = 300 K

Abbildung A.19: PDF und Winkelverteilungen

A.6.4 Austauschverhalten der Hydrathülle

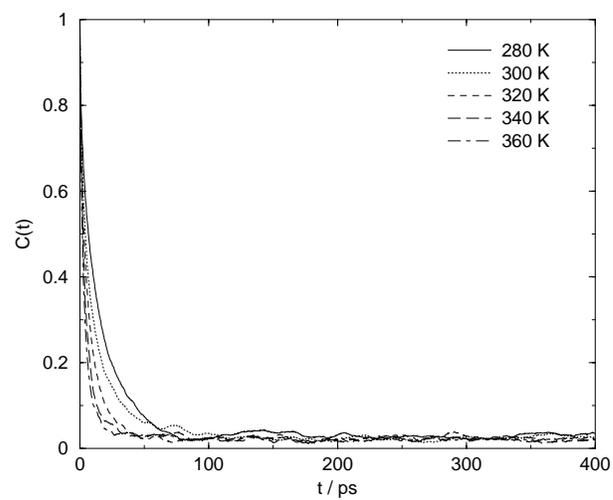


Abbildung A.20: Wasseraustausch der 1. Hydrathülle um den Stickstoff von F

NADA (F)	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
T in K	279.2 ± 8.2	299.1 ± 8.9	319.1 ± 9.4	339.0 ± 10.0	359.0 ± 10.5	–
p in MPa	0.16 ± 67.7	0.13 ± 70.3	0.08 ± 72.1	0.07 ± 73.5	0.09 ± 74.1	–
Box in Å	19.22 ± 0.05	19.27 ± 0.05	19.34 ± 0.05	19.43 ± 0.05	19.54 ± 0.05	–
D_{trans}^F	0.33	0.59	0.96	1.11	1.43	15.2
$D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}$	1.26	2.2	3.14	4.13	5.91	15.7
F Umorientierungszeiten						
x - Achse τ_1	15.1	7.1	10.2	4.8	6.0	9.5
x - Achse τ_2	6.9	3.9	3.7	2.2	2.6	10.7
τ_1/τ_2	2.2	1.8	2.7	2.2	2.3	–
y - Achse τ_1	17.7	8.2	9.5	4.5	5.3	12.8
y - Achse τ_2	6.3	4.8	3.9	2.1	2.2	12.3
τ_1/τ_2	2.8	1.7	2.4	2.1	2.4	–
z - Achse τ_1	35.7	31.0	25.9	11.6	8.4	15.8
z - Achse τ_2	15.3	11.5	5.9	4.2	3.3	17.2
τ_1/τ_2	2.3	2.7	4.4	2.8	2.5	–
gio 1. Max	3.17 / 2.03	3.17 / 2.0	3.17 / 1.92	3.17 / 1.90	3.17 / 1.88	–
gio 1. Min	4.04 / 0.51	4.04 / 0.51	4.04 / 0.51	4.04 / 0.51	4.04 / 0.51	–
$\frac{\text{gio}(1.\text{Max})}{\text{gio}(1.\text{Min})}$	4.0	3.9	3.8	3.7	3.7	–
nio(4.04Å)	5.84	5.81	5.74	5.6	5.51	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
$\tau_{\text{Austausch}}$	11.7	8.2	5.7	3.9	3.1	14.3
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 232)	207	223	229	231	232	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D_{trans}						
F	6.3	5.4	4.9	5.9	6.1	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Umorientierung						
F (z_{τ_2})	2.43	2.55	2.31	2.31	2.35	–
F (x_{τ_2})	1.86	1.78	1.98	1.87	2.17	–

Tabelle A.6: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und τ in ps angegeben, die Angaben für g_{io} und g_{oo} sind r in Å / g(r).

B Wirtmolekül in Wasser

B.1 Calix⁵⁻ (C5) in Wasser

C5 in Wasser	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E _A
T in K	279.8 ± 4.5	299.8 ± 4.9	319.8 ± 5.2	339.8 ± 5.4	359.8 ± 5.76	-
p in MPa	0.1 ± 38	0.0 ± 39	0.1 ± 40	0.1 ± 41	0.1 ± 41	-
Box in Å	28.8 ± 0.04	28.9 ± 0.04	29.0 ± 0.04	29.1 ± 0.04	29.3 ± 0.04	-
D _{trans} ^{C5}	0.21	0.34	0.55	0.62	0.77	13.5
D _{trans} ^{relativ}	0.021	0.033	0.042	0.061	0.065	12.5
D _{trans} ^{H₂O}	1.6	2.58	3.63	4.9	6.4	14.3
C5 Umorientierung, τ in ps, D und D _⊥ in 10 ⁹ s ⁻¹						
τ_c für C ₀ ¹ (t)	546	157	256	148	100	-
τ_c für C ₁ ¹ (t)	526	233	232	132	74	-
τ_c für C ₀ ² (t)	167	59	65	46	23	-
τ_c für C ₁ ² (t)	166	66	68	42	31	-
τ_c für C ₂ ² (t)	167	93	67	40	24	-
D _⊥	0.96	3.0	2.26	3.5	6.12	15.2
D	1.07	0.87	2.69	4.96	5.46	15.7
D _⊥ / D	0.90	3.47	0.84	0.71	1.12	-
gio 1. Max	2.1/0.7	=	=	=	=	-
gio 1. Min	2.9/0.08	=	=	=	=	-
gio 2. Max	4.25/0.6	=	=	=	=	-
gio 2. Min	4.85/0.5	=	=	=	=	-
nio(2.9Å)	0.95	=	=	=	=	-
H ₂ O Austauschzeit in ps in Zone I, II, IV und um SO ₃ ⁻						
$\tau_{\text{Austausch}}^I$	267	267	160	133	114	10.0
$\tau_{\text{Austausch}}^{II}$	34	26	17	16	16	8.6
$\tau_{\text{Austausch}}^{\text{SO}_3^-}$	35	25	23	17	12	10.5
$\tau_{\text{Austausch}}^{IV}$	15	14	8.1	7.1	6.8	9.4
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b ^I (von 788)	3	3	5	6	7	-
b ^{II} (von 788)	197	264	331	372	450	-
b ^{SO₃⁻} (von 788)	415	538	611	667	700	-
b ^{IV} (von 788)	105	152	181	221	260	-
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}						
C5	9.7	9.5	8.6	10.6	11.4	-
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation						
C5 τ_2	5.4	4.7	5.2	5.0	4.7	-

Tabelle B.1: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für g_{io} sind Abstand r in Å / Wert g(r).

C Wirt - Gast Komplexe in Wasser

C.1 Kaliumkation (A) - Calix⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser

A in C5	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E _A
T in K	279.8 ± 4.6	299.8 ± 4.9	319.8 ± 5.2	339.8 ± 5.4	359.8 ± 5.76	–
p in MPa	0.1 ± 38	0.1 ± 39	0.1 ± 40	0.2 ± 41	0.1 ± 41	–
Box in Å	28.8 ± 0.04	28.9 ± 0.04	29.0 ± 0.04	29.1 ± 0.04	29.3 ± 0.04	–
D _{trans} ^A	0.22	0.37	0.66	0.70	0.95	15.1
D _{trans} ^{C5}	0.21	0.37	0.66	0.66	0.96	15.3
D _{trans} ^{relativ}	0.021	0.033	0.042	0.061	0.065	12.5
D _{trans} ^{H₂O}	1.9	2.65	3.78	5.7	6.66	13.8
C5 Umorientierung, τ in ps, D und D _⊥ in 10 ⁹ s ⁻¹						
τ _c für C ₀ ¹ (t)	365	214	170	81	104	–
τ _c für C ₁ ¹ (t)	353	232	162	89	103	–
τ _c für C ₀ ² (t)	124	83	57	25	36	–
τ _c für C ₁ ² (t)	127	83	52	26	36	–
τ _c für C ₂ ² (t)	118	84	52	31	32	–
D _⊥	1.36	2.17	2.93	6.42	4.72	15.2
D	1.34	1.74	3.72	5.34	4.88	15.7
D _⊥ / D	1.02	1.25	0.79	1.20	0.97	–
gio 1. Max	2.75/1.09	2.75/1.07	2.75/1.05	2.75/0.97	2.75/0.94	–
gio 1. Min	3.71/0.03	=	=	=	=	–
nio(3.71Å)	1.28	1.26	1.26	1.21	1.21	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
τ _{Austausch}	57	26	20	17	14	14.1
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 783)	47	56	71	90	110	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}						
C5	9.9	8.7	7.1	9.9	9.2	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation						
C5 τ ₂	4.9	4.9	4.8	4.3	5.2	–

Tabelle C.1: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für g_{io} sind Abstand r in Å / Wert g(r).

C.2 Ammonium (B) - Calix⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser

C.2.1 Translationsdynamik

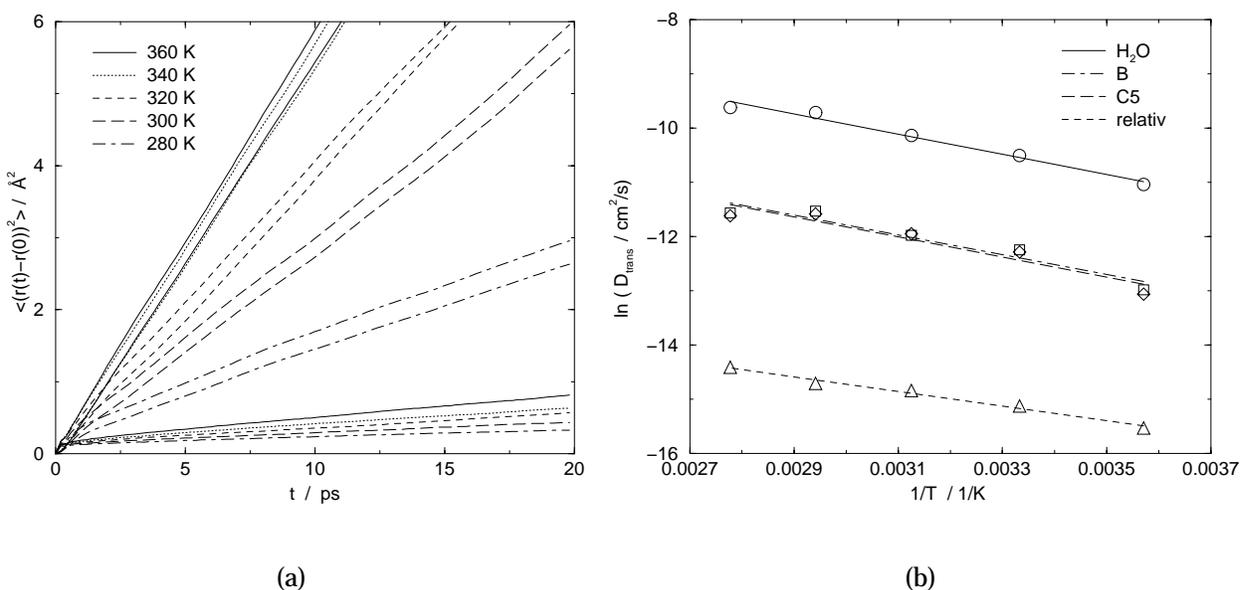


Abbildung C.1: MQV von B, C5 und relativ zueinander (a), Arrheniusplot ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C5}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1849 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 6.37$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{relativ}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1499 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 9.99$) (b)

C.2.2 Rotationsdynamik

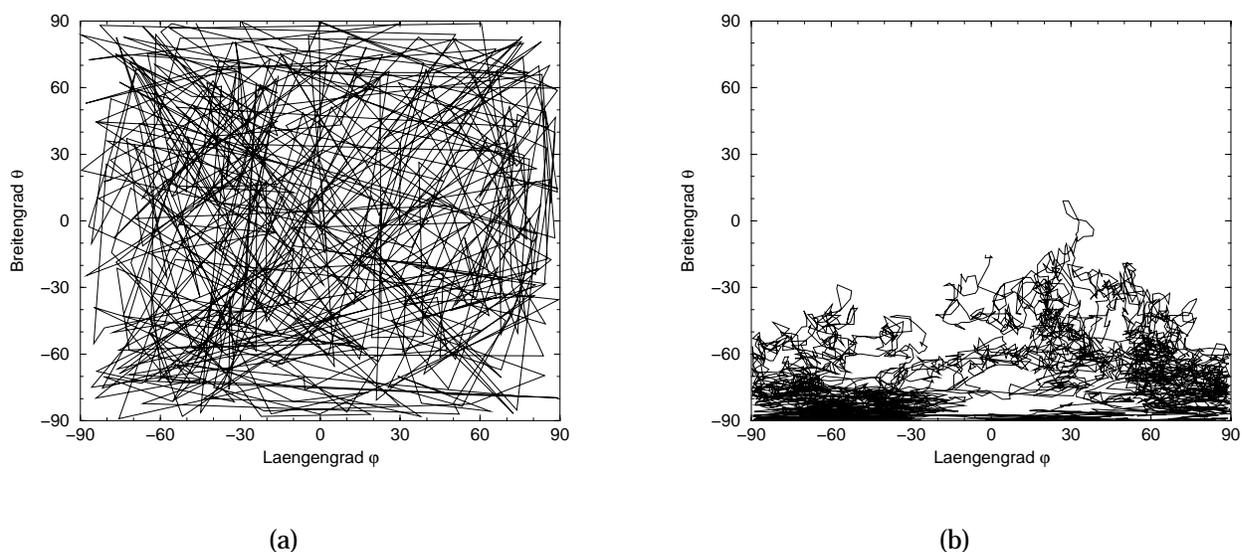


Abbildung C.2: Projektion der Orientierung der N-H Achse (z-Vektor) von B in C5 über die Simulationsdauer von 100 ps bei 300 K (a) und der z-Achse von C5 über 1000 ps bei 300 K (b)

C.2.3 Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül

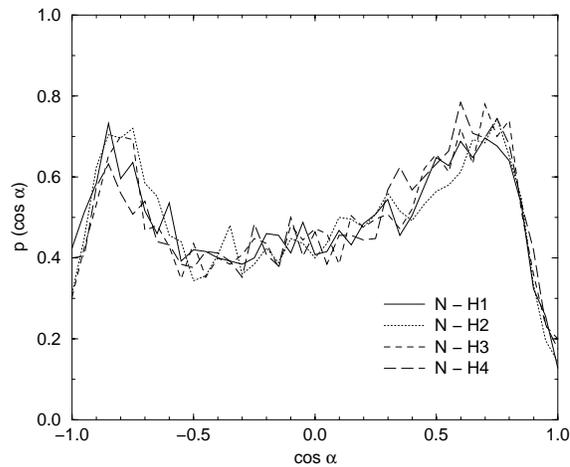


Abbildung C.3: Winkelverteilungen verschiedener B - Gastvektoren zum Calixmittelpunkt zeigt freie Rotationsmöglichkeit von B in C5

C.2.4 Struktur der Hydrathülle

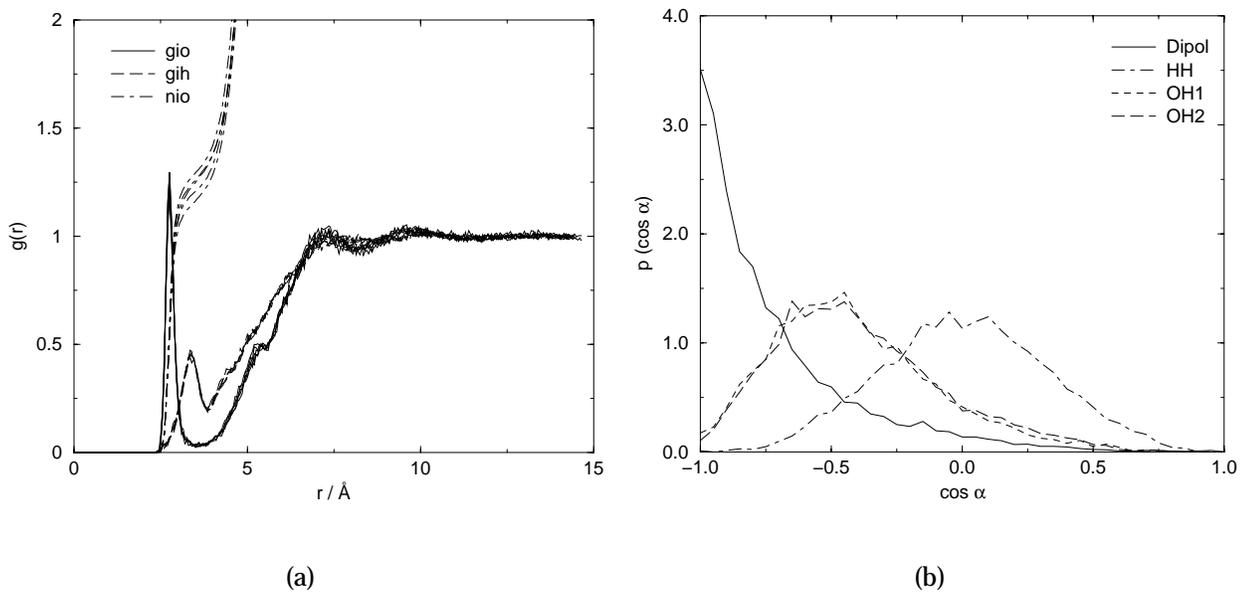


Abbildung C.4: PDF und NF um den Stickstoff von B in C5 bei allen 5 Temperaturen (a), Winkelverteilungen der Wasservektoren zu B (b) zeigen planar kationische Komplexierung; T = 300 K

B in C5	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E _A
T in K	279.8 ± 4.6	299.8 ± 4.9	319.8 ± 5.2	339.8 ± 5.5	359.8 ± 5.8	–
p in MPa	0.2 ± 38	0.1 ± 39	0.1 ± 40	0.2 ± 40	0.1 ± 41	–
Box in Å	28.8 ± 0.05	28.9 ± 0.04	29.0 ± 0.04	29.1 ± 0.04	29.3 ± 0.04	–
D _{trans} ^B	0.23	0.48	0.63	0.98	0.95	15.2
D _{trans} ^{C5}	0.21	0.46	0.65	0.93	0.90	15.4
D _{trans} ^{relativ}	0.018	0.027	0.036	0.041	0.055	11.2
D _{trans} ^{H₂O}	1.6	2.72	3.95	6.1	6.66	15.5
C5 Umorientierung, τ in ps, D und D _⊥ in 10 ⁹ s ⁻¹						
τ_c für C ₀ ¹ (t)	408	181	105	112	75	–
τ_c für C ₁ ¹ (t)	413	200	121	96	76	–
τ_c für C ₀ ² (t)	133	61	33	37	27	–
τ_c für C ₁ ² (t)	135	69	37	36	26	–
τ_c für C ₂ ² (t)	138	74	42	31	24	–
D _⊥	1.24	2.75	4.91	4.48	6.42	16.2
D	1.19	1.67	3.12	5.7	6.77	19.7
D _⊥ / D	1.04	1.64	1.57	0.79	0.95	–
B in C5 Umorientierung						
x - Achse τ_1	0.60	0.40	0.41	0.33	0.30	–
x - Achse τ_2	0.28	0.19	0.19	0.17	0.15	–
y - Achse τ_1	0.64	0.43	0.38	0.36	0.30	–
y - Achse τ_2	0.27	0.19	0.17	0.17	0.14	–
z - Achse τ_1	0.66	0.43	0.40	0.34	0.30	–
z - Achse τ_2	0.32	0.19	0.19	0.17	0.15	–
τ_1^{C5} / τ_1^B	650	450	290	300	250	–
τ_2^{C5} / τ_2^B	470	360	210	210	170	–
$\tau_1^{B_{frei}} / \tau_1^B$	1.9	2.4	2.0	2.1	2.1	–
$\tau_2^{B_{frei}} / \tau_2^B$	1.7	2.1	1.9	1.7	1.7	–
gio 1. Max	2.75/1.32	=	=	=	=	–
gio 1. Min	3.61/0.03	=	=	=	=	–
nio(3.61Å)	1.3	=	=	=	=	–
H ₂ O Austauschzeit in ps in 1. Koordinationssphäre						
$\tau_{Austausch}$	43	39	29	23	19	9.0
Anzahl beteiligter H ₂ O						
b (von 784)	43	57	66	88	96	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}						
C5	9.9	7.0	7.2	7.0	9.8	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation						
C5 τ_2	5.0	4.6	4.3	4.7	4.6	–

Tabelle C.2: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für gio sind Abstand r in Å / Wert g(r).

C.3 Tetramethylammonium (C) - Calix⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser

C.3.1 Translationsdynamik

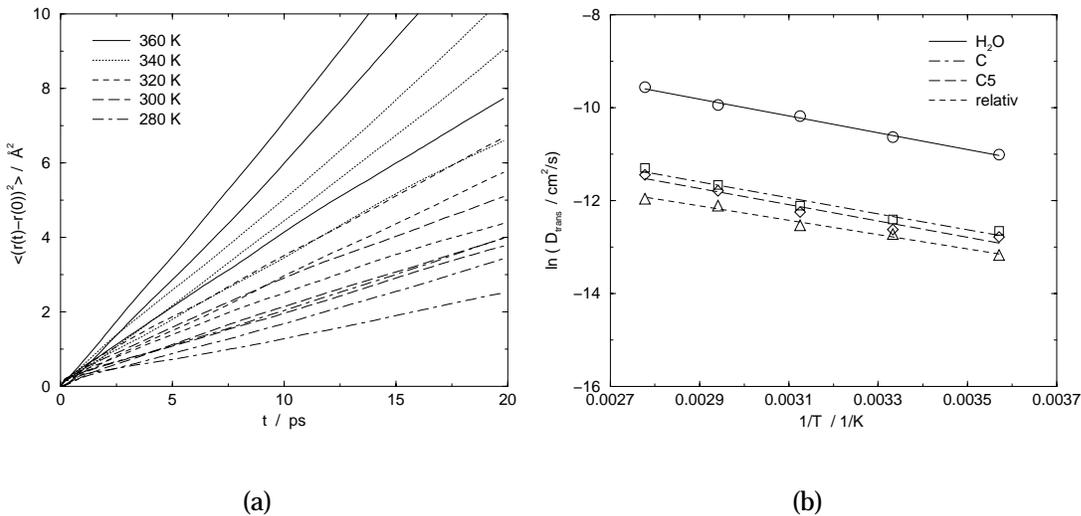


Abbildung C.5: MQV von C, C5 und relativ zueinander (steilste: Gast, dann Wirt, dann relativ) (a), Arrheniusplot ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C5}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1855 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 6.25$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{relativ}} / \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}) = -1345 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 10.7$) (b)

C.3.2 Rotationsdynamik

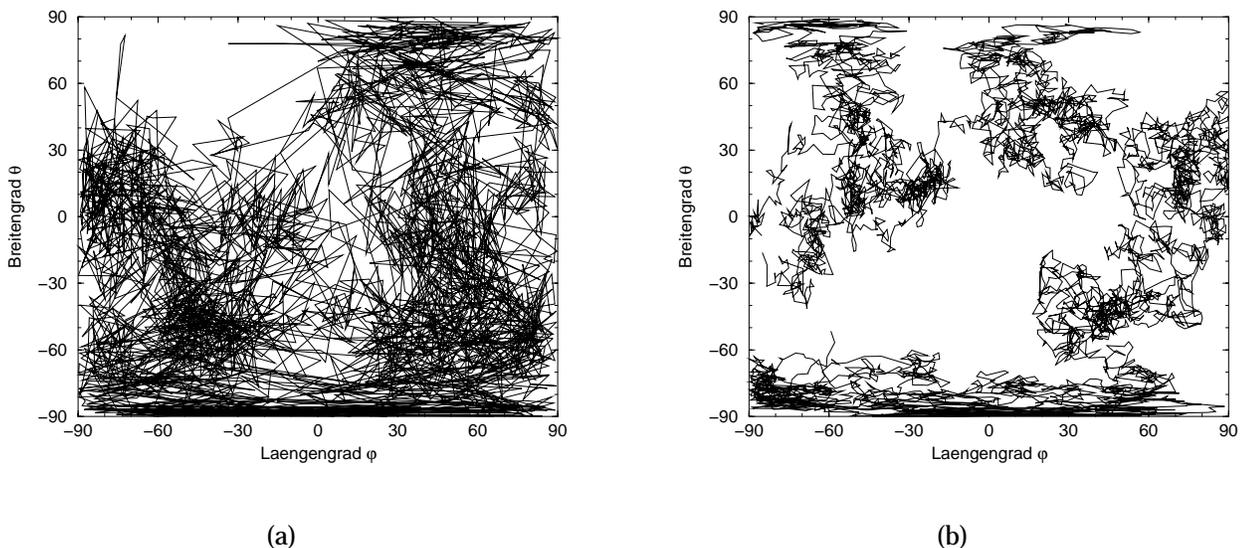


Abbildung C.6: Projektion der Orientierung der N-C Achse (z-Vektor) von C in C5 über die Simulationsdauer von 500 ps bei 300 K (a) und der z-Achse von C5 über 1000 ps bei 300 K (b)

C.3.3 Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül

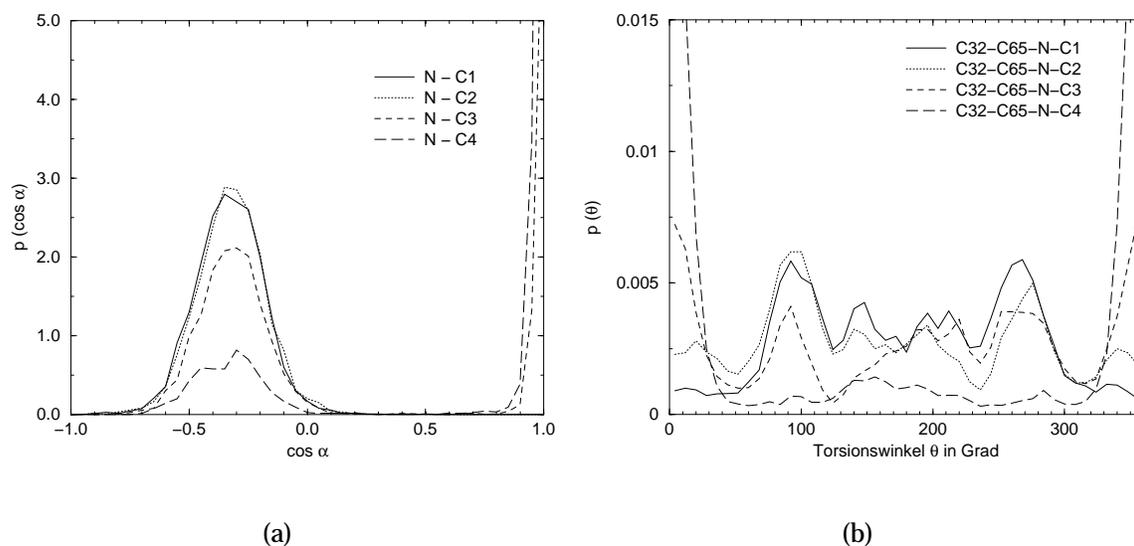


Abbildung C.7: Winkelverteilungen verschiedener N-C - Gastvektoren zum Calixmittelpunkt (a) und Torsionswinkelverteilung (b) (C1, C2, C3 und C4 sind hier an den Stickstoff gebundene Kohlenstoffe, C32 und C65 sind Calixmethylengruppenkohlenstoffe) illustrieren, daß eine CH₃ - Gruppe auf den Calixmittelpunkt zeigt, diese Stellung nur von den Gruppen C3 und C4 eingenommen wird und Rotation um die N - Calixmittelpunkt - Achse möglich ist

C.3.4 Struktur der Hydrathülle

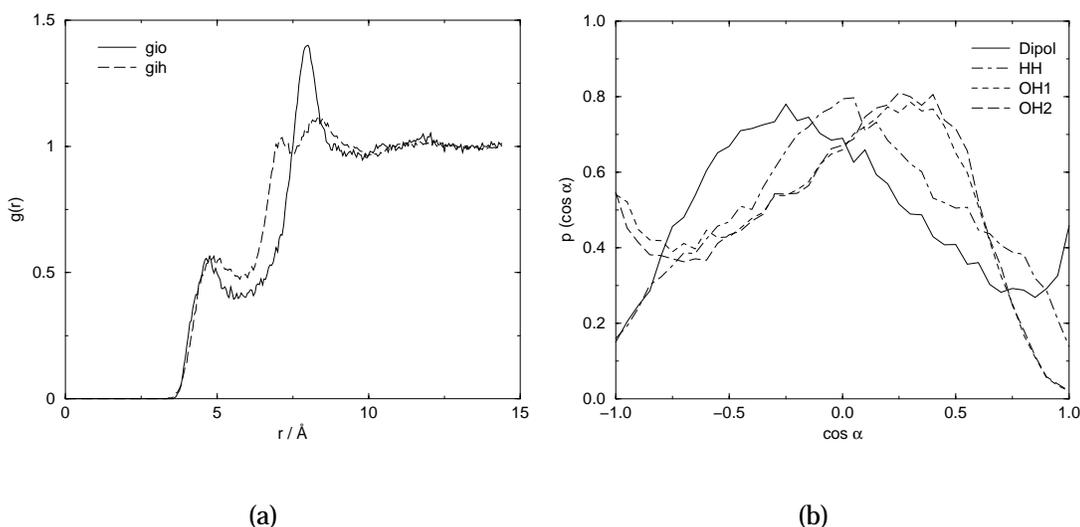


Abbildung C.8: PDF und NF um den Stickstoff von C in C5 (a), Winkelverteilungen der Wasservektoren zu C (b) zeigen apolare Komplexierung; T = 300 K

C in C5	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
T in K	279.8 ± 4.5	299.8 ± 4.8	319.8 ± 5.2	339.8 ± 5.5	359.8 ± 5.7	–
p in MPa	0.1 ± 38	0.1 ± 39	0.1 ± 40	0.1 ± 41	0.1 ± 41	–
Box in Å	28.8 ± 0.04	28.9 ± 0.04	29.0 ± 0.04	29.2 ± 0.04	29.3 ± 0.04	–
D_{trans}^C	0.32	0.41	0.55	0.86	1.24	14.3
D_{trans}^{C5}	0.28	0.33	0.48	0.76	1.07	14.5
$D_{\text{trans}}^{\text{relativ}}$	0.19	0.30	0.36	0.55	0.64	12.8
$D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}$	1.65	2.4	3.77	4.81	7.03	15.1
C5 Umorientierung, τ in ps, D_{\parallel} und D_{\perp} in 10^9 s^{-1}						
τ_c für $C_0^1(t)$	256	200	189	96	72	–
τ_c für $C_1^1(t)$	330	200	125	104	83	–
τ_c für $C_0^2(t)$	83	66	58	31	23	–
τ_c für $C_1^2(t)$	91	68	52	32	25	–
τ_c für $C_2^2(t)$	123	65	43	35	27	–
D_{\perp}	1.98	2.51	2.76	5.29	7.1	13.6
D_{\parallel}	1.06	2.41	5.04	4.54	5.06	16.3
$D_{\perp} / D_{\parallel}$	1.87	1.04	0.55	1.17	1.40	–
C in C5 Umorientierung, τ in ps						
x - Achse τ_1	9.7	19	7.1	7.3	8.7	–
x - Achse τ_2	3.6	9.6	3.7	3.0	3.1	–
y - Achse τ_1	12	14	7.1	7.1	6.9	–
y - Achse τ_2	3.9	6.8	3.2	3.3	2.3	–
z - Achse τ_1	231	42	26	20	16	–
z - Achse τ_2	85	27	12	5.9	9.7	–
$\tau_1^{C5} / \tau_1^{C_{x,y}}$	27	13	22	14	10	–
$\tau_2^{C5} / \tau_2^{C_{x,y}}$	26	8.4	15	10	9.6	–
$\tau_1^{C5} / \tau_1^{C_z}$	1.3	4.8	6.0	5.0	4.8	–
$\tau_2^{C5} / \tau_2^{C_z}$	1.2	2.4	4.3	5.6	2.6	–
$\tau_1^{\text{frei}} / \tau_1^{C_{x,y}}$	0.38	0.21	0.46	0.34	0.28	–
$\tau_2^{\text{frei}} / \tau_2^{C_{x,y}}$	0.46	0.17	0.33	0.30	0.29	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D_{trans}						
C5	6.5	7.8	8.5	7.6	7.1	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation						
C5 τ_2	4.5	4.6	4.8	4.6	4.6	–

Tabelle C.3: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für g_{io} sind Abstand r in Å / Wert $g(r)$.

C.4 Anilinium (D) - Calix⁵⁻(C5) - Komplex in Wasser

C.4.1 Translationsdynamik

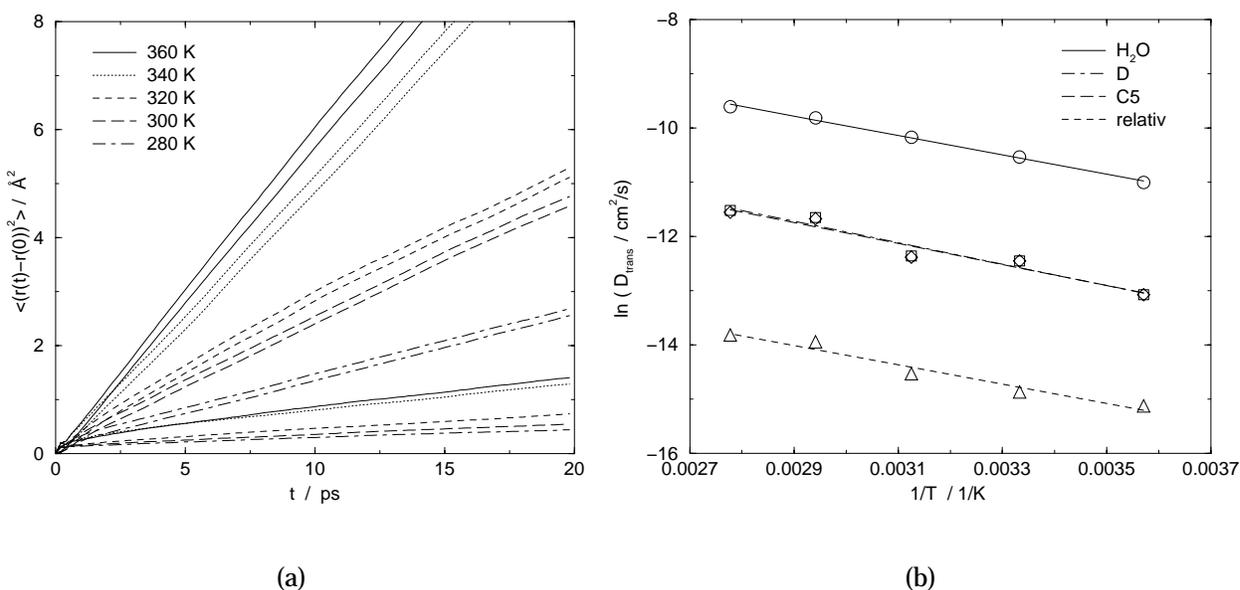


Abbildung C.9: MQV von D, C5 und relativ zueinander (steilste: Gast, dann Wirt, dann relativ) (a), Arrheniusplot ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C5}} / \text{cm}^2/\text{s}) = -1929 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 6.15$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{relativ}} / \text{cm}^2/\text{s}) = -1777 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 8.8$) (b)

C.4.2 Rotationsdynamik

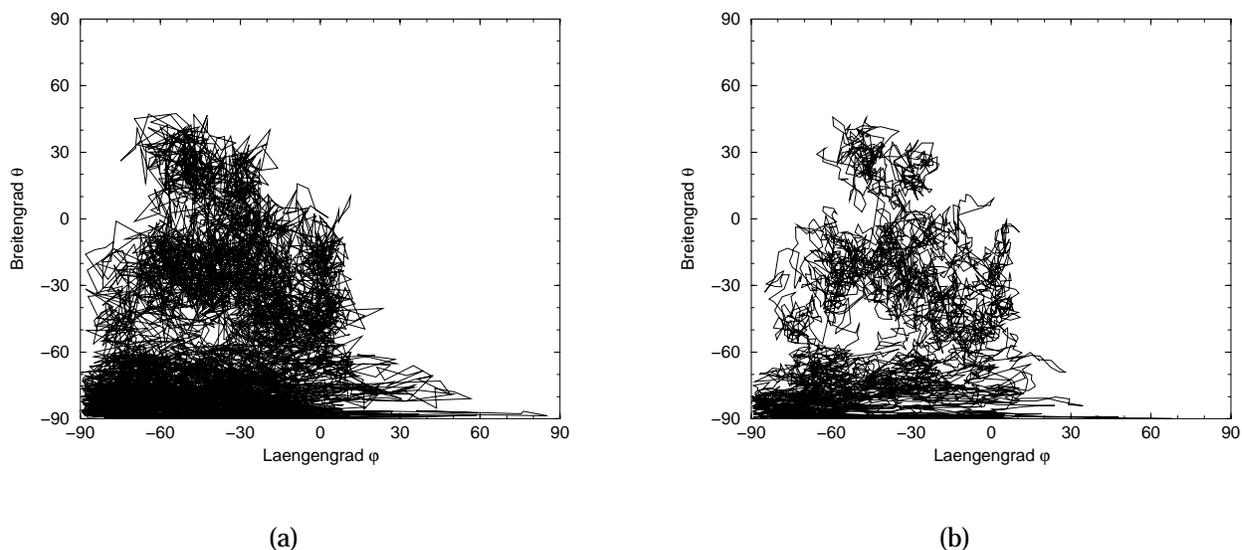


Abbildung C.10: Projektion der Orientierung des z-Vektors von D in C5 über die Simulationsdauer von 1000 ps bei 300 K (a) und der z-Achse von C5 über 1000 ps bei 300 K (b)

C.4.3 Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül

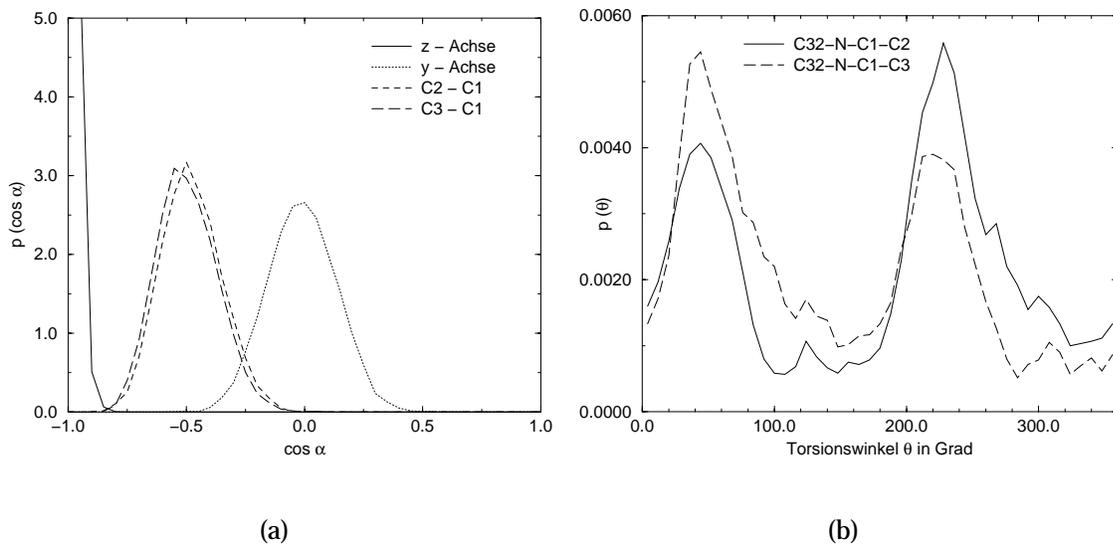


Abbildung C.11: Winkelverteilungen verschiedener D - Gastvektoren zum Calixmittelpunkt (a) und Torsionswinkelverteilung (b) (C1 ist hier der an den Stickstoff gebundene Kohlenstoff, C2 und C3 sind die ortho - Kohlenstoffe, C32 ist ein Calixmethylgruppenkohlenstoff) illustrieren, daß D senkrecht mit der NH_3 - Gruppe in C5 steht und ein Ringflip um diese z - Achse möglich ist

C.4.4 Struktur der Hydrathülle

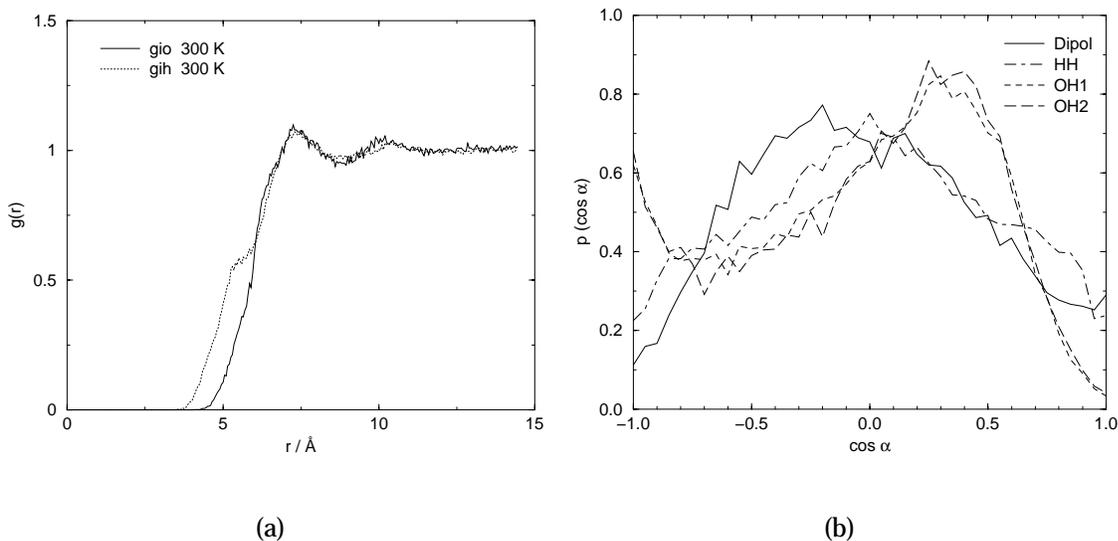


Abbildung C.12: PDF und NF um den Stickstoff von D in C5 (a), Winkelverteilungen der Wasservektoren zum para - Kohlenstoff von D (b) zeigen apolare Komplexbildung; $T = 300$ K

D in C5	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E _A
T in K	279.8 ± 4.5	299.8 ± 4.8	319.8 ± 5.2	339.8 ± 5.4	359.8 ± 5.7	–
p in MPa	0.1 ± 38	0.1 ± 39	0.1 ± 40	0.1 ± 40	0.1 ± 41	–
Box in Å	28.9 ± 0.04	29.0 ± 0.04	29.1 ± 0.04	29.2 ± 0.04	29.4 ± 0.04	–
D _{trans} ^D	0.21	0.39	0.43	0.87	0.99	16.4
D _{trans} ^{C5}	0.21	0.39	0.42	0.85	0.96	16.5
D _{trans} ^{relativ}	0.027	0.035	0.049	0.088	0.1	14.8
D _{trans} ^{H₂O}	1.66	2.65	3.82	5.47	6.72	14.8
C5 Umorientierung, τ in ps, D und D _⊥ in 10 ⁹ s ⁻¹						
τ_c für C ₀ ¹ (t)	282	362	264	130	104	–
τ_c für C ₁ ¹ (t)	367	316	180	105	97	–
τ_c für C ₀ ² (t)	98	111	96	43	34	–
τ_c für C ₁ ² (t)	100	115	70	40	33	–
τ_c für C ₂ ² (t)	128	106	61	31	31	–
D _⊥	1.74	1.44	1.82	3.86	4.95	12.5
D	1.13	1.62	4.05	5.83	5.71	19.2
D _⊥ / D	1.54	0.89	0.45	0.66	0.85	–
D in C5 Umorientierung, τ in ps						
x - Achse τ_1	70	39	59	22	20	–
x - Achse τ_2	42	22	24	11	8.2	–
y - Achse τ_1	57	38	53	23	20	–
y - Achse τ_2	32	21	21	11	8.7	–
z - Achse τ_1	262	300	154	116	106	–
z - Achse τ_2	94	89	52	38	36	–
$\tau_1^{C5} / \tau_1^{D_{x,y}}$	5.1	8.9	4.0	5.3	5.0	–
$\tau_2^{C5} / \tau_2^{D_{x,y}}$	2.9	5.0	3.4	3.6	3.9	–
$\tau_1^{C5} / \tau_1^{D_z}$	1.2	1.1	1.4	1.0	0.9	–
$\tau_2^{C5} / \tau_2^{D_z}$	1.2	1.2	1.5	1.0	0.9	–
$\tau_1^{D_{frei}} / \tau_1^{D_{x,y}}$	0.57	0.53	0.21	0.30	0.32	–
$\tau_2^{D_{frei}} / \tau_2^{D_{x,y}}$	0.24	0.32	0.18	0.24	0.27	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}						
C5	9.9	8.2	11	7.7	9.2	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation						
C5 τ_2	4.7	5.4	5.4	4.8	5.0	–

Tabelle C.4: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für g_{io} sind Abstand r in Å / Wert g(r).

C.5 Trimethylbenzylammonium (TBA) (E) - Calix⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser

C.5.1 Translationsdynamik

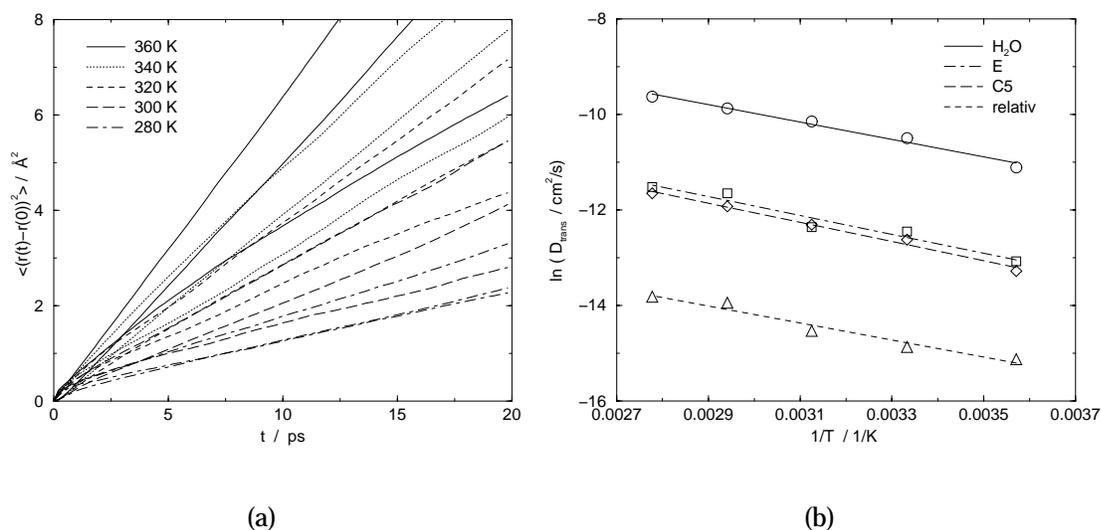


Abbildung C.13: MQV von E, C5 und relativ zueinander (steilste: Gast, dann Wirt, dann relativ) (a), Arrheniusplot ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C5}} / \text{cm}^2/\text{s}) = -2004 \frac{\text{K}}{T} - 6.04$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{relativ}} / \text{cm}^2/\text{s}) = -1696 \frac{\text{K}}{T} - 7.34$) (b)

C.5.2 Rotationsdynamik

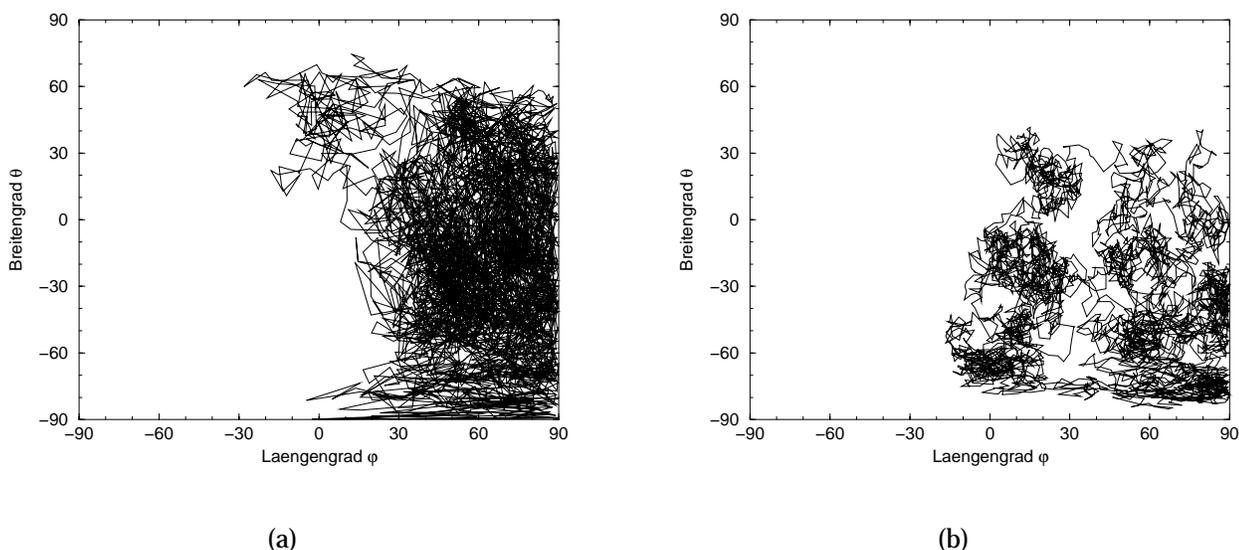


Abbildung C.14: Projektion der Orientierung des z-Vektors von E in C5 über die Simulationsdauer von 1000 ps bei 300 K (a) und der z-Achse von C5 über 1000 ps bei 300 K (b)

C.5.3 Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül

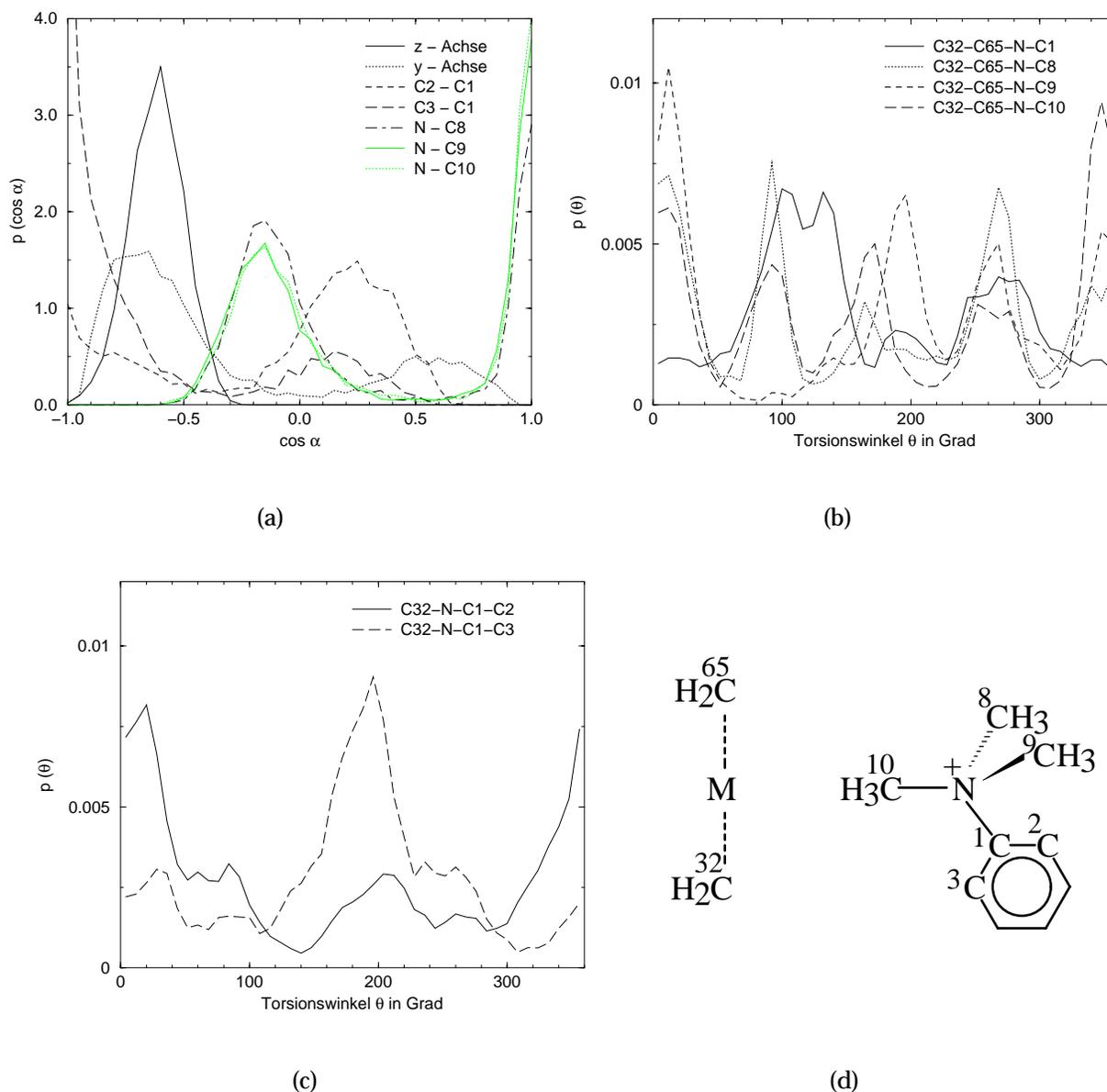


Abbildung C.15: Winkelverteilungen verschiedener E - Gastvektoren zum Calixmittelpunkt (a) und Torsionswinkelverteilungen (b) und (c) (C1 ist hier der an den Stickstoff gebundene α - Kohlenstoff, C2 und C3 sind die ortho - Kohlenstoffe, C8, C9 und C10 sind die Methylkohlenstoffe, C32 und C65 sind Calixmethylengruppenkohlenstoffe, siehe (d)) illustrieren, daß eine CH_3 - Gruppe ungefähr auf den Calixmittelpunkt M zeigt, E somit schräg in C5 liegt, die CH_3 - Gruppen sich sprungweise austauschen können und der Ringflip deutlich behindert ist

C.5.4 Struktur der Hydrathülle

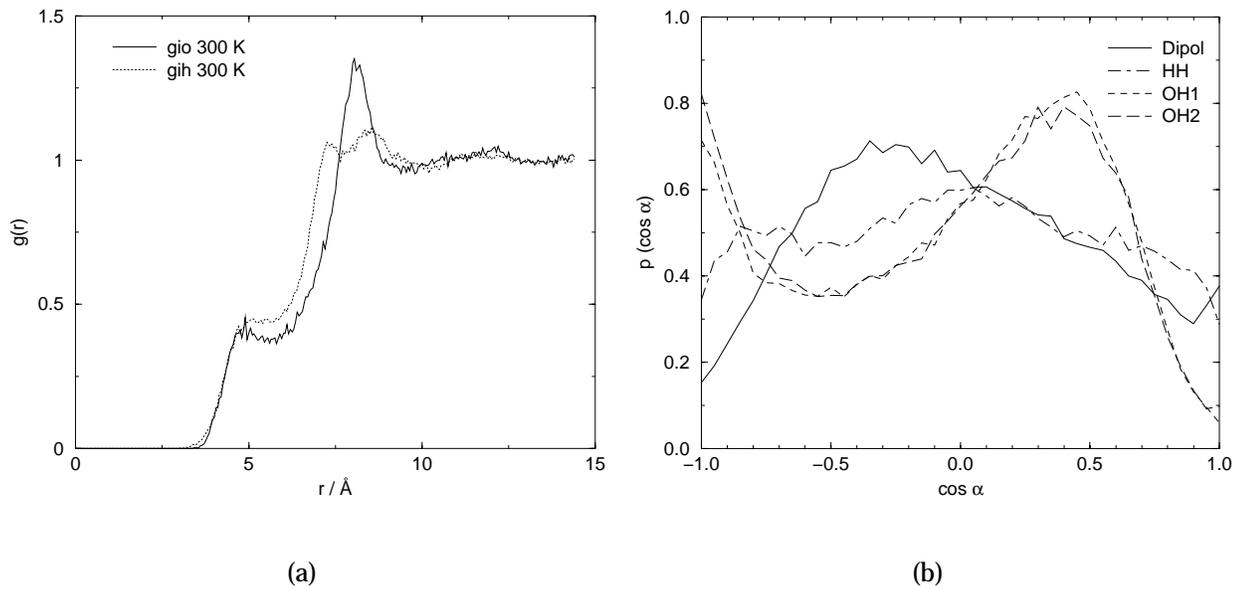


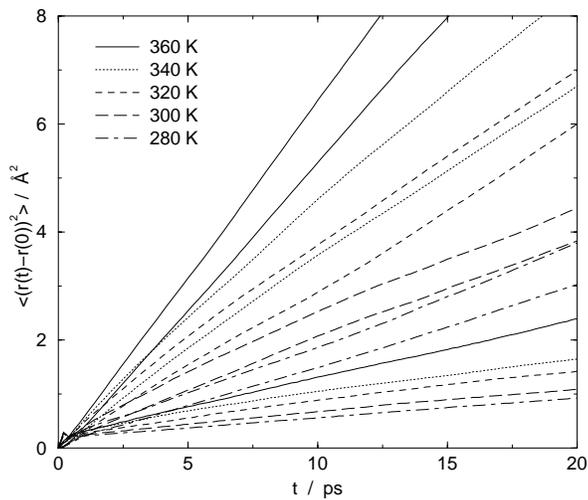
Abbildung C.16: PDF und NF um den Stickstoff von E in C5 (a), Winkelverteilungen der Wasservektoren zum para - Kohlenstoff von E (b) zeigen apolare Komplexierung; T = 300 K

E in C5	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E _A
T in K	279.8 ± 4.5	299.8 ± 4.8	319.8 ± 5.2	339.8 ± 5.4	359.8 ± 5.7	–
p in MPa	0.1 ± 38	0.1 ± 39	0.1 ± 40	0.1 ± 40	0.1 ± 41	–
Box in Å	28.9 ± 0.04	29.0 ± 0.04	29.1 ± 0.04	29.2 ± 0.04	29.4 ± 0.04	–
D _{trans} ^E	0.25	0.44	0.58	0.76	1.05	15.9
D _{trans} ^{C5}	0.18	0.33	0.45	0.66	0.87	16.6
D _{trans} ^{relativ}	0.15	0.21	0.35	0.49	0.52	14.8
D _{trans} ^{H₂O}	1.50	2.76	3.92	5.15	6.58	15.2
C5 Umorientierung, τ in ps, D und D _⊥ in 10 ⁹ s ⁻¹						
τ _c für C ₀ ¹ (t)	425	264	250	125	125	–
τ _c für C ₁ ¹ (t)	526	290	190	111	126	–
τ _c für C ₀ ² (t)	137	91	83	40	44	–
τ _c für C ₁ ² (t)	146	91	75	38	43	–
τ _c für C ₂ ² (t)	188	98	58	35	41	–
D _⊥	1.20	1.86	2.0	4.08	3.89	13.2
D	0.77	1.63	3.29	5.31	3.99	19.3
D _⊥ / D	1.56	1.14	0.61	0.77	0.98	–
E in C5 Umorientierung, τ in ps						
x - Achse τ ₁	110	24	26	20	11	–
x - Achse τ ₂	39	16	11	11	5.1	–
y - Achse τ ₁	86	22	23	20	12	–
y - Achse τ ₂	28	15	11	9.3	5.6	–
z - Achse τ ₁	144	100	79	43	35	–
z - Achse τ ₂	44	38	28	15	15	–
τ ₁ ^{C5} / τ ₁ ^{E_{x,y}}	4.8	12	9.0	5.9	10	–
τ ₂ ^{C5} / τ ₂ ^{E_{x,y}}	4.8	6.0	6.5	3.7	8.0	–
τ ₁ ^{C5} / τ ₁ ^{E_z}	3.3	2.8	2.8	2.7	3.6	–
τ ₂ ^{C5} / τ ₂ ^{E_z}	3.6	2.4	2.6	2.5	2.9	–
τ ₁ ^{E_{frei}} / τ ₁ ^{E_{x,y}}	2.0	0.86	1.2	0.85	0.62	–
τ ₂ ^{E_{frei}} / τ ₂ ^{E_{x,y}}	2.4	0.69	1.0	1.11	0.74	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D _{trans}						
C5	11.6	9.7	10.4	9.9	10.1	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation						
C5 τ ₂	5.3	5.1	5.3	4.8	5.5	–

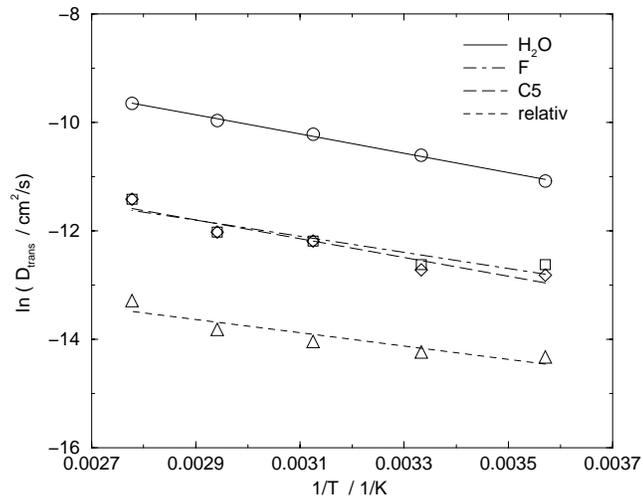
Tabelle C.5: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für g_{io} sind Abstand r in Å / Wert g(r).

C.6 1-Adamantanylammonium (NADA) (F) - Calix⁵⁻ (C5) - Komplex in Wasser

C.6.1 Translationsdynamik



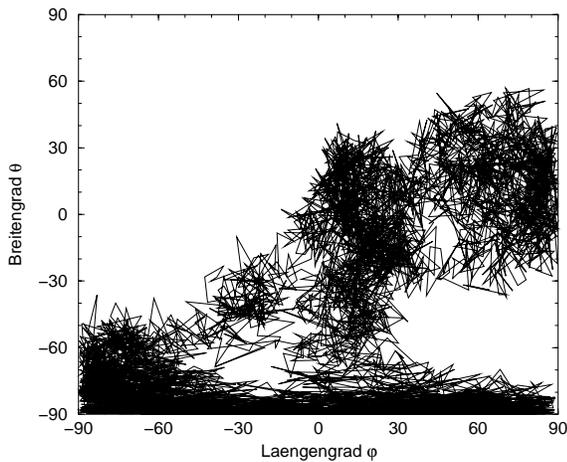
(a)



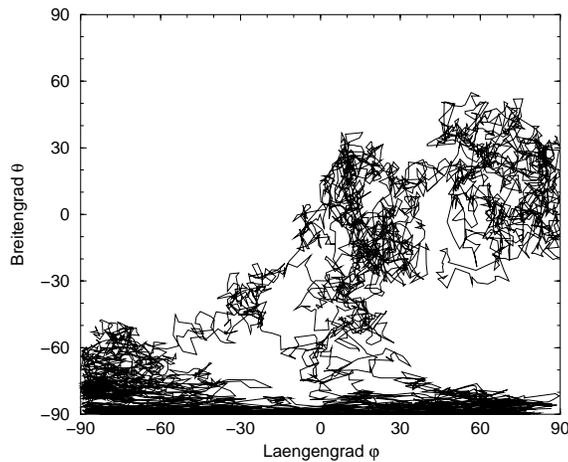
(b)

Abbildung C.17: MQV von F, C5 und relativ zueinander (steilste: Gast, dann Wirt, dann relativ) (a), Arrheniusplot ($\ln(D_{\text{trans}}^{\text{C5}} / \text{cm}^2/\text{s}) = -1731 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 6.7$, $\ln(D_{\text{trans}}^{\text{relativ}} / \text{cm}^2/\text{s}) = -1227 \frac{\text{K}}{\text{T}} - 10.0$) (b)

C.6.2 Rotationsdynamik



(a)



(b)

Abbildung C.18: Projektion der Orientierung der z-Achse von F über 1000 ps bei 300 K (a) und der z - Achse von C5 über 1000 ps bei 300 K (b)

C.6.3 Orientierung des Gastmoleküls im Wirtmolekül

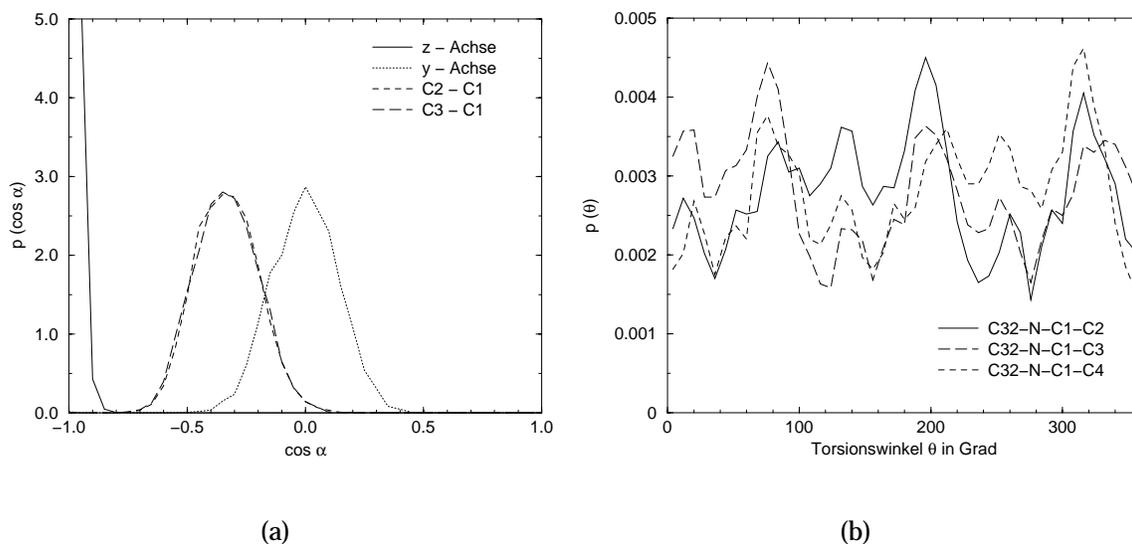


Abbildung C.19: Winkelverteilungen verschiedener F - Gastvektoren zum Calixmittelpunkt (a) und Torsionswinkelverteilung (b) (C1 ist hier der an den Stickstoff gebundene α - Kohlenstoff, C2, C3 und C4 sind die an C1 gebundenen Kohlenstoffe, C32 ist ein Calixmethylengruppenkohlenstoff) illustrieren, daß F senkrecht mit der NH_3 - Gruppe in C5 steht und die Rotation um diese z - Achse mit präferierten Zwischenstationen möglich ist

C.6.4 Struktur der Hydrathülle

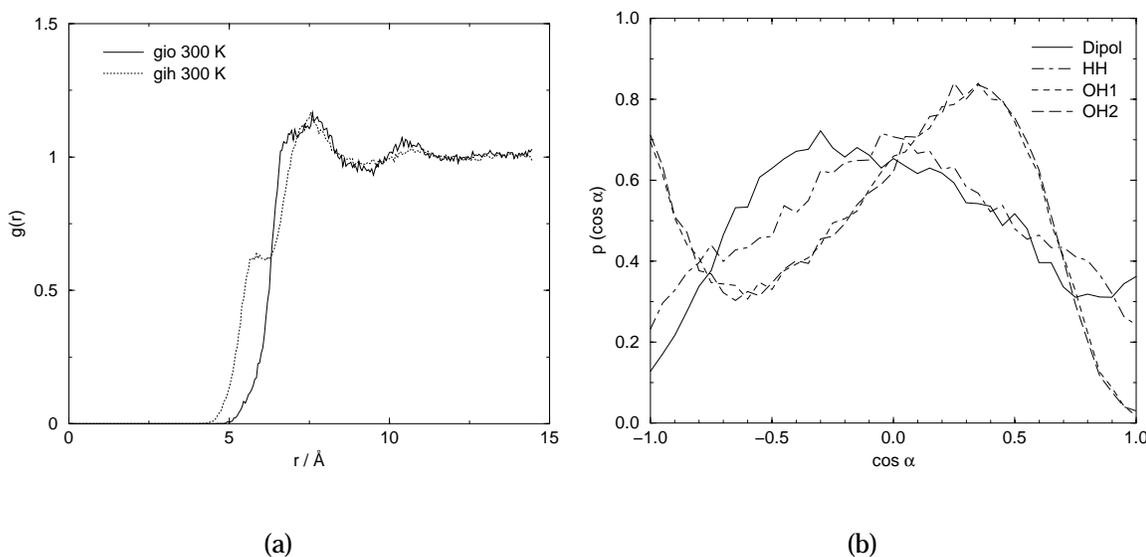


Abbildung C.20: PDF und NF um den Stickstoff von F in C5 (a), Winkelverteilungen der Wasservektoren zum Stickstoff von F (b) zeigen apolare Komplexierung; $T = 300$ K

F in C5	280 K	300 K	320 K	340 K	360 K	E_A
T in K	279.8 ± 4.5	299.8 ± 4.8	319.7 ± 5.1	339.8 ± 5.4	359.8 ± 5.7	–
p in MPa	0.1 ± 38	0.1 ± 39	0.1 ± 40	0.1 ± 40	0.1 ± 41	–
Box in Å	28.9 ± 0.05	29.0 ± 0.04	29.1 ± 0.04	29.3 ± 0.04	29.4 ± 0.04	–
D_{trans}^F	0.33	0.33	0.51	0.6	1.1	12.3
D_{trans}^{C5}	0.27	0.30	0.50	0.49	0.87	14.4
$D_{\text{trans}}^{\text{relativ}}$	0.06	0.07	0.08	0.10	0.17	10.2
$D_{\text{trans}}^{\text{H}_2\text{O}}$	1.54	2.48	3.65	4.7	6.42	14.7
C5 Umorientierung, τ in ps, D_{\parallel} und D_{\perp} in 10^9 s^{-1}						
τ_c für $C_0^1(t)$	306	327	151	173	89	–
τ_c für $C_1^1(t)$	347	273	137	128	78	–
τ_c für $C_0^2(t)$	122	115	66	59	30	–
τ_c für $C_1^2(t)$	122	98	64	50	30	–
τ_c für $C_2^2(t)$	125	80	62	35	35	–
D_{\perp}	1.50	1.49	2.92	2.86	5.59	13.5
D_{\parallel}	1.11	2.44	2.66	5.46	5.66	17.2
$D_{\perp} / D_{\parallel}$	1.35	0.61	1.10	0.52	0.99	–
E in C5 Umorientierung, τ in ps						
x - Achse τ_1	10	7.5	7.1	6.4	4.7	–
x - Achse τ_2	5.8	3.4	3.1	3.0	2.3	–
y - Achse τ_1	10	7.5	7.1	6.5	4.7	–
y - Achse τ_2	5.8	3.3	3.2	3.1	2.3	–
z - Achse τ_1	227	275	215	150	96	–
z - Achse τ_2	80	89	67	48	33	–
$\tau_1^{C5} / \tau_1^{E_{x,y}}$	33	40	20	23	18	–
$\tau_2^{C5} / \tau_2^{E_{x,y}}$	21	29	21	16	14	–
$\tau_1^{C5} / \tau_1^{E_z}$	1.4	1.1	0.7	1.0	0.9	–
$\tau_2^{C5} / \tau_2^{E_z}$	1.5	1.1	1.0	1.0	1.0	–
$\tau_1^{\text{frei}} / \tau_1^{E_{x,y}}$	1.6	1.0	1.4	0.72	1.2	–
$\tau_2^{\text{frei}} / \tau_2^{E_{x,y}}$	1.1	1.3	1.2	0.67	1.0	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus D_{trans}						
C5	7.7	10.7	9.4	13.4	10.1	–
Hydrodynamischer Radius a in Å aus Rotation						
C5 τ_2	4.9	5.2	5.1	5.2	5.0	–

Tabelle C.6: Simulationsergebnisse; dabei sind E_A in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, D_{trans} in $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, die Angaben für g_{io} sind Abstand r in Å / Wert $g(r)$.

D Parameter eines Beispielsystems

Das *moscito* nh4spce.system file für ein Ammoniumion in Wasser beinhaltet alle Wechselwirkungsparameter und soll hier beispielhaft vorgestellt werden. Für die anderen Systeme sind die Dateien (besonders, wenn sie C5 enthalten) so umfangreich sind, daß sie auf der am Lehrstuhl bei Prof. Geiger befindlichen CD-ROM archiviert sind.

```
#-----
# MOSCITO SYSTEM FILE
#
#           geometrie und charges sind aus Gaussian/RESP
#           sigma und epsilon sind aus charmm
# Created by CHARMM2MOSCITO by TOM on Mon Nov 16
#-----
#.....INTERACTION SITES:
#           # Site Definition:
#           # charge (e)      mass (g/mol)
begin{sites}
  OW          -0.8476d0      16.0d0
  HW          0.4238d0       1.0d0
  NT          -0.822         14.0067
  HC          0.455          1.008
end{sites}
#           # Lennard-Jones Interaction:
#           # (Using Lorentz-Berthelot Mixing Rules)
#           # sigma (A)      epsilon (K)
begin{lorentz_lj}
  OW          3.1656d0       78.2d0
  HW          0.0d0          0.0d0
  NT          2.94           75.48
  HC          1.07           25.06
end{lorentz_lj}
#-----
#.....MOLECULE DEFINITION:
begin{molecule}
  label h2o
  begin{configuration}
#           #           x           y           z (A)
  HW      0.0d0      0.0d0      0.0d0
  OW      1.0d0      0.0d0      0.0d0
  HW      1.33331325d0  0.94281614d0  0.0d0
  end{configuration}
  begin{constraints}
#           #           Distance constraints
  1 2 1.0d0
  2 3 1.0d0
  1 3 1.6313d0
  end{constraints}
end{molecule}
```

```
end{constraints}
begin{exclude}
  1 2
  2 3
  1 3
end{exclude}
end{molecule}
begin{molecule}
label nh4
begin{configuration}
NT      .000000      .000000      .000000 #N1
HC      -1.010866    -.012275    -.010288 #H2
HC      .352056      -.726073    -.609075 #H3
HC      .329401      .899685    -.322738 #H4
HC      .329412     -.161338     .942102 #H5
end{configuration}
begin{bonds}
harmonic 1 2 4016.64 1.011
harmonic 1 3 4016.64 1.011
harmonic 1 4 4016.64 1.011
harmonic 1 5 4016.64 1.011
end{bonds}
begin{angle}
2 1 5 334.72 109.471
2 1 4 334.72 109.471
2 1 3 334.72 109.471
5 1 4 334.72 109.471
5 1 3 334.72 109.471
4 1 3 334.72 109.471
end{angle}
begin{dihedral}
end{dihedral}
begin{nonbonded}
end{nonbonded}
begin{exclude}
# 1-2 interactions
1 2
1 3
1 4
1 5
# 1-3 interactions
2 5
2 4
2 3
5 4
5 3
4 3
# 1-4 interactions
end{exclude}
end{molecule}
#-----
#.....BUILD SYSTEM FROM SCRATCH:
begin{build}
ecell 100.0 100.0 100.0
duplicate 1 1 1
frac molecule 0.5 0.5 0.5
end{build}
```

Das folgende *moscito* *moscito.par* file für dasselbe System beinhaltet die Werte für eine erste Equilibrierung, für eine zweite Equilibrierung (auskommentiert: #2) und den eigentlichen Simulationslauf (auskommentiert: #3).

```
#-----  
#  
#   MOSCITO Parameter-File by TOM fuer  
#   1. Equilibrierung #2 2. Equilib. #3 Simulationslauf  
#-----  
#.....general Declarations  
sysfile  nh4spce.system  
structurefile #2 structurefile velocities #3  structurefile velocities  
stop  momentum  
conserve  
neighborlist auto  
shake      5.0d-3  
#.....Ewald summation  
ewald  grid  
alpha  5.36d0  
kspace  pme 16 16 16 4  
#.....Coordinates and velocities and system data  
crddata  50                #2 500          #3 100  
#veldata  10                #2 500          #3 100  
sysdata  50                #2 500          #3 100  
#restartdata 10            #2 500          #3 100  
logdata  50                #2 500          #3 100  
#.....Run specifications  
steps          5000          #2 50000        #3 500000  
firststep      1  
temperature    300.0d0  
pressure       0.1  
scale  temperature 1.00          #2 0.002        #3 0.002  
scale  pressure   5.0d-7  
scale  stop       100000000  
rcut          8.0d0  
rcutnb        9.0d0  
timestep      2.0d0
```

Das abschließende *moscito* mos.structure file beinhaltet die Orte, die Geschwindigkeiten und die Kräfte für jedes einzelne Atom. Es ist hier nach dem zweiten Wassermolekül gekürzt dargestellt.

```

1.951530    1.951530    1.951530
251
nh4
  2      5      1
nt      3
.14569793E+01 .98389683E+00 .15482201E+01
-.20138561E+00 .68234880E-01 -.23988935E+00
-.26311236E+04 .21179308E+04 -.41353047E+02
hc      4
.14561505E+01 .96387808E+00 .14480322E+01
-.69079758E+00 -.20649828E-01 -.23635981E+01
.13405627E+03 -.69754017E+03 -.10974226E+04
hc      4
.15577078E+01 .10033616E+01 .15829345E+01
.50969130E+01 .45410005E+00 .17017452E+01
.14570568E+04 .11792116E+03 .70643601E+03
hc      4
.14098822E+01 .10683674E+01 .15514819E+01
.15445833E+01 -.34672884E+01 -.35055571E+00
.60213411E+03 -.16172304E+04 .27895028E+03
hc      4
.14103724E+01 .90965047E+00 .16048773E+01
-.36417726E+00 -.16483105E+01 .81698097E+00
-.30530436E+03 -.26991732E+03 -.77697314E+02
h2o
  1      3      2
hw      2
.15750743E+01 .66698708E+00 .17556925E+01
.24639582E-01 .13455605E+01 -.23733373E+00
-.83927653E+03 -.25640823E+03 .92259961E+03
ow      1
.16221323E+01 .65050753E+00 .16690080E+01
-.87764617E-01 .48365227E+00 -.14338068E+00
.13470789E+04 .12763319E+04 -.22909184E+03
hw      2
.15794433E+01 .57298874E+00 .16224385E+01
.49630231E+00 -.65236332E+00 .11415868E+01
-.32836707E+03 -.77139522E+03 -.39037505E+03
h2o
  1      3      3
hw      2
.55690141E+00 .12091189E+01 .97889159E+00
-.64624215E+00 -.93785511E+00 .25410186E+00
.49941975E+03 .17305877E+03 -.40803484E+03
ow      1
.47315346E+00 .12339930E+01 .10275517E+01
-.81306015E-01 .68575231E+00 .45814157E+00
-.71792623E+03 -.62530704E+03 .63064902E+03
hw      2
.46564865E+00 .13336286E+01 .10316331E+01
.77285286E+00 .86884872E+00 -.14036000E+01
.10072949E+03 .50439361E+03 -.22874207E+03
:
:
:
:

```

Literaturverzeichnis

- [1] C. Gutsche. *Calixarenes*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1989).
- [2] L. Mandolini und R. Ungaro. *Calixarenes in action*. Imperial College Press, (2000).
- [3] J. Vicens und V. Böhmer. *Calixarenes: A versatile class of macrocyclic compounds*. Kluwer academic publishers, Dordrecht, (1991).
- [4] C. Gutsche und R. Muthukrishan, *J. Org. Chem.*, **43**, 4905, (1978).
- [5] A. F. D. de Namor und R. M. Cleverley, *Chem. Rev.*, **98**, 2495, (1998).
- [6] G. Andreotti, R. Ungaro und A. Pochini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1005, (1979).
- [7] A. Coleman und S. Bott, *Angew. Chem.*, **100**, 1412, (1988).
- [8] S. Shinkai, K. Araki, T. Matsuda und O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3856, (1989).
- [9] K. Araki, S. Shinkai und T. Matsuda, *Chem. Lett.*, 581, (1989).
- [10] P. Grootenhuis und P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4165, (1990).
- [11] J. Royer, F. Bayard und C. Decoret, *J. Chim. Phys.*, **87**, 1695, (1990).
- [12] S. Fischer und P. Grootenhuis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1611, (1995).
- [13] C. Gutsche und M. Iqbal, *Org. Synth., Coll.*, **VIII**, 75, (1993).
- [14] C. Gutsche und B. Dhawan, *Org. Synth., Coll.*, **VIII**, 77, (1993).
- [15] J. Munch und C. Gutsche, *Org. Synth., Coll.*, **VIII**, 80, (1993).
- [16] S. Shinkai, S. Mori, T. Tsubaki, T. Sone und O. Manabe, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5315, (1984).
- [17] J. Antony. *Wirt - Gast - Wechselwirkungen von wasserlöslichen Calix[4]arenen mit quartären Ammoniumsalzen in Lösung*. Dissertation, RWTH Aachen, (1997).
- [18] S. Shinkai, K. Araki, H. Koreishi, T. Tsubaki und O. Manabe, *Chem. Lett.*, 1351, (1986).
- [19] G. Arena, R. Cali, G. Lombardo und E. Rizzarelli, *Supramol. Chem.*, **1**, 19, (1992).
- [20] I. Yoshida und N. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1012, (1992).
- [21] E. Ghidini, F. Uggozzoli und R. Ungaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6979, (1990).
- [22] S. Miyamoto und P. Kollmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3668, (1992).

- [23] G. Wipff und M. Lauterbach, *Supramol. Science*, **6**, 187, (1995).
- [24] A. Varnek und G. Wipff, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **363**, 67, (1996).
- [25] S. Shinkai, K. Araki, T. Matsuda und O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3856, (1989).
- [26] T. Suzuki, K. Nakashima und S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 699, (1994).
- [27] A. Ikeda, M. Yoshimura und S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 2107, (1997).
- [28] A. Arduini und M. Cantoni, *Tetrahedron*, **51**, 599, (1995).
- [29] S. Shinkai, *Tetrahedron*, **49**, 8933, (1993).
- [30] T. Kusano, M. Tabatabai, Y. Okamoto und V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3789, (1999).
- [31] T. Fliege. "MD Simulation von Calixarenen in Vakuum und in Lösung". Diplomarbeit, Universität Dortmund, (1994).
- [32] D. Paschek. *Molekulardynamik Simulation der hydrophoben Hydratation nichtionischer Tenside*. Dissertation, Universität Dortmund, (1999).
- [33] *moscito* download :, "<http://ganter.chemie.uni-dortmund.de/~pas/moscito.html> ".
- [34] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan und M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, **4**, 187, (1983).
- [35] D. A. Pearlman, D. A. Case und P. A. Kollman. *Amber 4.1*. University of California, San Francisco.
- [36] H. Berendsen, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269, (1987).
- [37] F. H. Stillinger und A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545, (1974).
- [38] W. L. Jorgensen und J. Chandrasekhar, *J. Chem. Phys.*, **79(2)**, 926, (1983).
- [39] J. L. Finney, J. E. Quinn und J. O. Baum. In *Water science reviews*, 93. Cambridge, (1985).
- [40] H. Berendsen. In *Intermolecular forces*, 331. Dordrecht, Holland, (1981).
- [41] *Handbücher zum Programmpaket QUANTA/CHARMm, Version 3.3.1*. Molecular Simulations Inc., (1993).
- [42] J. Gasteiger und M. Marsili, *Tetrahedron*, **36**, 3219, (1980).
- [43] U. Sternberg, F. T. Koch und M. Möllhoff, "New approach to the semi-empirical calculation of atomic charges for polypeptides and large molecular systems", *Universität Jena*, (1993).
- [44] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209, (1989).
- [45] *Handbücher zum Programmpaket Hyperchem, Version 3*. Autodesk Inc., (1993).
- [46] M. J. Frisch und G. W. Trucks. *Gaussian 92 (Revision A)*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (1992).
- [47] M. J. Frisch und G. W. Trucks. *Gaussian 94 (Revision C.3)*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (1995).

-
- [48] F. Eikelschulte. *Quantenmechanische Berechnungen und Molekulardynamik Simulation des Flüssigkristalls 4-(trans-4'-Pentyl-Cyclohexyl)-Benzonitril (5PCH)*. Dissertation, Universität Dortmund, (2000).
- [49] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell und P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10269, (1993).
- [50] U. C. Singh und P. Kollman, *J. Comp. Chem.*, **5**, 129, (1983).
- [51] M. P. Allen und D. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, (1992).
- [52] S. C. H. J. A. McCammon. *Dynamics of proteins and nucleic acids*. Cambridge university press, (1987).
- [53] J. P. Ryckaert, G. Cicotti und H. J. C. Berendsen, *J.Comp.Phys.*, **23**, 327, (1977).
- [54] W. van Gunsteren und H. J. C. Berendsen, *Molecular Physics*, **34**, 1311, (1977).
- [55] W. F. van Gunsteren und M. Karplus, *J.Comp.Chem.*, **1**, 266, (1980).
- [56] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. di Nola und J. R. Haak, *J.Chem.Phys.*, **81**, 3684, (1984).
- [57] P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **64**, 253, (1921).
- [58] B. A. Luty, I. G. Tironi und W. F. van Gunsteren, *J.Chem.Phys.*, **103**, 3014, (1995).
- [59] T. A. Darden, D. York und L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089, (1993).
- [60] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. A. Darden, H. Lee und L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 8577, (1995).
- [61] P. Atkins. *Physikalische Chemie*. Verlag Chemie, 1. Ausgabe, (1987).
- [62] T. Fliege. *Anleitung zum Fortgeschrittenenpraktikumsversuch F6: Ermittlung der Struktur von Flüssigkeiten durch Molekulardynamische Simulation*. Universität Dortmund, (1999).
- [63] I. Bronstein und K. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner Verlag, 20. Ausgabe, (1981).
- [64] R. Lynden-Bell, *Chem. Phys. Lett.*, **70**, 477, (1980).
- [65] R. Lynden-Bell und A. Stone, *Molecular Simulations*, **3**, 271, (1989).
- [66] W. Steele, *J. Mol. Liq.*, **29**, 209, (1984).
- [67] W. Steele, *Advan. Chem. Phys.*, **34**, 1, (1970).
- [68] A. Geiger, A. Rahman und F. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **70**, 263, (1979).
- [69] A. Geiger. "Molecular Dynamics simulation of water". In *Correlations and connectivity*, 198 – 213. Kluwer Academic Publishers, (1990).
- [70] W. Blokzijl und J. Engberts, *Angew. Chem.*, **105**, 1610, (1993).
- [71] C. Pangali, M. Rao und B. Berne, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2982, (1979).

- [72] D. Heyes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 3039, (1994).
- [73] R. Boere und R. Kidd, "Rotational correlation times in nuclear magnetic relaxation", *Annual Rev. NMR*, **13**, 319, (1983).
- [74] P. Smith und W. van Gunsteren, *Molecular Simulation*, **15**, 233, (1995).
- [75] S. Balasubramanian, C. Mundy und M. Klein, *J. Chem. Phys.*, **105**, 11190, (1996).
- [76] R. Weast. *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 65 Ausgabe, (1985).
- [77] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1420, (1954).
- [78] T. Straatsma. *Free energy evaluation by molecular dynamics simulation*. Dissertation, University of Groningen, (1987).
- [79] C. Pangali, M. Rao und B. Berne, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2975, (1979).
- [80] G. Torrie und J. Valleau, *J. Comp. Phys.*, **23**, 187, (1977).
- [81] T. Kowall. *Molekulardynamische Simulation der Hydratation des Kronenethers 18-Krone-6 und der Komplexierung eines Kalium-Kations*. Dissertation, Universität Dortmund, (1992).
- [82] U. Essmann. *Molekulardynamische Simulation des aufgedampften amorphen Eises*. Dissertation, Universität Dortmund, (1991).
- [83] D. van der Spoel, P. J. van Maaren und H. J. C. Berendsen, *J. Chem. Phys.*, **108**, Nr:24, 10220, (1998).
- [84] K. Krynicki, C. Green und D. W. Sawyer, *Discuss. Faraday Soc.*, **66**, 199, (1978).
- [85] D. Paschek und A. Geiger, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4139, (1999).
- [86] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy und H. D. Lüdemann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **92**, 1111, (1988).
- [87] A. K. Soper und M. G. Phillips, *Chem. Phys.*, **107**, 47, (1986).
- [88] A. K. Soper, F. Bruni und M. A. Ricci, *J. Chem. Phys.*, **106**, 247, (1997).
- [89] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel und K. Heinzinger. *Molekulardynamik*. Vieweg Verlag, (1995).
- [90] A. Chandra und T. Ichiye, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2701, (1999).
- [91] M. S. P. Sansom, I. D. Kerr, J. Breed und R. Sankararamakrishnan, *Biophys. J.*, **70**, 693, (1996).
- [92] R. Ludwig, F. Weinhold und T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6941, (1995).
- [93] E. W. Lang und H. D. Lüdemann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **85**, 603, (1981).
- [94] J. Åqvist, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8021, (1990).
- [95] K. Heinzinger, *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 1031, (1985).

-
- [96] A. Benbow und T. Fliege, "Wäßrige Lösungen von Ionen", *Universität Dortmund*, (2000).
- [97] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell und S. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4193, (1998).
- [98] R. A. Robinson und R. H. Stokes. *Electrolyte solutions*. Butterworths, London, (1959).
- [99] C. H. Wang. *Spectroscopy of condensed media*. Academic press, (1985).
- [100] D. Paschek. "Berechnung von Neutronenspektren aus MD- Simulationsdaten von isotropem PCH5". Diplomarbeit, Universität Dortmund, (1992).
- [101] C. Albayrak. *NMR - Relaxation in Clathrat - Hydraten*. Dissertation, RWTH Aachen, (1985).
- [102] S. Bogusz, T. E. Cheatham und B. R. Brooks, *J. Chem.Phys.*, **17**, 7070, (1998).
- [103] Römpp. *Chemie Lexikon*. Verlag Thieme, (1998).
- [104] O. Mayzel und O. Aleksyuk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1183, (1995).
- [105] S. Shinkai und K. Araki, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9053, (1990).

Lebenslauf

Name: Thomas Fliege
Geburtsdatum: 22.7.1967
Geburtsort: Lünen

Schulbildung

08/73 - 07/77 Grundschule Wethmar
08/77 - 06/86 Gymnasium Lünen - Altlünen

07/86 - 09/87 Grundwehrdienst

Studium

10/87 - 02/94 Chemiestudium Universität Dortmund

Diplomarbeit bei Prof. Dr. A. Geiger
Physikalische Chemie PC2a
Universität Dortmund

1.3.1994 Abschluß: Diplom - Chemiker

Promotion

03/94 - 4/2001 Dissertation bei Prof. Dr. A. Geiger
Physikalische Chemie PC2a
Universität Dortmund

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Physikalische Chemie der Universität Dortmund entstanden.

Herrn Prof. Dr. Alfons Geiger möchte ich für die interessante Themenstellung, seine wertvollen Anregungen und seine fortwährende Unterstützung in allen Belangen danken.

Herrn PD Dr. Günther Neue danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Dipl.Chem. Andreas Appelhagen, Dr. Ralf Baumert, Dr. Ivan Brovchenko, Dr. Frank Eikelschulte, Dipl. Chem. Melanie Fährenkämper, Dipl.Chem. Markus Huelsekopf, PD Dr. Ralf Ludwig, Dipl.Chem. Sascha Nonn, Dr. Amelie Rehtanz, Dipl.Chem. Frank Schmauder, Dipl.Chem. Ralf Schmelter, sowie Dr. Jürgen Antony und Dr. Andreas Dölle von der RWTH Aachen danke ich für die lockere Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit.

Meiner Oma Ida kann ich in Worten gar nicht wiedergeben, was ich ihr alles verdanke.

Abschlußklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig durchgeführt und alle benutzten Hilfsmittel und Literaturstellen vollständig angegeben zu haben.

Dortmund, den 27.4.2001