

Molekulardynamische Simulationen zur
Solvatation von Methan in Wasser

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Oliver Konrad

Hochheim am Main

17. Februar 2008

Gutachter der Dissertation

Professor Dr. Klaus Nagorny, Hamburg

Professor Dr. Volkmar Vill, Hamburg

Professor Dr. Peter Burger, Hamburg

Tag der Disputation: 18.01.2008

Meiner Familie und meinen langjährigen guten Freunden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Zielsetzung	11
3	Theorie	13
3.1	Hydrophobe Solvatation	13
3.2	Klassische Kraftfelder	14
3.2.1	Parametrisierung von Kraftfeldern	16
3.2.2	Intra- und Intermolekulare Wechselwirkungen	17
3.2.3	Mischungsregeln	20
3.3	Wassermodelle	21
3.3.1	Starre nicht-polarisierbare Modelle	27
3.4	Methanmodelle	31
3.5	Molekulardynamik	32
3.5.1	Bewegungsgleichungen für atomare Systeme	32
3.5.2	Algorithmen zur Berechnung der Trajektorien	33
3.5.3	SHAKE Algorithmus	36
3.5.4	Periodische Randbedingungen	39
3.5.5	<i>Cutoff</i> Radius	40
3.5.6	<i>Minimum image convention</i>	41
3.5.7	Konstante Temperatur des Systems	42
3.5.8	Vorgabe des Druckes	44
3.5.9	Elektrostatische Wechselwirkungen	46
3.5.10	<i>Thermodynamische Integration</i> (TI)	50
3.6	Ausgewählte Algorithmen des Programmpakets GROMACS	52
3.6.1	Radiale Verteilungsfunktionen	53
3.6.2	Berechnung der Temperatur	53
3.6.3	Berechnung des Drucks	53
3.6.4	Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen	54

3.7	Zusätzliche Methoden für die Auswertung der Simulationsergebnisse . . .	56
3.7.1	Exzess chemisches Potenzial	56
3.7.2	Temperaturabhängigkeit des Exzess chemischen Potenzials, der Exzessentropie und der Exzessenthalpie	57
3.7.3	Henry–Konstante	57
3.8	Simplex–Algorithmus	60
4	Simulation der reinen Phasen	63
4.1	Wasser	63
4.1.1	Variation der Simulationsparameter	63
4.1.2	Simulationen bei 300 K und 100 kPa	88
4.1.3	Temperaturabhängigkeit	111
4.1.4	Druckabhängigkeit	131
4.1.5	Zusammenfassung	137
4.2	Methan	143
4.2.1	Simulationen bei 111 K und 101,3 kPa	143
4.2.2	Diskussion	145
4.2.3	Wechselwirkungsparameter	146
4.2.4	Zusammenfassung	147
4.3	Ergebnis	148
5	Potenzialentwicklung	149
5.1	Einführung	149
5.2	Auswahl der Modelle	150
5.3	Experimentelle Vergleichswerte	151
5.4	Potenzialentwicklung	151
5.4.1	Optimierungsstrategie	152
5.4.2	Systemgröße	152
5.4.3	Abschätzung der notwendigen Anzahl an Werten für λ	154
5.4.4	Elektrostatische Wechselwirkung	154
5.4.5	Ergebnis der Simplex–Optimierung	155
5.4.6	Anwendung der neuen Wechselwirkungspotenziale	155
5.4.7	Weitere Optimierung der Wechselwirkungspotenziale	156
5.5	Untersuchung des neuen Methan–Wasser Potenzials	160
5.5.1	Test auf Größenkonsistenz des Potenzials	160
5.5.2	Test der Anwendbarkeit des Potenzials auf andere Wassermo- delle	162

5.5.3	Einfluss von Dichte und Exzess chemischen Potenzial auf die Henry-Konstante	163
5.6	Zusammenfassung	166
6	Solvatation von Methan in Wasser	169
6.1	Einleitung	169
6.2	Variation der Simulationsparameter	169
6.2.1	Exzess chemisches Potenzial des Methans	170
6.2.2	Diskussion der Ergebnisse	173
6.2.3	Henry-Konstante	177
6.2.4	Radiale Verteilungsfunktionen von Methan in Wasser	177
6.2.5	Diskussion der Ergebnisse	187
6.2.6	Koordinationszahl	188
6.2.7	Diskussion der Ergebnisse	190
6.3	Temperaturabhängigkeit	192
6.3.1	Exzess chemisches Potenzial	192
6.3.2	Henry-Konstante	210
6.4	Zerlegung des Exzess chemischen Potentials	217
6.5	Druckabhängigkeit	220
6.5.1	Exzess chemisches Potenzial	220
6.5.2	Henry-Konstante	220
6.6	Quantenchemisch bestimmte Methan-Wasser Lennard-Jones Potentiale	220
6.7	Zusammenfassung	226
6.7.1	Simulationen bei 300 K und 100 kPa	226
6.7.2	Temperaturabhängigkeit	229
6.7.3	Druckabhängigkeit	230
6.7.4	Quantenchemisch bestimmte Methan-Wasser Lennard-Jones Potentiale	230
7	Experimenteller Teil	231
7.1	Verwendete Computer	231
7.2	Simulation der reinen Phasen	231
7.2.1	Wasser	231
7.2.2	Methan	233
7.3	Parameteroptimierung	235
7.3.1	Test Anzahl Lambda	235
7.3.2	Test des Einflusses der Systemgröße	237

7.4	Simplex Algorithmus	240
7.4.1	Ablauf	240
7.4.2	Gleichgewichtseinstellung	241
7.4.3	TI	242
7.5	Simulation von Methan in Wasser	244
7.5.1	Simulation der Ausgangskonfiguration	244
7.5.2	TI	246
7.6	Auswertung	248
7.6.1	Dichte	248
7.6.2	Mittlere Potenzielle Energie	248
7.6.3	Radiale Verteilungsfunktion	248
7.6.4	Koordinationszahl	248
7.6.5	Exzess chemisches Potenzial	249
7.6.6	Henry-Konstante	249
7.6.7	Spline	249
7.6.8	Polynom	250
8	Zusammenfassung	251
9	Summary	263
A	rdfs	272
B	Tabellen	274
C	Software	299
D	Abkürzungen	300

Kapitel 1

Einleitung

Die Löslichkeit eines hydrophoben Gases in Wasser als Funktion der Temperatur zeigt im Experiment ein Maximum in der Nähe von 298 K [1–3]. Um dieses Verhalten zu erklären, haben FRANK und EVANS 1945 das Eisberg Modell [4] vorgeschlagen. Es erklärt die große Änderung der Entropie und die kleine Änderung der Enthalpie bei der Solvatation durch den Verlust eines Teils der Mobilität der Wassermoleküle, sobald diese sich in der unmittelbaren Umgebung eines Moleküls des gelösten unpolaren Gases befinden. Die Untersuchung der hydrophoben Solvatation ist aber bis zum heutigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen.

Für den Grenzfall der unendlichen Verdünnung kann die Löslichkeit eines Gases mit dem Henry–Gesetz beschrieben werden. Die große industrielle Bedeutung dieses Gesetzes zeigt sich deutlich an dem von der Industrie finanzierten jährlichen Wettbewerb *Industrial Fluid Properties Simulation Challenge* (IFPSC)¹. Eine der bisher zu lösenden Aufgaben war die Bestimmung der Henry–Konstanten von N₂, CO₂, CH₄ und O₂ in Ethanol bei 323 K und 373 K aus Simulationen.

Als sehr erfolgreich hat sich in den bisherigen Wettbewerben das von KLAMT entwickelte Verfahren COSMO–RS [5–9] erwiesen. Bei COSMO–RS werden die Wechselwirkungen in der Flüssigkeit als lokale Wechselwirkungen zwischen Moleküloberflächen behandelt. Jedes Molekül wird dabei auf ein Histogramm der Ladungsverteilung (σ -Profil) auf seiner Moleküloberfläche reduziert. Aus diesen Histogrammen können mit der statistischen Thermodynamik auf einem aktuellen Standard-PC innerhalb von Millisekunden thermodynamische Größen berechnet werden.

Die Simulation von Flüssigkeiten mit dem Computer ist ein junger Zweig der Naturwissenschaften, bei dem sich im wesentlichen zwei Verfahren (Molekulardynamik [10, 11], Monte Carlo [10]) durchgesetzt haben. Beide beruhen auf den Prinzipien

¹<http://www.cstl.nist.gov/FluidSimulationChallenge/>

der statistischen Thermodynamik [10, 12]. Bei diesen Verfahren wird eine bestimmte Zahl von Teilchen in einem Volumen verteilt und die Gesamtenergie des Systems berechnet.

Bei Monte Carlo wird ausgehend von dieser Startkonfiguration eine neue Konfiguration erzeugt, indem ein zufällig ausgewähltes Teilchen um einen zufälligen Vektor verschoben wird. Durch Wiederholung dieses Schrittes wird eine Kette von Konfigurationen konstruiert [12], aus der strukturelle und thermodynamische Eigenschaften des Systems berechnet werden können.

In der Molekulardynamik werden die klassischen Newton'schen Bewegungsgleichungen für die Teilchen im eingeschlossenen Volumen² numerisch integriert. Die sich daraus ergebende Kenntnis von Ort und Impuls der Teilchen als Funktion der Zeit entspricht einer vollständigen Beschreibung des Systems im klassischen Sinn. Dieses Verfahren ermöglicht daher die Berechnung von strukturellen, thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften des Systems.

RAHMAN und STILLINGER haben 1971 als erste mit der Molekulardynamik ein System aus flüssigem Wasser simuliert [10]. Seitdem wurden mit dieser Methode zahlreiche Systeme untersucht, die ausschließlich [13–28] oder teilweise [29–51] aus flüssigem Wasser bestehen. Bei den nur zum Teil aus flüssigem Wasser bestehenden Systemen werden unter anderem Phasengleichgewichte [29–33], Lösungen von anorganischen [34–39] oder organischen Stoffen [39–43, 52–57], Grenzflächen [44–46] und Proteine in Lösung [47–49] untersucht.

Viele der über 120 in der Literatur beschriebenen Wassermodelle sind für eine spezielle Problemstellung entwickelt worden, oder für ihre Anwendung sind nicht allgemein zugängliche Programme notwendig. Sie können daher nicht universell eingesetzt werden.

In der Fachliteratur ist tendenziell zu beobachten, dass die Entwickler eines Wassermodells die Vorteile ihres eigenen besonders hervorheben. Im Laufe der Zeit hat sich aber eine kleine Anzahl Wassermodelle (SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P) etablieren können, die häufig verwendet werden und in der Literatur allgemein akzeptiert sind. Für die Simulation von aus reinem Wasser bestehenden Systemen werden die Modelle TIP3P und TIP4P als besonders gut geeignet eingestuft [15, 25]. Bei der Simulation von organischen Substanzen in wässriger Lösung sind zur Zeit die Modelle SPC und SPC/E sehr beliebt [15].

Für Simulationen von der organischen Chemie zugehörigen Molekülen existieren ebenfalls eine Vielzahl von klassischen Kraftfeldern, in die zum Teil unterschiedli-

²gilt auch für nicht eingeschlossene Volumen, wird aber in dieser Arbeit so verwendet

che Potenzialformen für die Berechnung der Wechselwirkungen implementiert sind (siehe z. B. [58–60] und Referenzen darin). Bei den meisten dieser Kraftfelder werden mehrere Atome zu einem einzigen Wechselwirkungszentrum zusammengefasst, um die Simulationen zu beschleunigen (*United Atom* Kraftfelder). Mittlerweile ist die Rechenleistung der Computer jedoch so angestiegen, dass jedes Atom durch ein eigenes Wechselwirkungszentrum beschrieben werden könnte (*All Atom* Kraftfelder).

Die Wechselwirkungsparameter der gerichteten Wechselwirkungen sind in der Regel explizit in den Kraftfeldern enthalten. Bei den ungerichteten ist das nur selten der Fall. Während die Berechnung der ungerichteten elektrostatischen Wechselwirkungen häufig mit einem Monopol-Modell erfolgt, werden für die ungerichteten van der Waals Wechselwirkungen häufig Lennard–Jones Potenziale verwendet. Wegen der großen Zahl der möglichen van der Waals Wechselwirkungen ist es bisher technisch nicht umsetzbar, für jeden Fall spezielle Wechselwirkungsparameter zu definieren. Um dieses Problem zu lösen, werden häufig Tabellen dieser ungerichteten Wechselwirkungen zwischen identischen Wechselwirkungszentren aufgestellt, um daraus durch Anwendung von mathematischen Formeln (Mischungs- oder Kombinationsregeln) die ungerichteten Lennard–Jones Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Wechselwirkungszentren abzuleiten. Von der großen Zahl der in der Literatur vorgeschlagenen Kombinationsregeln [61–77] hat sich die Lorentz–Berthelot Kombinationsregel [78] als Standard weitestgehend durchgesetzt.

Neben der Möglichkeit Molekulardynamik und Monte Carlo während einer Simulation gemeinsam zu verwenden [79], können diese auf der klassischen Mechanik basierenden Methoden mit Verfahren aus der Quantenmechanik kombiniert werden. Bei dem Car–Parrinello Ansatz [80] werden die Bewegungen der Elektronen mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet, während die Bewegung der Atomkerne mit der klassischen Mechanik behandelt wird. Vor allem bei der Untersuchung von Proteinen und anderen Molekülen vergleichbarer Größe wird die Kombination QM/MM [36, 81] bevorzugt. Dabei wird das reaktive Zentrum des Moleküls quantenmechanisch und der Rest mit klassischer Mechanik berechnet.

Die immer weiter steigende Rechenleistung der Computer ermöglicht mittlerweile sogar die Entwicklung von Methoden, bei denen die Trajektorie des Systems vollständig quantenchemisch berechnet wird [82, 83].

Kapitel 2

Zielsetzung

Einige der thermodynamischen, strukturellen und dynamischen Phänomene, die für das Verständnis der hydrophoben Solvatation eines unpolaren Gases in Wasser eine Rolle spielen, sind experimentell bisher nicht oder nur sehr schwer zugänglich. Die zur Verfügung stehende Rechenleistung verbietet eine auch nur zum Teil quantenchemische Behandlung der Problemstellung. Möglich ist aber die in der Literatur etablierte Untersuchungsmethode der Simulation mit klassischen Kraftfeldern.

Für diese Arbeit wird die Molekulardynamik gewählt, um mit den in dieser Arbeit erarbeiteten Simulationsbedingungen zu einem späteren Zeitpunkt die dynamischen Eigenschaften der hydrophoben Solvatation untersuchen zu können.

Am Beispiel des Modellsystems von Methan in Wasser für die hydrophobe Solvatation werden ausgewählte thermodynamische und strukturelle Eigenschaften mit molekulardynamischen Simulationen berechnet, ausgewertet und mit aus Simulationen und Experimenten in der Literatur bereits bekannten Daten verglichen. Um der besonderen technischen Relevanz der Henry-Konstanten Rechnung zu tragen, konzentriert sich diese Arbeit vor allem auf die Berechnung dieser Größe. Die weiteren untersuchten thermodynamischen Größen von Methan in Wasser sind das Exzess chemische Potenzial, die Exzessenthalpie und die Exzessentropie. Als strukturelle Eigenschaften werden die radialen Verteilungsfunktionen und die Anzahl der Wassermoleküle um das Methan in der ersten Solvatationssphäre untersucht.

Ein zentraler Punkt der Simulationen ist die Auswahl geeigneter Kraftfelder für die Modellierung von Wasser und Methan. Im ersten Schritt werden Simulationen von nur aus Wasser oder Methan bestehenden Systemen mit den in der Literatur am häufigsten eingesetzten Wasser- und Methanmodellen durchgeführt. Die aus diesen Simulationen erhaltenen Werte für Dichte, mittlere potenzielle Energie eines Moleküls und den radialen Verteilungsfunktionen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und einigen weiteren Simulationsparametern werden mit Literatursimulationen

und experimentellen Daten verglichen. Aus diesen Daten werden für Simulationen von Methan in Wasser die am besten geeigneten Modelle ausgewählt. Das Kriterium für die Auswahl ist die möglichst gute Übereinstimmung der aus den eigenen Simulationen erhaltenen Daten mit dem Experiment.

Bei den in der Praxis eingesetzten Kraftfeldern werden die ungerichteten Lennard-Jones Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Wechselwirkungszentren meistens mit Mischungsregeln berechnet. Daher ist es bei diesen Kraftfeldern nicht möglich, den alleinigen Einfluss einer Variation des Wasser- oder des Methanmodells auf die Simulationsergebnisse zu ermitteln. Aus diesem Grund wird ein von dem verwendeten Wasser- und Methanmodell unabhängiges Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial entwickelt, und die mit diesem Potenzial erhaltenen Simulationsergebnisse mit denen aus der Anwendung verschiedener Mischungsregeln verglichen. Dieser Vergleich ermöglicht es Hinweise zu erhalten, ob die Verwendung von Mischungsregeln für jede Problemstellung geeignet ist.

Kapitel 3

Theorie

Die in diesem Kapitel beschriebenen theoretischen Grundlagen basieren im wesentlichen auf den Inhalten ausgewählter Literatur zu dem Themenbereich der Computerchemie [10–12, 58–60, 84–88]. Anderen Quellen entnommene Sachverhalte sind stets mit einem Verweis auf die entsprechende Literaturstelle versehen.

3.1 Hydrophobe Solvation

Kleine apolare Moleküle bewirken bei der Solvation kleine Änderungen der Enthalpie und große Änderungen der Entropie [30, 89–93]. Um dieses Verhalten zu erklären, haben FRANK und EVANS das *Eisberg* Modell [4] vorgeschlagen. Die Autoren wollen mit dem Namen verdeutlichen, dass die apolare gelöste Substanz eine Versteifung des Lösungsmittels in ihrer Umgebung bewirkt und **nicht**, dass ein Zustand im Lösungsmittel vorliegt, der dem Eis ähnelt [94].

In der jüngeren Zeit wird dieser Eisberg mit einer die gelöste Substanz umgebenden ersten Lösungsmittelhülle in Verbindung gebracht [30]. Die Abnahme der Entropie wird dabei durch die Zunahme der Ordnung bei der Bildung einer käfigähnlichen Solvationshülle im Lösungsmittel verursacht [92]. Diese Ausbildung eines Lösungsmittelkäfigs um eine hydrophobe gelöste Substanz wird bei zahlreichen Simulationen beobachtet [1]. Der Umstand, dass die Solvationsenthalpie nahezu null ist, kann mit diesem Modell nicht so leicht erklärt werden [2].

Die Bildung eines geeigneten Käfigs im Lösungsmittel scheint Energie zu benötigen [3, 95]. Der hydrophobe Charakter der gelösten Substanz legt die Vermutung nahe, dass die anziehende Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel [96] diesen Energieaufwand nicht ausgleichen kann. Eigentlich ist daher zu erwarten, dass sie Lösungsenthalpie groß und positiv ist.

Die erste Solvatationshülle des Solvens um das Solvat entspricht im zeitlichen Mittel einem aus 12 regelmäßigen Fünfecken zusammengesetzten Käfig (5^{12}). Er besteht aus zwanzig Wassermolekülen, die durch dreißig Wasserstoffbrückenbindungen (drei pro Wassermolekül) miteinander verbunden sind. Zehn weitere Wasserstoffbrückenbindungen sind in die umgebende Flüssigkeit gerichtet [97]. Die mittlere Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen verändert sich während der Bildung des Käfigs nur wenig. Der Verlust von translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden bei der Bildung des Käfigs kann die in der Literatur beschriebene Zunahme der Bindungsstärke bei den Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Käfigs erklären [98].

Der Graph für die Löslichkeit eines hydrophoben Gases in Wasser als Funktion der Temperatur durchläuft ein Minimum, das gewöhnlich in der Nähe der Raumtemperatur liegt [1–3]. Eine Erklärung für die Existenz dieses Minimums gelingt mit einem informationstheoretischen Ansatz der Entropie [99–101], für den mikroskopische Daten des Lösungsmittels oder der gelösten Substanz nicht erforderlich sind. Mikroskopische Informationen über den Vorgang der Solvation erhält man gewöhnlich durch *Monte Carlo* oder molekulardynamische Simulationen [102].

3.2 Klassische Kraftfelder

Ein klassisches Kraftfeld besteht aus zwei Komponenten: Einem Satz von Gleichungen, um daraus die potenziellen Energien zwischen den Wechselwirkungszentren zu berechnen und einem Satz von Parametern für diese Gleichungen. Viele Kraftfelder basieren auf einer Reihe von mehr oder weniger willkürlichen Annahmen. Im wesentlichen wird vorausgesetzt, dass:

- Moleküle aus Atomen aufgebaut sind.
- Bindungen zwischen Atomen nicht brechen oder neu gebildet werden.
- die Moleküle immer im elektronischen Grundzustand sind.
- die Moleküle nicht polarisierbar sind.
- zwischen den nicht über gerichtete Bindungen wechselwirkenden Atomen ungerichtete van der Waals Kräfte wirken.
- sich alle auf die Atome wirkenden Kräfte mit der klassischen Mechanik beschreiben lassen.
- der Beitrag der Mehr-Zentren-Wechselwirkungen durch Verwendung effektiver Zwei-Zentren Potenziale implizit berücksichtigt wird [28, 103–107].

Das einfachste Kraftfeld, bei dem die üblichen chemischen Vorstellungen über die Natur der Kräfte am besten wiedergegeben werden, ist das in internen Koordinaten (Bindungsabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel) formulierte Valenz-Kraftfeld. Um eine dem Experiment möglichst genau entsprechende Geometrie zu erhalten, werden die intramolekularen Wechselwirkungen meistens durch mehrere unterschiedliche Funktionen beschrieben. Ungerichtete inter- und intramolekulare Wechselwirkungen machen zusätzliche Funktionen zur Beschreibung der van der Waals Wechselwirkungen erforderlich. Diese können die intramolekularen Wechselwirkungen aber nur selten gut beschreiben. Daher werden häufig zusätzlich elektrostatische Funktionen in die Kraftfelder implementiert.

Die Eigenschaften eines Atoms sind in hohem Maß von seiner unmittelbaren chemischen Umgebung abhängig. In Valenz-Kraftfeldern gibt es daher häufig für ein Atom mehr als einen Repräsentanten. Sehr viele Kraftfelder enthalten zum Beispiel mindestens drei verschiedene Arten von Kohlenstoffatomen, die im Rahmen des Valenz-Kraftfeldes verschiedene Verbindungstypen darstellen. Diese unüberschaubare Menge von Energietermen wird bei der Entwicklung eines Kraftfeldes in der Regel im wesentlichen durch zwei Prinzipien so weit wie möglich reduziert. Unter dem Stichwort Konformalität wird angestrebt, dass eine mathematische Gleichung für jede der zu beschreibenden Wechselwirkungsarten (Bindungslänge, van der Waals, elektrostatisch, usw.) ausreicht. Die Zahl der notwendigen Wechselwirkungsparameter wird zumindest für die ungerichteten van der Waals Wechselwirkungen häufig drastisch reduziert, indem diese Wechselwirkungen durch mathematische Gleichungen (sogenannte Mischungs- oder Kombinationsregeln) berechnet werden.

In einem Kraftfeld sind die einzelnen Energiebeiträge und deren Summe im Prinzip ohne physikalische Bedeutung. Ihre absolute Größe stimmt mit den absoluten Beträgen einer realen Energiehyperfläche in der Regel nicht überein. Es wird lediglich angestrebt, dass die Summe der Energien die Krümmung der realen Hyperfläche sowie die Topographie der Minima und Übergangszustände modelliert.

Kraftfelder werden in den meisten Fällen entwickelt, um eine experimentell bestimmte Eigenschaft erfolgreich zu reproduzieren. Dabei kann es sich um kinetische Größen (z. B. Diffusionskoeffizienten), thermodynamische Größen (z. B. Dichten) oder auch strukturelle Eigenschaften (z. B. radiale Verteilungsfunktionen) handeln [60]. Die Überprüfung, ob die Simulationen das Experiment erfolgreich reproduzieren, ist der wichtigste Test für die Qualität des verwendeten Kraftfeldes [108]. Nach bestandem Test kann es eingesetzt werden, um die gleichen Größen bei anderen Bedingungen zu bestimmen oder auch für die Bestimmung gänzlich anderer Eigenschaften bei den gleichen Bedingungen. Auch die Bestimmung gänzlich anderer

Eigenschaften bei von dem Test stark abweichenden Bedingungen ist natürlich möglich. Je weiter die Bedingungen und untersuchten Eigenschaften von denen für die Parametrisierung verwendeten abweichen, desto skeptischer sollten die Ergebnisse interpretiert werden [109].

Bei der Simulation großer Moleküle (mehr als 200 Atome) werden meistens nicht alle Atome einzeln simuliert (*All Atom*-Ansatz), sondern kleine Gruppen von Atomen als ein einziges Wechselwirkungszentrum behandelt (*United Atom*-Ansatz). Für eine Auswahl existierender Kraftfelder siehe z. B. [58–60] und Referenzen darin. Das Hauptproblem der meisten Kraftfelder ist die Verwendung von im Zentrum der Atome lokalisierten, nicht-polarisierbaren Ladungen [110], weil sie nicht der physikalischen Realität entsprechen.

3.2.1 Parametrisierung von Kraftfeldern

Potenzialfunktionen und Wechselwirkungsparameter eines Kraftfeldes müssen sorgfältig ausgewählt und aufeinander abgestimmt werden. Schon kleine Änderungen der Wechselwirkungsparameter können große Veränderungen der Struktur und der thermodynamischen Größen des simulierten Systems bewirken [109].

Gibt es in dem Kraftfeld energetisch wichtige Strukturen, die klassisch nicht beschrieben werden können (wie z. B. Wasserstoffbrücken), ist die Parametrisierung grundsätzlich problematisch. Sie wird sehr häufig empirisch durchgeführt [111]. In der Literatur gibt aber auch zahlreiche Fälle, in denen die Entwicklung geeigneter Parameter mit *ab initio* Rechnungen [103, 109, 112–117] oder einer Kombination beider Ansätze [27] beschrieben wird. Bei den *ab initio* Rechnungen ist die Bestimmung der Mehr-Zentren-Wechselwirkungen stets ein großes Problem [113, 115].

Die empirische Parametrisierung ist aber ebenfalls problematisch. Verändert sich durch neuere Erkenntnisse der für die empirische Parametrisierung ausgewählte experimentelle Vergleichswert, müsste das Kraftfeld eigentlich an diese neuen Ergebnisse angepasst werden. Ein Beispiel dafür sind die radialen Verteilungsfunktionen (rdf's) des Wassers. Erst kürzlich haben sich die aus Neutronenbeugungs- und Röntgenstrahlenexperimenten bestimmten Formen dieser Funktionen durch eine neue Interpretation der experimentellen Daten [118] deutlich verändert. Die rdf's wurden und werden als wichtiger experimenteller Vergleichswert sehr häufig für die Entwicklung und Überprüfung der Qualität eines Wassermodells herangezogen. Die Parameter der bis zu diesem Zeitpunkt entwickelten Wassermodele sind daher alle so gewählt worden, dass sie die nach dem heutigen Stand der Erkenntnis falschen radialen Verteilungsfunktionen möglichst gut reproduzieren. Allen Problemen zum Trotz wurden die besten bisher entwickelten Kraftfelder aber empirisch parametri-

siert [109].

Während die Parameter der gerichteten Wechselwirkungen (z. B. Bindungslängen und Bindungswinkel) zwischen den jeweiligen Wechselwirkungszentren individuell parametrisiert werden können, ist dieses Vorgehen bei den ungerichteten van der Waals Wechselwirkungsparametern nach dem aktuellen Stand der Technik nicht möglich. Die Anzahl der Wechselwirkungsparameter aus allen möglichen Kombinationen der verschiedenen Wechselwirkungszentren ist dafür viel zu groß. Um ein Kraftfeld für das *Molecular Modelling* verwenden zu können, müssen aber alle möglichen ungerichteten Wechselwirkungen definiert sein. Das häufigste Verfahren für deren Definition ist ihre Berechnung mit als Mischungsregeln oder Kombinationsregeln bezeichneten mathematischen Formalismen aus den bereits bekannten Wechselwirkungsparametern. Für die gute Parametrisierung der van der Waals Wechselwirkungen eines Kraftfeldes sind die Mischungsregeln daher sehr wichtig.

Viele der existierenden Kraftfelder werden ständig weiterentwickelt. Manchmal wird der Name des Kraftfeldes während dieser Entwicklungsprozesse nicht entsprechend angepasst. Die Parameter und Potenzialformen eines Kraftfeldes können sich dann über die Jahre verändern, ohne dass es in der Literatur allgemein bekannt wird. Eine erfolgreiche Reproduktion der Literaturergebnisse wird dadurch unter Umständen sehr erschwert. Bei einigen Kraftfeldern wird dieses Problem durch das hinzufügen einer Jahreszahl oder einer Versionsnummer zu ihrer Bezeichnung gelöst [58].

3.2.2 Intra- und Intermolekulare Wechselwirkungen

Die in dieser Arbeit eingesetzten Modelle für die Simulation von Wasser und Methan beinhalten keine intramolekularen Wechselwirkungen. Für ihre Diskussion sei daher auf die entsprechende Literatur verwiesen [12, 58–60, 86, 87].

Die van der Waals Wechselwirkungen in den hier besprochenen Modellen beinhalten ausschließlich kugelsymmetrische Zwei-Zentren Wechselwirkungen. In den Lennard-Jones Potenzialen sind eine ganze Reihe von theoretisch schwer fassbaren Wechselwirkungen empirisch zusammengefasst. Diese Kräfte sind die Wechselwirkungen permanenter, induzierter oder auch kurzlebiger Multipole. Das Lennard-Jones Potenzial ist bei kleinen Abständen (r) stark abstoßend. Außerhalb dieser steilen Potenzialwand ist es leicht anziehend und nähert sich bei größer werdenden Abständen asymptotisch an Null an. KAMINSKI und JORGENSEN sind davon überzeugt, dass diese Wechselwirkungen einen großen Einfluss auf die aus Simulationen erhaltenen Dichten ausüben [119].

Die permanenten Dipolmomente der Wassermoleküle in den hier besprochenen

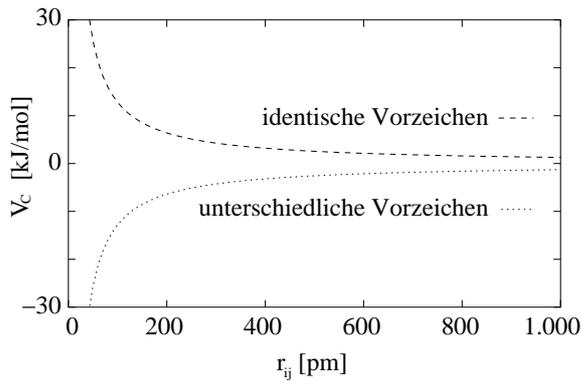


Abbildung 3.1: Coulomb Wechselwirkung zwischen zwei Punktladungen ($|q| = 0,8476$). Der Betrag von q entspricht dem Wert der Punktladung des SPC/E Sauerstoffatoms.

Wassermodellen erfordern ein zusätzliches Potenzial, um die Konfiguration der Wassermoleküle in der Lösung besser beschreiben zu können. Zu diesem Zweck werden die durch permanente Dipole induzierten Partialladungen der Moleküle als Punktladungen beschrieben und die intermolekulare Wechselwirkung mit Coulomb Potenzialen berechnet.

3.2.2.1 Coulomb Potenzial

Elektrostatische Wechselwirkungen sind extrem weitreichende Kräfte, deren Wirkung nur mit $1/r^2$ abnimmt. Die Gleichung für das Coulomb Potenzial mit den Punktladungen (q_i, q_j) , ihrem Abstand (r_{ij}) und den Dielektrizitätskonstanten des Vakuums (ϵ_0) und des Mediums (ϵ_r) kann in der Form

$$V_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} \quad (3.1)$$

geschrieben werden. Die in dieser Arbeit simulierten Systeme sind immer elektrostatisch neutral. Es können keine durch $r_{ij} = 0$ verursachten Singularitäten auftreten. Bei molekulardynamischen Simulationen ist es üblich, $\epsilon_r = 1$ zu definieren. Abweichend davon wird bei der Simulation von Flüssigkeiten mit einem *Reaction Field* oder einem *Generalized Reaction Field* in den meisten Fällen der den Simulationsbedingungen entsprechende experimentelle Wert verwendet. Die Abbildung 3.1 zeigt die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie zweier Punktladungen von ihrem Abstand r_{ij} zu einander für die Fälle identischer und unterschiedlicher Vorzeichen.

3.2.2.2 Lennard–Jones Potenzial

Das 1924 von Lennard–Jones vorgeschlagene Potenzial (siehe Abbildung 3.2) ist nicht die beste Wahl für eine möglichst genaue Beschreibung der ungerichteten Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen, weil

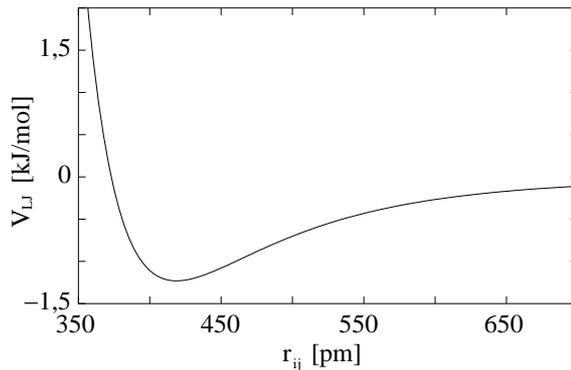


Abbildung 3.2: Lennard–Jones Wechselwirkung.

nur der Anziehungsterm physikalisch gerechtfertigt ist [120, 121]. Es ist aber ein häufig eingesetzter Kompromiss zwischen den Anforderungen einer möglichst guten Beschreibung der Wechselwirkungen und einer möglichst schnellen Berechnung. Es wird daher vor allem in Kraftfeldern verwendet, deren Zweck die Berechnung der Wechselwirkungen von großen Molekülen ist.

In Flüssigkeiten wird die zwischenmolekulare Anziehung zwischen zwei neutralen Molekülen durch die van der Waalssche Bindung und Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen. Die durch Dipol–Dipol Wechselwirkungen hervorgerufenen van der Waals Bindungen und die Wasserstoffbrückenbindungen zeigen alle eine aus der Dispersionswechselwirkung theoretisch abgeleitete $1/r^6$ –Abhängigkeit und können daher gemeinsam beschrieben werden. Um einen vollständigen Ausdruck für die zwischenmolekulare Energie zu haben, muss zusätzlich ein Term für die Abstoßung eingeführt werden [120]. Für diese abstoßenden Wechselwirkungen wäre aus physikalischer Sicht ein exponentieller Term gut geeignet. Um eine schnelle Berechnung zu ermöglichen, wird für die abstoßende Wechselwirkung aber häufig der Term $1/r^{12}$ gewählt [122].

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen zwischen dem Methanmolekül und den Wassermolekülen bei sämtlichen Simulationen ausschließlich über ein (6–12) Lennard–Jones Potenzial (V_{LJ}) beschrieben. Es ist daher in diesem Fall von zentraler Bedeutung. Eine Möglichkeit für dessen mathematische Formulierung in Abhängigkeit von dem Abstand (r_{ij}) der beiden Partikel (i) und (j) voneinander lautet:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.2)$$

Der Parameter σ_{ij} bestimmt die Lage des Minimums der Potenzialkurve entlang des Abstandes r_{ij} und kann physikalisch als Wirkungsquerschnitt der Partikel (i, j) interpretiert werden ($\sigma_{ij} \sqrt[6]{2} = 1,12246 \cdot \sigma_{ij}$). Der Parameter ϵ bestimmt die Tiefe

der Potenzialmulde und ist daher physikalisch als Bindungsenergie interpretierbar. Beide Parameter werden empirisch bestimmt.

3.2.3 Mischungsregeln

Die Anzahl der möglichen ungerichteten Wechselwirkungen ist bei vielen Kraftfeldern zu groß, um für jede Möglichkeit spezielle Wechselwirkungsparameter zu bestimmen. Um dieses Problem zu umgehen, werden häufig mathematische Gleichungen verwendet, um die gesuchten Parameter zu berechnen. Obwohl diese Gleichungen in der Literatur häufig nur beiläufig erwähnt werden [10, 12, 60], muss ihre Eignung für die jeweilige Problemstellung stets kritisch überprüft werden [123].

Von diesen als Mischungs- oder auch Kombinationsregeln genannten Gleichungen wurden in der Literatur zahlreiche vorgeschlagen [61–77]. Sie sind in den meisten Fällen rein empirisch ermittelt und basieren nur sehr selten auf einer physikalischen Interpretation. Ihre Eignung hängt maßgeblich von der verwendeten Potenzialform und dem ausgewählten Referenzsystem ab [61–74, 123–126]. Die aus theoretischen Ansätzen abgeleiteten Mischungsregeln haben sich bisher in der Praxis als ungeeignet erwiesen [61, 63].

Die meisten Kraftfelder mit Lennard–Jones Potenzial für die Beschreibung der ungerichteten Wechselwirkungen verwenden die Lorentz–Berthelot Regel (Gleichung 3.4) [78], um die Potenzialparameter für die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Zentren zu berechnen. Bei Verwendung eines Lennard–Jones Potentials der Form

$$V_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.3)$$

mit den Wechselwirkungszentren i und j gilt dann

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.4)$$

für die Wechselwirkungsparameter zwischen den beiden Zentren $(\sigma_{ij}, \epsilon_{ij})$ [10]. Auf diese Weise erhaltene Potenzialparameter weichen zum Teil erheblich von denen mit *ab initio* Verfahren berechneten [123] oder experimentell bestimmten [61–63, 127] Werten ab.

Neben der in der Literatur stark bevorzugten Lorentz–Berthelot Regel werden vereinzelt auch andere Mischungsregeln propagiert [61, 84, 127]. Ein Beispiel dafür ist die in GROMACS implementierte Variante [84] der Form

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.5)$$

HALGREN bevorzugt für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Edelgasen eine weitere Mischungsregel (Gleichung 3.6) [61]. Sie besteht aus der Kombination eines kubischen Terms für σ

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i^3 + \sigma_j^3}{\sigma_i^2 + \sigma_j^2} \quad \epsilon_{ij} = \frac{4 \epsilon_i \epsilon_j}{(\sqrt{\epsilon_i} + \sqrt{\epsilon_j})^2} \quad (3.6)$$

und einer neuen Variante (HHG), der von FENDER–HALSEY vorgeschlagenen *harmonic mean-rule* (Gleichung 3.7) [128].

$$\epsilon_{ij} = \frac{2\epsilon_i\epsilon_j}{\epsilon_i + \epsilon_j} \quad (3.7)$$

Eine etwas ungewöhnlichere Mischungsregel wurde von EWIG *et al.* für die Entwicklung seines Kraftfeldes bevorzugt [127]. Bei dieser, von WALDMAN und HAGLER vorgeschlagenen Mischungsregel [129], wird für die Berechnung von ϵ_{ij} auch σ_i und σ_j mit herangezogen.

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\sigma_i^6 + \sigma_j^6}{2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad \epsilon_{ij} = 2 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \left(\frac{\sigma_i^3 \sigma_j^3}{\sigma_i^6 + \sigma_j^6} \right) \quad (3.8)$$

3.3 Wassermodele

Für kein anderes Molekül wurden so viele verschiedene Modelle entwickelt wie für die Simulation der Eigenschaften des Wassers. Es sind in der Literatur bereits über 120 verschiedene Modelle beschrieben und es werden ständig mehr. Für viele Aufgabenbereiche, wie zum Beispiel Spektroskopie, Phasengleichgewichte, Cluster oder Festkörper sind spezielle Modelle entwickelt worden. Die in den Tabellen 3.1, 3.3, 3.3, 3.3 und 3.3 zusammengestellten Wassermodele stellen lediglich eine Auswahl dar. Die meisten Wasserpotenziale verwenden effektive Paarwechselwirkungspotenziale, deren Parametern so gewählt sind, dass sie neben den Zwei-Zentren Wechselwirkungen ebenfalls die Mehr-Zentren Wechselwirkungen enthalten.

Der Grund für die große Anzahl der Potenziale ist das außergewöhnliche Verhalten dieser Flüssigkeit [254, 255]. Bisher existiert kein klassisches Potenzial, dass in Simulationen alle experimentell bestimmten Eigenschaften des Wassers erfolgreich reproduziert. Selbst die prinzipielle Möglichkeit, dieses Potenzial jemals entwickeln zu können, wird angezweifelt [255].

Ursprünglich wurden die Wassermodele entwickelt, um mehr Informationen über strukturelle Eigenschaften des Wassers zu erhalten. Voraussetzung für den Erfolg

empirische Potenziale	Flex. ⁽¹⁾	pol. ⁽²⁾	dissoz. ⁽³⁾	N ⁽⁴⁾	Literatur ⁽⁵⁾
6P-NV [130, 131]	N	N	N	6	[130, 131]
AMOEBa [132]	Y	Y	N	3	[131, 132]
AMOEBa-v [131]	Y	Y	N	3	[131]
BEN-NAIM und STILLINGER [133]	N	N	N	5	[28, 134]
BF [135]	N	N	N	4	[106, 134]
BUZANO <i>et al.</i> [136]	N	N	N	3	
CARRAVETTA und CLEMENTI [137]	N	N	N	4	[137]
Central-force model [138]	Y	N	Y	3	[17]
CF [139]	Y	N	Y	3	[140]
CI [113, 141]	N	N	N	4	[113, 134, 142-144]
CHEPLAK <i>et al.</i> [145]	N	Y	N	4	[145]
COS/B1 [146]	N	Y	N	4	[146]
COS/B2 [146]	N	Y	N	4	[146]
COS/G [146]	N	Y	N	4	[146]
DANG und CHANG [147]	N	Y	N	4	[147-149]
EPEN [150-152]	N	N	N	7	
EPEN/2 [144, 152, 153]	N	N	N	7	[144, 153]
ERRINGTON und PANAGIOTOPoulos [121]	N	N	N	3	[121]
F3C [134]	Y	N	N	3	[134]
GIRARDI und FIGUEROA [154]	N	N	N	3	
GUILLOT und GUISSANI [30]	N	Y	N	3	[30]
HALLEY <i>et al.</i> [155]	Y	Y	Y	3	[155]
HB [156]	N	N	N	4	[156]
HGS-SPC [157]	N	N	N	1	
KOZAK und JORDAN [158]	N	N	N	4	[158]
KOZAK und JORDAN [158]	N	Y	N	4	[158]
LEEUW und PARKER [159]	Y	Y	N	3	[159]

Tabelle 3.1: Übersichtstabelle Teil I empirischer Wassermoleküle mit Verweisen auf Literatursimulationen. (1) Flexible Geometrie, (2) polarisierbares Atom, (3) Molekül kann dissoziieren, (4) Anzahl Wechselwirkungszentren eines Moleküls, (5) Literaturstellen von Simulationen des reinen Wassers.

Modell	flex. ⁽¹⁾	pol. ⁽²⁾	dissoz. ⁽³⁾	N ⁽⁴⁾	Literatur ⁽⁵⁾
empirische Potenziale					
MSPC/E [160]	N	N	N	3	[160, 161]
MST-FP [162]	Y	Y	N	5	[134, 162]
SPRIK und KLEIN [163]	N	Y	N	4	[134, 163]
Pol [164]	N	Y	N	4	[164]
POL [165]	N	Y	N	3	[165, 166]
POL1 [165]	N	Y	N	3	[134, 165]
POL1, revised [19]	N	Y	N	3	[37, 147, 167, 168]
POL3 [13]	N	Y	N	3	[13, 169]
PPD [170]	N	Y	N	3	[170]
PSPC [171]	N	Y	N	3	[134, 170–172]
RER(pair) [172]	N	N	N	3	[172, 173]
RER(pol) [172]	N	Y	N	3	[148, 172]
RER(T) [173]	N	N	N	3	[173]
SAPT-5s [174]	N	N	N	8	[175]
SAPT5s+3B [175]	N	N	N	8	[175]
SAPT5s+NB [175]	N	N	N	8	[175]
SCAAS [176]	Y	Y	N	3	[176]
SCD [177]	N	Y	N	3	
SP1 [178]	N	N	N	1	[178, 179]
SP2 [178]	N	N	N	1	[178]
SP3 [178]	N	N	N	1	[178]
SPC [106]	N	N	N	3	[15, 39, 49, 104, 106, 131, 146, 161, 170, 180–190]
SPC+CCL	Y	N	N	3	[191]
SPC/A [189]	N	N	N	3	[189]
SPC/E [104]	N	N	N	3	[13–16, 37, 39, 104, 121, 131, 147, 160, 161, 165, 166, 169]
					[188–190, 192–210]
SPC-FP [211]	Y	Y	N	3	[162, 211]
SPC-FQ [187]	N	Y	N	3	[187, 196, 212, 213]

Tabelle 3.2: Übersichtstabelle Teil II empirischer Wassermodelle mit Verweisen auf Literatursimulationen. (1) Flexible Geometrie, (2) polarisierbares Atom, (3) Molekül kann dissoziieren, (4) Anzahl Wechselwirkungszentren eines Moleküls, (5) Literaturstellen von Simulationen des reinen Wassers.

Modell	flex. ⁽¹⁾	pol. ⁽²⁾	dissoz. ⁽³⁾	N ⁽⁴⁾	Literatur ⁽⁵⁾
empirische Potenziale					
SPCG [214]	N	N	N	3	[198, 214]
SPC/HW [200]	N	N	N	3	[200]
SPC/L [189]	N	N	N	3	[189, 215]
SPCO [214]	N	N	N	3	[214]
SPC-pol-1 [196]	N	Y	N	3	[148, 196]
SPC-pol-2 [196]	N	Y	N	3	[196]
SPC-pol-3 [196]	N	Y	N	3	[196]
SPC/RF [15]	N	N	N	3	[15]
SPRIK und KLEIN [163]	N	Y	N	4	[134, 163]
SRWK [164]	N	N	N	4	[164]
SSD [216]	N	N	N	1	[208, 209, 216]
SSD1 [208]	N	N	N	1	[208, 209]
SSD/E [209]	N	N	N	1	[209]
SSD/RF [209]	N	N	N	1	[209]
ST [133, 217]	N	N	N	5	[133, 217]
ST2 [28, 218]	N	N	N	5	[17, 28, 106, 113, 134, 144, 162, 185, 188, 219–222]
STR/1 [146, 223]	N	Y	N	4	[146]
STR/RF [146]	N	Y	N	4	[146]
SWOPE und ANDERSEN [108]	Y	N	Y	3	[140]
SW-FLEX-AI [148]	Y	Y	N	4	[148]
SW-FLEX-ISO [148]	Y	Y	N	4	[148]
SW-RIGID-AI [148]	N	Y	N	4	[148]
SW-RIGID-ISO [148]	N	Y	N	4	[148]
SWM4-DP [224]	N	Y	N	4	[224]
TIP3P [106]	N	N	N	3	[15, 39, 106, 107, 185, 208, 209, 216, 225, 226]
TIP3P, modified [227]	N	N	N	3	
TIPSSP [228]	N	N	N	3	[229]

Tabella 3.3: Übersichtstabelle Teil III empirischer Wassermodelle mit Verweisen auf Literatursimulationen. (1) Flexible Geometrie, (2) polarisierbares Atom, (3) Molekül kann dissoziieren, (4) Anzahl Wechselwirkungszentren eines Moleküls, (5) Literaturstellen von Simulationen des reinen Wassers.

Modell	flex. ⁽¹⁾	pol. ⁽²⁾	dissoz. ⁽³⁾	N ⁽⁴⁾	Literatur ⁽⁵⁾
empirische Potenziale					
TIP4P [106]	N	N	N	4	[15, 26, 32, 39, 106, 107, 130, 161, 181, 185–188, 208–210] [216, 220, 225, 226, 230–233]
TIP4PF [149]	Y	N	N	4	[149]
TIP4P-Ew [225]	N	N	N	4	[225]
TIP4P-FQ [187]	N	Y	N	4	[27, 148, 185, 187, 212]
TIP4P-pol-1 [196]	N	Y	N	4	[118, 185, 196]
TIP4P-pol-2 [196]	N	Y	N	4	[196, 225]
TIP4P-pol-3 [196]	N	Y	N	4	[148, 196]
TIP4P/RF [15]	N	N	N	4	[15]
TIPS [142]	N	N	N	3	[229]
TIPS2 [234]	N	N	N	4	[106, 234, 235]
TIP5P [107]	N	N	N	5	[27, 39, 107, 130, 161, 175, 208, 215, 225, 236]
TIP5P(PIMC) [149]	N	N	N	5	[149]
TOUKAN und RAHMAN [237]	Y	N	N	3	[191, 237]
UB1-SPC [191, 238]	Y	N	N	3	[238]
UB1-TIPS [238]	Y	N	N	3	[238]
UB2-SPC [191, 239]	Y	N	N	3	[239]
UB2-TIP3P [191, 239]	Y	N	N	3	[239]
ZHU und WONG [240]	Y	Y	N	3	

Tabelle 3.4: Übersichtstabelle Teil IV empirischer Wassermodelle mit Verweisen auf Literatursimulationen. (1) Flexible Geometrie, (2) polarisierbares Atom, (3) Molekül kann dissoziieren, (4) Anzahl Wechselwirkungszentren eines Moleküls, (5) Literaturstellen von Simulationen des reinen Wassers.

Modell	flex. ⁽¹⁾	pol. ⁽²⁾	dissoz. ⁽³⁾	N ⁽⁴⁾	Literatur ⁽⁵⁾
<i>ab Initio</i>					
ASP [112]	N	Y	N	3	
ASP-VRT [241]	N	Y	N	3	
ASP-W2 [116]	N	Y	N	3	
ASP-W4 [116]	N	Y	N	3	
FELLERS <i>et al.</i> [241]	N	Y	N	3	
Liu <i>et al.</i> [109]	N	Y	N	3	[109]
MAS <i>et al.</i> [242]	N	Y	N	8	
MCDHO [115]	Y	Y	N	4	[27, 115, 148, 215, 243]
MCHO [244]	N	Y	N	6	[244, 245]
MCYL [143]	Y	N	N	4	[143, 162]
NCC [246]	N	Y	N	4	[247]
NCC-vib [248]	Y	Y	N	4	[118, 175, 185, 248]
NEMO [249]	N	Y	N	3	[134, 173, 204]
P/1,855 [250]	N	Y	N	4	[250]
P/2,2 [250]	N	Y	N	4	[250]
POL5/TZ [27]	N	Y	N	5	[27, 132]
POL5/QZ [27]	N	Y	N	5	[27]
Potenzial N [122]	N	N	N	4	
TAB/10 [195]	N	Y	N	5	[195]
TAB/10D [195]	N	Y	N	5	[195]
TTM [251, 252]	N	Y	N	4	[252]
TTM2-R [252]	N	Y	N	4	[132, 252]
TTM2-F [253]	Y	Y	N	4	
TTM2-F(L) [253]	Y	Y	N	4	

Tabelle 3.5: Übersichtstabelle *ab Initio* Wassermolelle mit Verweisen auf Literatursimulationen. (1) Flexible Geometrie, (2) polarisierbares Atom, (3) Molekül kann dissoziieren, (4) Anzahl Wechselwirkungszentren eines Moleküls, (5) Literaturstellen von Simulationen des reinen Wassers.

	Wechselwirkungszentren					
	≤ 2	3	4	5	≥ 6	Σ
N	8	55	42	10	8	123

Tabelle 3.6: Anzahl der Wechselwirkungszentren eines Monomers der Wassermodelle. N = Anzahl der Wassermodelle.

	Eigenschaften				
	starr ⁽¹⁾	pol. ⁽²⁾	flex. ⁽³⁾	flex+pol ⁽⁴⁾	dissoz. ⁽⁵⁾
N	48	49	26	20	4

Tabelle 3.7: Eigenschaften der Wassermodelle. N = Anzahl der Wassermodelle, (1) Starres unpolarisierbares Monomer, (2) Starres polarisierbares Monomer, (3) Flexibles unpolarisierbares Monomer, (4) Flexibles polarisierbares Monomer, (5) dissoziierbares Monomer.

dieses Ansatzes ist aber, dass ein Modell mit dem experimentell zugängliche Werte für ausgewählte Eigenschaften des Wassers gut reproduziert werden, ebenfalls verlässliche Ergebnisse für die unbekannt Struktur des Wassers liefert [25, 115, 240]. In der Literatur scheint diese Voraussetzung, von wenigen kritischen Stimmen ausgenommen [164, 240, 255, 256], stillschweigend als erfüllt angesehen zu werden.

Die Qualität der Vorhersagen eines Modells nimmt mit der Anzahl seiner Parameter im allgemeinen zu. Es gibt Wassermodelle mit bis zu 72 Parametern [241]. Diese sind aber für molekulardynamische Simulationen wegen des extremen Rechenaufwands (noch) nicht praktisch anwendbar. Von den 123 in den Tabellen 3.1, 3.3, 3.3, 3.3 und 3.3 aufgeführten Wassermodellen haben weit über 50 % drei oder vier Wechselwirkungszentren (siehe Tabelle 3.6) mit einer starren Geometrie des Wassermoleküls (siehe Tabelle 3.7). 99 dieser Wassermodelle wurden empirisch entwickelt und nur 24 auf der Basis von quantenmechanischen Verfahren. Trotz der zahlreichen bekannten Wassermodelle wird für Simulationen des Wassers in reinen oder wässrigen Phasen bis zum aktuellen Zeitpunkt in der Literatur fast ausschließlich eine kleine Auswahl starrer und nicht-polarisierbarer Wassermodelle eingesetzt. Im folgenden Abschnitt werden diese Modelle ausführlicher vorgestellt.

3.3.1 Starre nicht-polarisierbare Modelle

Viele dieser empirischen Paar-Wechselwirkungsmodelle haben ihren Ursprung in den 80'iger Jahren. Sie wurden entwickelt, um thermodynamische Größen und die Struktur des reinen Wassers erfolgreich zu reproduzieren. Bei Temperaturen von 300 K und 100 kPa Druck sind diese Modelle recht erfolgreich. Sie versagen aber zumeist bei extremeren Bedingungen [130, 168, 245].

Die wohl bekanntesten starren nicht-polarisierbaren Wassermodelle sind das von

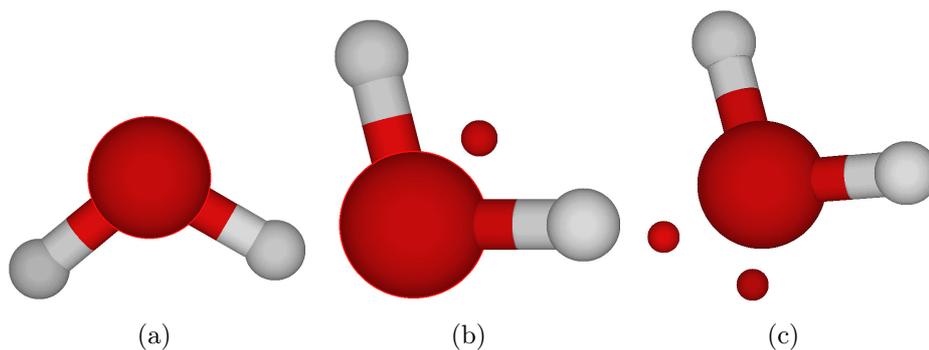


Abbildung 3.3: Starre unpolarisierbare Wassermoleküle mit a) drei Wechselwirkungszentren (SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P), b) vier Wechselwirkungszentren (TIP4P) und c) fünf Wechselwirkungszentren (TIP5P).

Bernal–Fowler [135], ST2 [28], SPC [106], SPC/E [104], MSPC/E [160], TIPS [142], TIPS2 [234], TIP3P [106], TIP4P [106] und TIP5P [107]. In der neueren Literatur werden bei Simulationen für die Untersuchung wässriger Systeme überwiegend SPC, SPC/E, TIP3P oder TIP4P eingesetzt.

Die starren Monomere der Wassermoleküle SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P und TIP5P (siehe Abbildung 3.3) lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen die Modelle SPC, SPC/E und MSPC/E und zum anderen TIP3P, TIP4P und TIP5P. Ihnen allen ist allerdings gemeinsam, dass sie frei von intramolekularen Wechselwirkungen sind und die intermolekularen Wechselwirkungen durch eine Kombination von Coulomb- und (12:6) Lennard–Jones Potenzialen (siehe Abschnitt 3.2.2) beschrieben werden.

Das Lennard–Jones Potenzial verhindert durch seine starke abstoßende Wechselwirkung bei kleinen Abständen, dass der Abstand der Monomere zu gering wird. Bei mittleren Abständen beeinflusst es durch seine bindende Wechselwirkung die, sich in erster Linie durch elektrostatische Wechselwirkungen ausbildende, Orientierung der Monomere.

Die Wechselwirkungsenergie von zwei Monomeren (a, b) wird durch Summation über alle Wechselwirkungszentren (N) berechnet.

$$V(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N(a)} \sum_{j=1}^{N(b)} \left(\frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} + 4 \epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right) \quad (3.9)$$

Notwendig sind dafür die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums (ϵ_0) und des Mediums (ϵ_r), der Abstand der Wechselwirkungszentren (r_{ij}) sowie die Punktladungen (q_i, q_j) bzw. die Lennard–Jones Parameter ($\sigma_{ij}, \epsilon_{ij}$).

3.3.1.1 SPC Wassermodell und ausgewählte Varianten

Gemeinsam ist diesen Modellen, dass sie jeweils drei Wechselwirkungszentren aufweisen. Auf dem Sauerstoffatom ist jeweils eine Lennard–Jones Wechselwirkung und eine negative Punktladung lokalisiert. Die positiven Punktladungen auf den beiden Wasserstoffatomen sind so gewählt, dass die Monomere elektrostatisch neutral sind (siehe Abbildung 3.3 und Tabelle B.2).

Das Monomer von SPC [106] ist tetraedrisch koordiniert und die Bindungslänge zwischen Wasserstoff und Sauerstoff beträgt 0,1 nm.

Bei dem neueren SPC/E [104] sind die Beträge der auf den Atomen lokalisierten Punktladungen größer als bei SPC. Die übrigen Parameter sind identisch. Ursprünglich wurde es parametrisiert, um den experimentellen Wert der Selbstdiffusionskonstante erfolgreich zu reproduzieren [257]. Die in der Literatur vertretenen Meinungen über die Qualität dieses Wassermodells unterscheiden sich zum Teil sehr deutlich. Für einige ist es das bisher beste effektive nicht–polarisierbare Wassermodell [37, 161, 172]. Es gilt für allgemeine Simulationen [161, 185, 207, 258], Simulationen des reinen Wassers [37, 148, 259–262] oder von Lösungen [258–260] als gut geeignet. Auf der anderen Seite wird in der Literatur aber auch von zahlreichen Schwächen dieses Modells berichtet. Die Struktur des Wassers ist bei der Simulation mit SPC/E im Vergleich mit dem Experiment zu schwach ausgeprägt [257] und wegen der zu großen Hydrophilie des Modells ist es nach MAAREN und VAN DER SPOEL für die Untersuchung der Solvation nur wenig geeignet [148]. Weil es aber in der Literatur überwiegend als sehr gut bezeichnet wird, kommt es trotz dieser Schwäche bei den eigenen Simulationen zur Untersuchung der Löslichkeit von Methan in Wasser neben weiteren Wassermodellen auch zum Einsatz. Weitere in der Literatur beschriebene Mängel sind die schlechte Reproduktion des Dichtemaximums [30, 31], die schlechte Koexistenzkurve zwischen Flüssigkeit und Dampf [30] und die mangelhafte Eignung für die gemeinsame Verwendung mit biomolekularen Kraftfeldern [189].

Bei MSPC/E [160] ist nur die tetraedrische Geometrie des Monomers des SPC–Modells erhalten geblieben. Die Bindungslänge ist auf 0,09839 nm reduziert, die Punktladungen sind im Vergleich zu SPC leicht erhöht, und die Parameter des Lennard–Jones Potentials verändert, um das experimentelle Phasengleichgewicht zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase besser reproduzieren zu können [105]. Nach MAAREN und VAN DER SPOEL ist MSPC/E nicht besser für die Simulation von Wasser geeignet als das ältere und besser untersuchte SPC/E [148].

3.3.1.2 TIP_xP Wassermodele

Die bei den eigenen Simulationen verwendeten Modelle TIP3P, TIP4P und TIP5P sind drei Versionen aus einer kontinuierlichen Reihe von Wassermodele (TIP_xP), die mit dem Ziel entwickelt wurden, die experimentellen Eigenschaften des flüssigen reinen Wassers erfolgreich zu reproduzieren. Das erste Modell dieser Reihe ist TIPS [142] und das bisher neueste TIP5P [107].

Bei allen Modelle dieser Reihe entspricht die Geometrie des Monomers der experimentellen Geometrie des Wassermoleküls in der Gasphase [107]. Die Bindungslänge zwischen dem Sauerstoff- und den beiden Wasserstoffatomen beträgt jeweils 0,9572 nm und der Winkel zwischen diesen beiden Bindungen 104,52 deg (siehe Tabelle B.1). Die Anzahl der Wechselwirkungszentren bei den von JORGENSEN *et al.* entwickelten Modelle nimmt bei TIP3P (drei Wechselwirkungszentren) über TIP4P (vier Wechselwirkungszentren) bis TIP5P (fünf Wechselwirkungszentren) kontinuierlich zu (siehe Abbildung 3.3).

Bei TIP3P sind die drei Wechselwirkungszentren jeweils im Mittelpunkt der Atome des Monomers lokalisiert. Die negative Punktladung auf dem Sauerstoff wird genau von den positiven Punktladungen auf den Wasserstoffen ausgeglichen. Zusätzlich ist auf dem Sauerstoff eine Lennard-Jones Wechselwirkung lokalisiert.

Die bei TIP3P auf dem Sauerstoff lokalisierte Punktladung ist bei TIP4P auf ein zusätzliches Wechselwirkungszentrum verschoben und sämtliche Wechselwirkungsparameter sind leicht verändert. Das zusätzliche Wechselwirkungszentrum liegt auf der Winkelhalbierenden zwischen den beiden Sauerstoff-Wasserstoff Bindungen in einem Abstand von 0,015 nm zum Sauerstoffatom (siehe Abbildung 3.3). TIP4P wird für die Simulation der Wasserstruktur [30, 31], der Dichte [181] oder verschiedener thermodynamischer Daten [245] empfohlen. Allerdings gelingt es mit TIP4P nicht, die experimentellen Daten für das Dichtemaximum des flüssigen Wassers [30], die Flüssig-Dampf Phasengrenze [30] oder die Eigenschaften von Wasserdampf erfolgreich zu reproduzieren [31].

Jedes TIP5P Monomer besteht aus einer auf dem Sauerstoffatom lokalisierten Lennard-Jones Wechselwirkung und vier Coulomb-Wechselwirkungen: Neben der jeweils im Zentrum der beiden Wasserstoffatome befindlichen Punktladung befindet sich auf zwei weiteren Wechselwirkungszentren ebenfalls eine Punktladung mit dem gleichen Betrag und entgegengesetztem Vorzeichen. Das Monomer ist daher insgesamt elektrostatisch neutral. Die Positionen dieser Wechselwirkungszentren liegen symmetrisch angeordnet auf beiden Seiten der Winkelhalbierenden zwischen den ungebundenen Orbitalen des Sauerstoffatoms. Der Winkel beträgt 109,47 deg und der Abstand zu dem Sauerstoffatom 0,07 nm (siehe Abbildung 3.3). TIP5P wurde entwi-

ckelt, um die experimentelle Temperatur der Dichteanomalie des Wassers erfolgreich zu reproduzieren. Gleichzeitig sollte es auch im Vergleich mit dem Experiment gute thermodynamische und strukturelle Eigenschaften des reinen flüssigen Wassers in der Nähe von 298 K und 100 kPa liefern [107]. Bei der Entwicklung des Modells wurde allerdings auf eine der modernen Methoden zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen zugunsten eines einfachen *cutoff* verzichtet. Das Modell wird von VAN GUNSTEREN *et al.* als durchgehend sehr gut bezeichnet [189], wobei es speziell die Struktur des reinen Wassers wesentlich besser reproduzieren soll als SPC und TIP3P [39]. Werden anstelle des einfachen *cutoff* die heute üblicherweise auf der Ewald-Summation oder dem *Reaction-Field* basierenden Verfahren eingesetzt, versagt TIP5P jedoch bei der Vorhersage des Dichtemaximums deutlich [236]. Der in dieser Arbeit durchgeführte systematische Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Wassermodellen SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P und TIP5P bei identischen Simulationsparametern liefert neue wichtige Erkenntnisse über die Qualität von TIP5P (siehe Abschnitt 4.1).

3.4 Methanmodelle

Verglichen mit den Wassermodellen ist die Anzahl der in der Literatur beschriebenen Methanmodelle klein. Meistens sind die Parameter für die Beschreibung des Methanmoleküls ein kleiner Bestandteil eines Kraftfeldes für die Simulation von vielen verschiedenen organischen Molekülen.

Am häufigsten werden in der Literatur für die Simulation organischer Moleküle starre, nicht-polarisierbare Kraftfelder verwendet. Bei diesen Kraftfeldern besteht das Methanmolekül entweder aus nur einem [78, 263–266] oder aus fünf Wechselwirkungszentren [267–271]. Durch die kontinuierliche, rasante Erhöhung der Rechenleistung moderner Computer wird es immer üblicher, bei molekulardynamischen Simulationen Kraftfelder zu verwenden, bei denen jedes Atom eines Moleküls durch ein eigenes Wechselwirkungszentrum beschrieben wird.

Von JORGENSEN *et al.* wurden speziell für die Simulation von organischen Molekülen in Lösungen zwei Kraftfelder entwickelt. Das ältere von den beiden Kraftfeldern (OPLS-UA) verwendet für die Simulation eines Methanmoleküls nur ein Wechselwirkungszentrum. Es wird in der Literatur als sehr gut geeignet angesehen, um thermodynamische Eigenschaften organischer Moleküle in Lösung zu simulieren [110, 263]. Seine Wechselwirkungsparameter stammen zum Teil aus dem AMBER-UA Kraftfeld [263]. Die übrigen Wechselwirkungsparameter wurden so gewählt, dass die experimentellen Dichten und Verdampfungswärmen der reinen Alka-

ne möglichst gut reproduziert werden können [78]. Ein weiteres, wichtiges Kriterium für die Auswahl der geeigneten Parameter war die gute Reproduzierbarkeit experimenteller Werte bei Simulationen in der wässrigen Phase mit den Wassermodellen TIP4P, TIP3P und SPC [263]. OPLS ist daher für die in dieser Arbeit beschriebene Untersuchung der Solvation von Methan in Wasser mit molekulardynamischen Simulationen hervorragend geeignet.

Das neuere Kraftfeld OPLS-AA [263, 268] von JORGENSEN *et al.* ist eine Weiterentwicklung von OPLS. Es handelt sich dabei um ein *All-Atom* Kraftfeld, bei dem jedes Atom des Methanmoleküls durch ein eigenes Wechselwirkungszentrum beschrieben wird.

Neben dem in der Literatur für Simulationen häufig verwendeten OPLS-UA Modell werden in dieser Arbeit das TraPPE-UA Kraftfeld [265] und das Methan-Methan Wechselwirkungspotenzial von PRATT und CHANDLER [266] für die Simulationen der reinen Phase eingesetzt (siehe Tabelle B.3). Ihnen ist gemeinsam, dass jedes Methanmolekül nur durch ein Wechselwirkungszentrum beschrieben wird.

3.5 Molekulardynamik

Der Begriff Molekulardynamik ist ein um 1970 geprägter Begriff [86] für ein im Jahr 1957 von ALDER und WAINWRIGHT zum ersten mal veröffentlichtes Verfahren, um dynamische Eigenschaften eines aus vielen Teilchen bestehenden Systems von harten Kugeln zu erhalten. Die Bewegungen der Kugeln werden dabei mit den Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben. Bis die Bewegungsgleichungen für ein System aus Teilchen mit Lennard-Jones Wechselwirkungen im Rahmen einer Simulation gelöst werden konnten, sind einige Jahre vergangen. Erst 1964 ist dies RAHMAN gelungen. Flüssiges Wasser wurde mit der Molekulardynamik als erstes von RAHMAN und STILLINGER 1971 simuliert. Es ist bis heute eine der interessantesten und schwierigsten Flüssigkeiten geblieben [10]. Die Molekulardynamik hat sich im Laufe der Zeit weiter entwickelt. Es gibt mittlerweile Ansätze für eine Kombination von Molekulardynamik und Quantenmechanik (QM/MM) [36, 272–274] und für *ab initio* Molekulardynamik [80, 82, 275–279].

3.5.1 Bewegungsgleichungen für atomare Systeme

Das System wird mit der Hamilton-Funktion H beschrieben. Ist die potenzielle Energie E_{pot} unabhängig von den Geschwindigkeiten (\dot{q}_i) der i Teilchen und der

Zeit, lautet die Gleichung

$$H(q_i, p_i) = E_{kin}(p_i) + E_{pot}(q_i) = E. \quad (3.10)$$

H entspricht der Gesamtenergie (E) des Systems aus i Teilchen mit den Ortskoordinaten q_i und den Impulsen p_i . Für kartesische Koordinaten lauten die Hamilton-Gleichungen mit den Teilchen-Massen m_i

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= p_i/m_i \\ \dot{p}_i &= -\nabla_{q_i} E_{pot} = F_i \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die Berechnung der Massenschwerpunktstrajektorien (Koordinaten der Massenschwerpunkte als Funktion der Zeit) des Systems aus N Teilchen erfolgt somit über einen Satz von $6 \cdot N$ Differentialgleichungen erster Ordnung (Gleichungen 3.11).

3.5.2 Algorithmen zur Berechnung der Trajektorien

Eine Standardmethode für die Lösung von Differentialgleichungen ist die Methode der finiten Elemente [280]. Dabei werden ausgehend von bekannten Positionen, Geschwindigkeiten und anderen dynamischen Informationen zum Zeitpunkt t diese Größen für einen späteren Zeitpunkt $t + \delta t$ berechnet. Weil sich die Ortskoordinaten der Teilchen mit der Zeit nur relativ gleichmäßig ändern dürfen, ist diese Methode aber nur bei kontinuierlichen Potenzialen anwendbar. Bei zu großen Zeitschritten (δt) ist die Erhaltung der Gesamtenergie des Systems nicht mehr gewährleistet. Die Trajektorie des Systems ist dann mit einem sehr großen Fehler behaftet. Die Genauigkeit jedes auf der Methode der finiten Elemente beruhenden Algorithmus kann durch eine Verringerung der Schrittweite der Rechengenauigkeit des Computers beliebig gut angenähert werden. Kleine Zeitschritte bedeuten aber zugleich einen erhöhten Rechenaufwand. In der Praxis wird versucht, einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand für das jeweilige physikalische System zu finden.

Auf dem Ansatz der finiten Elemente beruhen verschiedene für die Molekulardynamik unterschiedlich gut geeignete Algorithmen [58, 281–284]. Am wichtigsten ist, dass der Algorithmus möglichst große Zeitschritte δt erlaubt, ohne den Energieerhaltungssatz stark zu verletzen. Dabei ist es nicht wichtig, dass die exakte, klassische Trajektorie erhalten wird. Abweichungen entstehen z. B. durch Näherungen in den verwendeten Algorithmen und durch Rundungsfehler. Die Gesamtenergie des Systems muss aber möglichst konstant bleiben. Es sind zwar stabilere numerische Integrationsmethoden als Verlet und *leap-frog* bekannt, sie werden aber wegen ihres großen Rechenaufwands für die Molekulardynamik nicht eingesetzt [58].

3.5.2.1 Algorithmus nach VERLET

Die Änderung des Ortsvektors \vec{r} eines Teilchens im Zeitintervall von t bis $t + \Delta t$ wird mit der Näherung einer Taylorreihe beschrieben.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (3.12)$$

Analog gilt für das Zeitintervall von t bis $t - \Delta t$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (3.13)$$

Die Addition beider Reihen, Umformung und Abbruch nach der vierten Ordnung ergibt die Gleichung

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 \quad (3.14)$$

erhalten. Für die Berechnung des neuen Ortsvektors $\vec{r}(t + \Delta t)$ werden demnach der aktuelle Ortsvektor, der Ortsvektor zum Zeitpunkt $t - \Delta t$ und der aktuelle Beschleunigungsvektor benötigt. Der Geschwindigkeitsvektor (\vec{v}) des Teilchens ist für die Berechnung der Änderung des Ortsvektors \vec{r} nicht notwendig, aber für die Bestimmung der kinetischen Energie nützlich. VERLET hat vorgeschlagen, \vec{v} nach

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (3.15)$$

zu berechnen.

Der Algorithmus ist exakt reversibel in der Zeit und bei konservativen Kräften gilt der Impulserhaltungssatz. Für den Algorithmus spricht seine Einfachheit, und die in der Praxis bewiesene gute Erhaltung der Gesamtenergie bei relativ großen Zeitschritten. Gegen ihn sprechen die etwas umständliche und ungenaue Behandlung der Geschwindigkeiten (Gleichung 3.15). Weiterhin wird durch Addition eines kleinen Terms zu der Differenz zweier großer Terme (Gleichung 3.14) ein zusätzlicher numerischer Fehler eingeführt. Modernere Formulierungen beseitigen die Asymmetrie in der Genauigkeit bei der Betrachtung von Geschwindigkeits- und Ortsvektor des Teilchens [285].

VERLETS Algorithmus ist eine zwei-Schritt Methode. Der neue Ortsvektor ($\vec{r}(t + \Delta t)$) wird aus dem aktuellen Ortsvektor ($\vec{r}(t)$) und dem Ortsvektor ($\vec{r}(t - \Delta t)$) zum Zeitpunkt ($t - \Delta t$) berechnet. Die Kenntnis von Orts- und Geschwindigkeitsvektor zum Zeitpunkt $t = 0$ reicht daher nicht aus, um den Algorithmus zu starten.

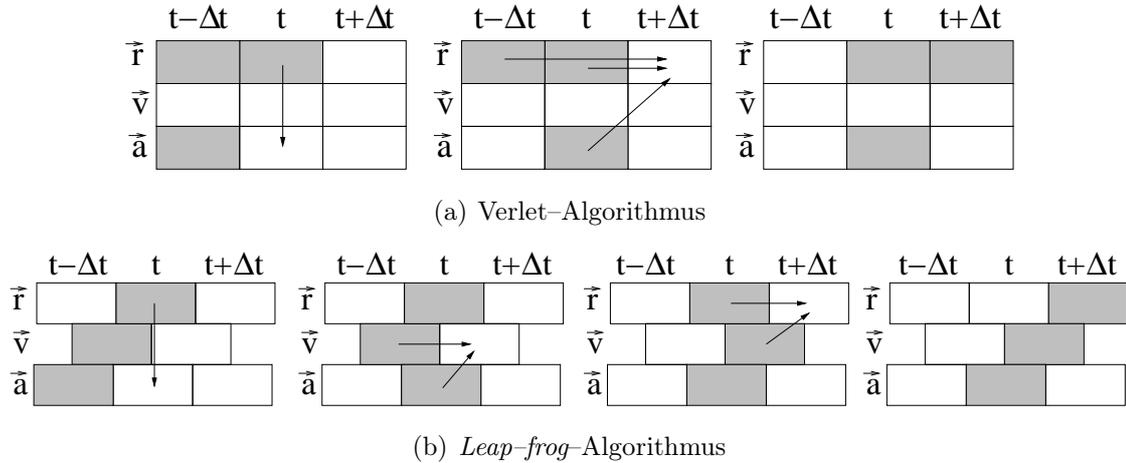


Abbildung 3.4: Algorithmus nach VERLET. Oben VERLET's Originalmethode. Unten die Leap-frog Variante. Mit Ortsvektor (\vec{r}), Geschwindigkeitsvektor (\vec{v}) und Beschleunigungsvektor (\vec{a}) des Teilchens zu den Zeitpunkten ($t, t+\Delta t, t-\Delta t$) [10].

3.5.2.2 Leap-Frog Variante

Bei dieser Variante des VERLET Algorithmus werden Orts- (\vec{r}) und Geschwindigkeitsvektor (\vec{v}) des Teilchens stets zu unterschiedlichen Zeitpunkten (t) berechnet. Ein Vergleich des Ablaufs der einzelnen Rechenschritte von leap-frog- und Verlet-Algorithmus ist in der Abbildung 3.4 graphisch dargestellt.

Zunächst wird nach

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \vec{a}(t) \quad (3.16)$$

der Geschwindigkeitsvektor \vec{v} des Teilchens für den Zeitpunkt $t + \frac{1}{2}\Delta t$ aus dem aktuellen Beschleunigungsvektor \vec{a} und dem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} zum Zeitpunkt $t - \frac{1}{2}\Delta t$ berechnet. Der für die Bestimmung der Gesamtenergie des Teilchens E_{ges} nach $E_{ges} = E_{kin} + E_{pot}$ notwendige aktuelle Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}(t)$ wird aus

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \left(\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) \right) \quad (3.17)$$

erhalten.

Die Gleichung

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (3.18)$$

liefert anschließend den Ortsvektor für den Zeitpunkt $t + \Delta t$ und der Zyklus beginnt danach mit der Berechnung von Gleichung 3.16 für einen anderen Zeitpunkt wieder von neuem.

Diese dem Algorithmus von VERLET äquivalente Variante [283] zeigt ebenfalls eine gute Stabilität des Mittelwertes der Gesamtenergie des Teilchens [12] bei relativ großen Zeitschritten [283]. Weitere Vorteile sind die Vermeidung des zusätzlichen numerischen Fehlers in der Gleichung 3.14 und dass der Geschwindigkeitsvektor $\vec{v}(t)$ nicht in einem zusätzlichen Schritt berechnet werden muss. Nachteilig ist, dass die Terme dritter Ordnung der Taylor-Reihe nicht berücksichtigt werden, und die Berechnung der Positions- und Geschwindigkeitsvektoren bei unterschiedlichen Zeitschritten erfolgt. Es kann dadurch zu einer geringeren Stabilität bei der numerischen Integration der Trajektorie kommen [58].

3.5.3 SHAKE Algorithmus

Die meisten starren Wassermoleküle sind mit Monte Carlo Simulationen parametrisiert worden. Um die Geometrie der Wassermoleküle bei molekulardynamischen Simulationen ebenfalls konstant halten zu können, werden meistens holonome Zwangsbedingungen [286] verwendet. Diese haben den weiteren Vorteil, dass durch ihre Verwendung die Trajektorie des Systems bei deutlich längeren Zeitschritten stabil bleibt. Dadurch kann die Entwicklung des Systems bei gleicher Rechenleistung über einen deutlich längeren Zeitraum untersucht werden.

Die Berechnungen zur Einhaltung der holonomen Zwangsbedingungen benötigen bei der molekulardynamischen Simulation von starren Wassermolekülen ungefähr 10–25 % der Rechenleistung. Ihre effektive Behandlung beschleunigt die Geschwindigkeit einer Simulation daher deutlich [287].

Ryckaert *et al.* [288] haben eine Prozedur entwickelt, bei der die Bindungslängen und Bindungswinkel eines Moleküls innerhalb eines vorher definierten Toleranzwertes konstant gehalten werden können. Das Verfahren ist in der Literatur unter dem Namen SHAKE bekannt geworden. Für den speziellen Fall von starren, aus drei Atomen bestehenden Wassermolekülen gibt es eine analytische Lösung des SHAKE Algorithmus mit dem Namen SETTLE [287], die in GROMACS implementiert ist [84].

Um die Arbeitsweise von SHAKE zu verdeutlichen, sei hier das Beispiel eines Wassermoleküls betrachtet [10] (siehe Abbildung 3.5), in dem bei variablem Bindungswinkel (θ) die Länge der beiden Sauerstoff–Wasserstoff Bindungen fixiert wird.

Damit lassen sich die Bewegungsgleichungen in der folgenden Form schreiben:

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{q}_1 &= F_1 + g_1 \\ m_2 \ddot{q}_2 &= F_2 + g_2 \\ m_3 \ddot{q}_3 &= F_3 + g_3 \end{aligned} \tag{3.19}$$

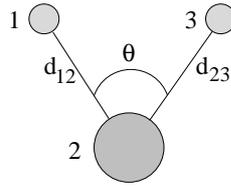


Abbildung 3.5:
Wasser-Molekül

Die F_i mit ($i = 1, 2, 3$) sind die durch inter- und explizit mit eingeschlossene intramolekulare Wechselwirkungen auf die Atome (i) wirkenden Kräfte. Der Term g_i entspricht den Zwangskräften. Ihr einziger Zweck ist es, die beiden Bindungslängen konstant zu halten, damit die Gleichungen

$$\begin{aligned}\chi_{12} &= q_{12}^2(t) - d_{12}^2 = 0 \\ \chi_{23} &= q_{23}^2(t) - d_{23}^2 = 0\end{aligned}\quad (3.20)$$

mit den Bindungslängen (d_{12} , d_{23}) und Positionen ($q_{12} = |q_1 - q_2|$, $q_{23} = |q_2 - q_3|$) des Moleküls immer erfüllt sind. Die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen werden nach Bradbury aus diesen Zwangsbedingungen abgeleitet. Es sind die Gleichungen 3.20 mit den unbestimmten (Lagrange) Multiplikatoren (λ_{12} , λ_{23}).

$$g_i = \frac{1}{2}\lambda_{12}\nabla_{q_i}\chi_{12} + \frac{1}{2}\lambda_{23}\nabla_{q_i}\chi_{23}\quad (3.21)$$

Obwohl keine Näherungen gemacht wurden, führt die Lösung dieser Gleichungen mit dem finiten Differenzenverfahren in der Praxis dazu, dass die Bindungslängen ständig von den gewünschten Werten abweichen.

Ryckaert *et al.* haben einen Ansatz vorgeschlagen, bei dem die Zwangsbedingungen nach jedem Schritt garantiert erfüllt werden [288]. Unter der Annahme, dass die Zwangskräfte selbst nur in der gleichen Größenordnung exakt sind wie der Integrationsalgorithmus, gilt mit der Näherung $g_i^{(q)}$ für die wahren Zwangskräfte, die auf das Atom i wirken:

$$m_i\ddot{q}_i = F_i + g_i \approx F_i + g_i^{(q)}\quad (3.22)$$

Unter Berücksichtigung der Art, in der diese Kräfte in den VERLET Algorithmus (Gleichung 3.14) eingehen, folgt daraus:

$$q_i(t + \delta t) = q_i'(t + \delta t) + \left(\frac{\delta t^2}{m_i}\right)g_i^{(q)}(t)\quad (3.23)$$

$q_i'(t + \delta t)$ entspricht der Position des Atoms, die ohne wirkende Zwangskräfte er-

reicht worden wäre.

Wird berücksichtigt, dass die Zwangskraft entlang der Bindung gerichtet ist und das dritte Newtonsche Gesetz erfüllen muss, folgt daraus

$$\begin{aligned} g_1^{(q)} &= \lambda_{12} q_{12} \\ g_2^{(q)} &= \lambda_{23} q_{23} - \lambda_{12} q_{12} \\ g_3^{(q)} &= -\lambda_{23} q_{23} \end{aligned} \quad (3.24)$$

mit den unbestimmten Multiplikatoren λ_{12} und λ_{23} . Ausführlich geschrieben lautet Gleichung 3.23 dann

$$\begin{aligned} q_1(t + \delta t) &= q_1'(t + \delta t) + \left(\frac{\delta t^2}{m_1}\right) \lambda_{12} q_{12}(t) \\ q_2(t + \delta t) &= q_2'(t + \delta t) + \left(\frac{\delta t^2}{m_2}\right) \lambda_{23} q_{23}(t) \\ &\quad - \left(\frac{\delta t^2}{m_2}\right) \lambda_{12} q_{12}(t) \\ q_3(t + \delta t) &= q_3'(t + \delta t) - \left(\frac{\delta t^2}{m_3}\right) \lambda_{23} q_{23}(t) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Es gilt somit

$$\begin{aligned} q_{12}(t + \delta t) &= q_{12}'(t + \delta t) + \delta t^2 (m_1^{-1} + m_2^{-1}) \lambda_{12} q_{12}(t) \\ &\quad - \delta t^2 m_2^{-1} \lambda_{23} q_{23}(t) \\ q_{23}(t + \delta t) &= q_{23}'(t + \delta t) - \delta t^2 m_2^{-1} \lambda_{12} q_{12}(t) \\ &\quad + \delta t^2 (m_2^{-1} + m_3^{-1}) \lambda_{23} q_{23}(t) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die Gleichungen 3.26 werden quadriert und die gewünschten Zwangsbedingungen

$$\begin{aligned} |q_{12}(t + \delta t)|^2 &= d_{12} \\ |q_{23}(t + \delta t)|^2 &= d_{23} \end{aligned} \quad (3.27)$$

angewandt. Das resultierende Gleichungssystem wird in der Praxis iterativ gelöst und die Ergebnisse in die Gleichungen 3.25 eingesetzt.

Bindungswinkel können ebenfalls als Zwangsbedingungen verwendet werden, indem sie als Zwangsbedingungen für eine zusätzliche Bindungslänge definiert werden. Die Methode kann auf vollständig starre und auf flexible Moleküle angewandt werden. Ihr großer Vorteil ist, dass aus vielen Atomen bestehende Flüssigkeiten so einfach berechnet werden können wie eine atomare Flüssigkeit mit zusätzlichen, auf

der Molekülgeometrie beruhenden Zwangsbedingungen.

3.5.4 Periodische Randbedingungen

Mit *Molecular Modelling* untersuchte Systeme enthalten aufgrund eingeschränkter Computerressourcen nur selten mehr als ein paar tausend Wechselwirkungszentren. Eine in der Literatur häufig anzutreffende Systemgröße bei der Simulation wässriger Systeme sind um die eintausend Wassermoleküle. Bei dieser Größe sind die Oberflächeneffekte noch dominierend. Ein kubisches System mit 812 Wassermolekülen hat bei 300 K und 100 kPa eine Kantenlänge von ungefähr 3 nm. Simulationen dieser Systeme würden demnach überwiegend das Verhalten des Wassers in der Nähe einer Oberfläche untersuchen und keine brauchbaren Informationen über die makroskopischen Eigenschaften liefern. Die für das in dieser Arbeit bearbeitete Problem zur Verfügung stehende Rechenleistung reicht nicht aus, um Systeme zu simulieren, die aus wesentlich mehr als 812 Wassermolekülen bestehen. Es müssen daher spezielle Verfahren eingesetzt werden, um die Eigenschaften der wässrigen Phase ohne die störenden Oberflächeneffekte simulieren zu können.

Eine Lösung dieses Problems besteht in der Anwendung von periodischen Randbedingungen (*periodic boundary conditions*) [10–12, 58, 289]. Das System wird dabei als kubische Elementarzelle eines idealen Kristalls interpretiert. Durch Translation wird die Elementarzelle (unser Ausgangssystem mit N Wechselwirkungszentren) in allen Richtungen des Raumes mit unendlich vielen, exakten Kopien umgeben. Verlässt nun ein Wechselwirkungszentrum die Elementarzelle, wird es durch eine Kopie ersetzt, die gleichzeitig die Zelle betritt (Abbildung 3.6).

Für den dreidimensionalen Fall mit einer kubischen Elementarzelle wird der Ortsvektor des Atoms i nach

$$\vec{r}_{i(0,0,0)}^{(0,0,0)} \Rightarrow \vec{r}_{i(-\vec{\alpha})}^{(0,0,0)} = \vec{r}_{i(0,0,0)}^{(0,0,0)} - L\vec{\alpha} \quad (3.28)$$

transformiert, wobei sein Beschleunigungsvektor \vec{p} durch die Translation nicht beeinflusst wird. $\vec{\alpha}$ ist der Zellen-Translationsvektor und L die skalare Länge einer kubischen Zelle.

$$\vec{p}_{i(0,0,0)}^{(0,0,0)} \Rightarrow \vec{p}_{i(-\vec{\alpha})}^{(0,0,0)} = \vec{p}_{i(0,0,0)}^{(0,0,0)} \quad (3.29)$$

Bei Anwendung der periodischen Randbedingungen bleiben Masse, Anzahl der Wechselwirkungszentren, Gesamtenergie und lineare Beschleunigung des Systems erhalten. Die Beseitigung der unerwünschten Oberflächeneffekte gelingt aber nur auf Kosten der Einführung einer künstlichen Periodizität in das System. Dadurch ent-

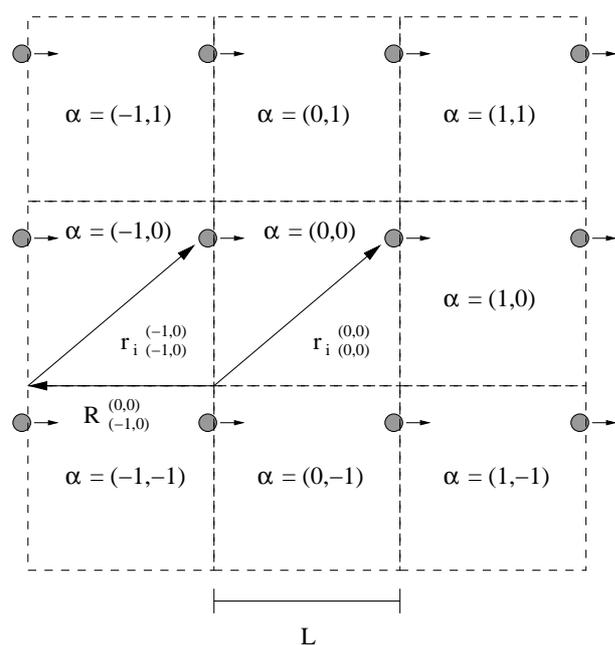


Abbildung 3.6: 2-dimensionale periodische Randbedingungen. Die Elementarzelle in der Mitte ist von acht Kopien umgeben. Jede Zelle wird durch einen Zellen-Translationsvektor ($\vec{\alpha}$) identifiziert. Der Ursprung des Bezugsrahmens liegt in der unteren linken Ecke. Jede Kopie wird mit Hilfe des primären Bezugsrahmens durch den Vektor \vec{R} lokalisiert. Verlässt das Wechselwirkungszentrum (i) die Elementarzelle, betritt aus der angrenzenden Zelle eine Kopie die Elementarzelle. Dabei wird sein Ortsvektor mit der zweidimensionalen Version der Gleichung 3.28 transformiert [11].

steht bei der Beschreibung von nicht periodischen Systemen zwangsläufig ein systematischer Fehler [176]. Es existieren aber Hinweise, dass diese Effekte bei Systemen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, klein sind oder zumindest von anderen systematischen Fehlern übertroffen werden [155].

Nach ALLEN und TILDESLEY gilt es durch die Praxis als erwiesen, dass die thermodynamischen Eigenschaften und Gleichgewichtsstrukturen von Flüssigkeiten fern der Phasenübergänge durch periodische Randbedingungen nur sehr wenig beeinflusst werden [10].

3.5.5 Cutoff Radius

Die Anzahl der nicht gerichteten Wechselwirkungen (elektrostatistisch, van der Waals) wachsen in einem System von N Wechselwirkungszentren pro Molekül ungefähr mit $(N \cdot N - 1)/2$ an [60]. Die Lennard-Jones Wechselwirkungen zwischen zwei Wechselwirkungszentren werden mit wachsender Entfernung voneinander schnell kleiner. Wenn ihr Abstand (r) größer als der *cutoff* Radius (r_c) ist, wird ihre Wechselwirkung für die Berechnung der Eigenschaften des Systems daher nicht berücksichtigt [11]. Eine übliche Wahl für r_c ist ein Wert von $2,5 \cdot \sigma$ [11, 12]. Dabei muss aber beachtet werden, dass die Wahl des Wertes für r_c Struktur und dynamische Eigenschaften des untersuchten Systems wesentlich beeinflussen kann [15, 204, 290]. Das in der Praxis bei den Simulationen verwendete Lennard-Jones Potenzial ist eine modifizierte

Form der Gleichung 3.2

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3.30)$$

Durch die Anwendung des *cutoff* Radius (r_c) wird bei einer Simulation nur ein Teil der Energie und des Druckes berechnet. Auf diesen Eigenschaften des Systems basierende Simulationsergebnisse sollten daher nachträglich um den Anteil der Wechselwirkungen langer Reichweite $r > r_c$ korrigiert werden (siehe Abschnitt 3.6.4).

Bei $r \geq r_c$ werden die Coulomb-Kräfte auch auf Null gesenkt. Über- oder unterschreitet der Abstand r_{ij} der Wechselwirkungszentren i und j den *cutoff* Radius (r_c), werden durch diesen Vorgang nicht physikalische Kräfte verursacht. Die Gesamtenergie des Systems schwankt dadurch leicht und bleibt nicht mehr konstant. Diese Schwankungen haben aber nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gleichgewichtsbedingungen [11].

$$V(r) = \begin{cases} V_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (3.31)$$

Befindet sich der Schwerpunkt eines Moleküls innerhalb des *cutoff* Radius, werden bei GROMACS alle Ladungen des Moleküls für die Berechnung der Wechselwirkungen berücksichtigt. Liegt der Schwerpunkt des Moleküls dagegen außerhalb des *cutoff* Radius, werden seine Ladungen alle nicht berücksichtigt [84]. In der Literatur wird diese Vorgehensweise als *M-based cutoff* bezeichnet [291]. Der *M-based cutoff* verringert die im Verlauf einer Simulation auftretenden Schwankungen von Druck und Gesamtenergie des Systems und sollte daher bevorzugt verwendet werden [291].

3.5.6 *Minimum image convention*

Bei Verwendung der *minimum image convention* ist die Größe des *cutoff* Radius kleiner als die halbe Länge der Simulationszelle L . Um jedes Teilchen i wird eine imaginäre Zelle erzeugt, die in Form und Größe der Simulationszelle entspricht. Das Teilchen i liegt im Zentrum dieser Zelle und als Wechselwirkungspartner kommen nur die $N - 1$ Teilchen bzw. Abbilder in Betracht, die sich in dieser Zelle befinden (siehe Abbildung 3.7).

Teilchen in der primären Zelle wechselwirken daher nur mit ebenfalls dort befindlichen Teilchen oder allenfalls mit solchen, die in jeder Koordinatenrichtung um höchstens $+L$ oder $-L$ verschoben sind. Die Wechselwirkung eines Teilchens mit

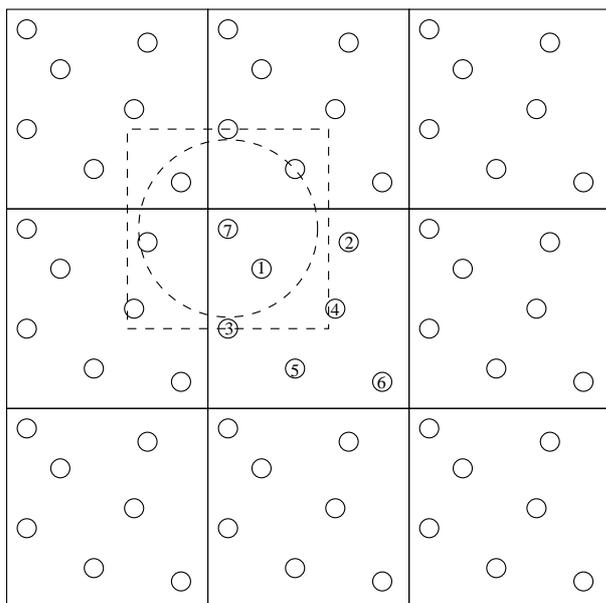


Abbildung 3.7: Darstellung der *minimum image convention* mit kreisförmigen *cutoff* Radius bei einer zwei-dimensionalen, quadratischen primären Zelle.

einer seiner Kopien in einer der benachbarten Zellen wird auf diese Weise verhindert und jedes Teilchen des Systems wechselwirkt jeweils mit genau $N - 1$ Teilchen

3.5.7 Konstante Temperatur des Systems

Die Temperatur eines Systems bleibt aus verschiedenen Gründen im Laufe der Simulationsdauer nicht konstant. Unter anderem sind dafür Fehler bei der Integration der Bewegungsgleichungen, durch Verwendung eines *cutoff* Radius erzeugte Fehler bei der Erhaltung der Gesamtenergie des Systems oder numerische Rundungsfehler verantwortlich. Eine regelmäßige Korrektur der Temperatur des Systems ist daher bei längeren Simulationen unbedingt erforderlich. Von den in der Literatur vorgestellten Verfahren [281, 284, 292–300] sind in GROMACS die schwache Kopplung nach BERENDSEN [293] und die NOSÉ–HOOVER [295, 299] Korrektur implementiert. Dabei können einzelne Gruppen von Molekülen separat oder das ganze System als eine Einheit an eine Referenztemperatur gekoppelt werden [84].

3.5.7.1 BERENDSEN Algorithmus

Der Algorithmus nach BERENDSEN *et al.* entspricht einer schwachen Kopplung an ein externes Wärmebad der vorgegebenen Temperatur (T_0) nach einer Kinetik erster Ordnung [84, 293]. Weicht die Temperatur (T) von T_0 ab, wird sie nach

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (3.32)$$

langsam korrigiert. Die Abweichung der Temperatur (T) von T_0 nimmt exponentiell mit der Zeitkonstanten (τ) ab.

Der Wärmestrom in oder aus dem gekoppelten System wird durch die Anpassung der Geschwindigkeit aller Teilchen in jedem Zeitschritt mit dem zeitabhängigen Faktor λ bewirkt.

$$\lambda = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.33)$$

Der Parameter τ_T wird aus der Wärmekapazität (C_V), der Zeitkonstanten der Temperaturkopplung (τ), der Boltzmann Konstante (k_B) und der Gesamtzahl der Freiheitsgrade (N_f) berechnet.

$$\tau = \frac{2 C_V \tau_T}{N_f k_B} \quad (3.34)$$

Die durch Anpassung der Teilchengeschwindigkeiten verursachte Änderung der kinetischen Energie muss zum Teil zwischen kinetischer und potenzieller Energie der gekoppelten Gruppe umverteilt werden. Es wird daher $\tau \neq \tau_T$ gewählt.

3.5.7.2 NOSÉ–HOOVER Algorithmus

Dieser Ansatz wurde zunächst von NOSÉ vorgeschlagen [299] und später von HOOVER verändert [295].

Der Hamilton–Operator des Systems wird durch Einführung eines thermischen Reservoirs und eines Reibungsterms in die Bewegungsgleichungen erweitert. Die Reibungskraft ist proportional zu dem Produkt aus der Geschwindigkeit jedes Teilchens und einer dynamischen Größe (Reibungsparameter ξ) mit eigener Bewegungsgleichung. Die Zeitabhängigkeit von ξ wird aus der Differenz von aktueller Temperatur (T) und der Referenztemperatur (T_0) berechnet.

Nach HOOVER wird die Newton'sche Bewegungsgleichung der Teilchen i mit ihren Massen m_i , ihren Orten \vec{r}_i , der auf sie wirkenden Kräfte \vec{F}_i und der Zeit t $\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$ durch

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \xi \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (3.35)$$

ersetzt, wobei

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} (T - T_0) \quad (3.36)$$

die Bewegungsgleichung des Reibungsparameters (ξ) ist.

Die Stärke der Kopplung wird durch die Konstante Q (Massenparameter des Reservoirs) in Kombination mit der Referenztemperatur (T_0) bestimmt. Um die Kopplungsstärke bei einer Änderung der Referenztemperatur zu erhalten, wird Q

bei GROMACS nach

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_0}{4 \pi^2} \quad (3.37)$$

aus der Zeitkonstanten der Temperaturkopplung (τ) berechnet [84, 85].

Der NOSÉ–HOOVER Algorithmus bewirkt eine oszillatorische Anpassung des Druckes an den Zielwert des Systems. Dadurch dauert die Gleichgewichtseinstellung ungefähr um den Faktor fünf länger als bei einer Kopplung nach dem BERENDSEN Algorithmus [84].

Im Unterschied zu Simulationen mit schwacher Temperaturkopplung nach BERENDSEN können bei Simulationen mit einer Kopplung nach NOSÉ–HOOVER kanonische Ensembles erzeugt werden [84, 295, 299]. Für die Berechnung von thermodynamischen Größe ist die Kopplung nach NOSÉ–HOOVER daher besser geeignet als die schwache Kopplung nach BERENDSEN.

3.5.8 Vorgabe des Druckes

Um den mittleren Druck des Systems im Verlauf einer Simulation konstant halten zu können, sind spezielle Algorithmen notwendig [281, 283, 292, 293, 301–303]. Einige Ursachen dafür werden in dem Abschnitt 3.5.7 kurz erwähnt.

Neben dem von BERENDSEN *et al.* entwickelten Algorithmus zur schwachen Kopplung [293] kann bei GROMACS der Druck auch mit dem PARRINELLO–RAHMAN Algorithmus [302, 303] konstant gehalten werden.

Bei Simulationen mit dem PARRINELLO–RAHMAN Algorithmus ist das kanonische Ensemble allerdings genauer definiert als bei der schwachen Kopplung des Druckes durch den BERENDSEN Algorithmus [84, 302, 303]. Daher sollten Simulationen, bei denen die Dichteschwankungen des Systems für die Simulationsergebnisse von Bedeutung sind, mit dem PARRINELLO–RAHMAN Algorithmus durchgeführt werden.

3.5.8.1 BERENDSEN Algorithmus

Der Algorithmus nach BERENDSEN *et al.* zur Kopplung des Drucks skaliert die Koordinaten der Teilchen und der Vektoren des Systems mit der Matrix (μ) in jedem Schritt neu [84, 293]. Das Ergebnis ist eine Relaxation des Drucks (P) in Richtung des Referenzdrucks (P_0) nach einer Kinetik erster Ordnung mit der Zeitkonstante τ_p .

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p_0 - p}{\tau_p} \quad (3.38)$$

Die Skalierungsmatrix (μ) ist gegeben durch:

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \frac{\Delta t}{3\tau_p} \beta_{ij} (p_{0ij} - p_{ij}(t)). \quad (3.39)$$

Die isotherme Kompressibilität des Systems (β) ist bei isotropen Systemen eine skalare Größe in Form einer Diagonal-Matrix mit identischen Werten auf der Diagonalen, deren Größe grob geschätzt wird. Das reicht aus, weil die Werte nur die Zeitkonstante für die Relaxation (τ_p) und nicht den Mittelwert des Drucks selbst beeinflussen [293].

3.5.8.2 PARRINELLO–RAHMAN Algorithmus

Der von PARRINELLO und RAHMAN entwickelte [303] und später von NOSÉ und KLEIN erweiterte [302] Algorithmus ist dem von NOSÉ–HOOVER [295, 299] für die Temperaturkopplung sehr ähnlich [84].

Die Vektoren der Zelle werden durch die Matrix (\mathbf{b}) beschrieben. Sie befolgen die Matrix-Gleichungen

$$\frac{d\mathbf{b}^2}{dt^2} = V \mathbf{W}^{-1} \mathbf{b}'^{-1} (\mathbf{P} - \mathbf{P}_{ref}). \quad (3.40)$$

Mit dem Volumen der Zelle V , der (inversen) Matrix mit den Vektoren der Simulationzelle \mathbf{b}^{-1} und der (inversen) Massen-Parameter Matrix \mathbf{W}^{-1} . Die Matrizen \mathbf{P} und \mathbf{P}_{ref} sind die aktuellen und die Referenzdrücke.

Die Bewegungsgleichungen werden in

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \mathbf{M} \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (3.41)$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{b}^{-1} \left(\mathbf{b} \frac{d\mathbf{b}'}{dt} + \frac{d\mathbf{b}}{dt} \mathbf{b}' \right) \mathbf{b}'^{-1} \quad (3.42)$$

geändert.

Die (inverse) Massen-Parameter Matrix \mathbf{W}^{-1} bestimmt die Stärke der Kopplung und wie die Zelle deformiert werden kann. Da die Kopplungsstärke von der Größe der Zelle abhängig ist, wird sie in GROMACS aus den isothermen Kompressibilitäten (β), der Zeitkonstanten τ_p und dem größten Wert L eines Elementes der Matrix \mathbf{b}^{-1} berechnet [84].

$$(\mathbf{W}^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2 \beta_{ij}}{3\tau_p^2 L} \quad (3.43)$$

3.5.9 Elektrostatische Wechselwirkungen

Die älteste Methode zur Vereinfachung der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen ist die Verwendung eines einfachen *cutoff* Radius (siehe Abschnitt 3.5.5).

Elektrostatische Wechselwirkungen sind aber meistens so stark, dass sie auch bei Entfernungen größer als die Simulationszellenlänge nicht vernachlässigt werden sollten [12]. Daher wird der einfache *cutoff* Radius in der neueren Literatur nur noch sehr selten eingesetzt [131]. Nach NORBERG und NILSSON ist aber in speziellen Fällen die Verwendung eines einfachen *cutoff* ausreichend [304].

Mittlerweile existieren eine Reihe von alternativen Verfahren [10, 15, 84, 118, 282, 304–315], die als besser angesehen werden, als die Verwendung eines einfachen *cutoff* Radius [118, 180, 184, 204, 260, 312, 313, 316–319]. Aktuell werden in der Literatur auf der Ewald Summation basierende Methoden bevorzugt [118, 204, 310, 313, 316, 320], aber die Verwendung eines *Reaction-Field* wird ebenfalls empfohlen [118, 184, 321].

Die EWALD Summation und darauf basierende Verfahren sind für die Simulation streng periodischer Systeme (z. B. Kristalle) entwickelt worden und können daher die künstliche Periodizität in einem simulierten homogenen System verstärken [184].

Das *Reaction-Field* hat gegenüber den auf der EWALD Summation basierenden Verfahren den wesentlichen Vorteil, dass es leichter zu programmieren und schneller zu berechnen ist [184, 321]. Es sollte aber nur bei homogenen Systemen wie z. B. Flüssigkeiten eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist daher für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme besonders gut geeignet.

3.5.9.1 EWALD Summation

Dieses Verfahren [10, 84, 306, 308] wurde ursprünglich zur Untersuchung von Ionenkristallen von EWALD und MADELUNG entwickelt [10, 84]. Es summiert die Wechselwirkungen zwischen einem Ion und allen seinen periodischen Spiegelbildern auf. Wie bei den periodischen Randbedingungen (Abschnitt 3.5.4) wird die primäre Zelle in allen D Dimensionen von einer unendlichen Zahl durch Translation erzeugter Kopien umgeben. Die gesamte elektrostatische Energie der N Teilchen in der primären Zelle und ihrer periodischen Kopien \vec{n} wird mit der Gleichung

$$V_{\text{Ewald}} = \frac{1}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z^*} \sum_i^N \sum_j^N \frac{q_i q_j}{\vec{r}_{ij, \vec{n}}} \quad (3.44)$$

mit den Ladungen q_i und q_j berechnet. Die $(n_x, n_y, n_z) = \vec{n}$ sind die Index-Vektoren der Zelle. Der Stern gibt an, dass die Terme $i = j$ nicht berücksichtigt werden dürfen,

wenn $(n_x, n_y, n_z) = (0, 0, 0)$ gilt. Der Abstand $\vec{r}_{ij,\vec{n}}$ ist der reale Abstand zwischen den Ladungen. Die Summe konvergiert in Abhängigkeit von der Reihenfolge der Summation, aber nur sehr langsam.

Wenn das System eine translatorische Periodizität zeigt, kann nach EWALD die langsam konvergierende Summe (3.44) in zwei Terme mit schneller Konvergenz und einem konstanten Term ersetzt werden: [308]

$$V = V_{dir} + V_{rec} + V_0 \quad (3.45)$$

$$V_{dir} = \frac{1}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{ij} \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\beta \vec{r}_{ij,\vec{n}})}{r_{ij,\vec{n}}} \quad (3.46)$$

$$V_{rec} = \frac{1}{8 \pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r V} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_{m_x} \sum_{m_y} \sum_{m_z} \frac{\exp(-(\pi \vec{m}/\beta)^2 + 2 \pi i \vec{m} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{\vec{m}^2} \quad (3.47)$$

$$V_0 = -\frac{\pi \beta}{4 \epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i q_i^2 \quad (3.48)$$

mit

$$\operatorname{erfc}(x) = (\sqrt{\pi}) \times \int_x^\infty \exp(-t^2) dt. \quad (3.49)$$

Über den Parameter β wird der Anteil der normalen Summen (Gleichung 3.46), der reziproken Summen (Gleichung 3.47) und von $\vec{m} = m_x, m_y, m_z$. festgelegt.

Der Rechenaufwand für den reziproken Anteil der Summe steigt mit $N^{3/2}$ an. Dieses Verfahren ist daher für große Systeme nicht geeignet.

3.5.9.2 Particle Mesh Ewald (PME)

Bei dieser von DARDEN *et al.* vorgeschlagenen [307] auf der EWALD Summation [10, 84, 306, 308] basierenden Methode wird β so groß gewählt, dass Atome, deren Abstand (r_{ij}) den *cutoff* Radius überschreiten, in der Gleichung 3.46 vernachlässigbar werden. Die reziproke Summe (Gleichung 3.47) wird dann durch eine Näherung beschrieben. Den Ladungen wird ein Gitter zugeordnet, dieses Fourier-transformiert und der reziproke Energieterm durch Summation über das Gitter im Impulsraum berechnet.

Dieser Algorithmus skaliert mit $N \cdot \log(N)$ und ist wesentlich schneller für mittlere und große Systeme als eine normale Ewald Summation. Bei sehr kleinen Systemen ist die normale Ewald Summation allerdings schneller [84].

3.5.9.3 Reaction-Field

Das auf eine Ladung wirkende elektrostatische Feld wird bei dieser Methode [10, 15, 84] in zwei Terme zerlegt. $V_{\text{Höhle}}$ beinhaltet die Wechselwirkung mit Ladungen innerhalb des *cutoff* ($r < r_c$) und der zweite $V_{\text{Kont.}}$ die Wechselwirkung mit dem homogenen Kontinuum außerhalb des *cutoff* Radius ($r \geq r_c$).

$$V_{RF} = V_{\text{Höhle}} + V_{\text{Kont.}} \quad (3.50)$$

Nach Einsetzen des Terms für die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des *cutoff* Radius (Gleichung 3.1) und von

$$V_{\text{Kont.}} = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} \frac{\epsilon_r - 1}{2 \epsilon_r + 1} \frac{r_{ij}^3}{r_c^3} \quad (3.51)$$

für die Wechselwirkung mit dem Kontinuum wird für die Berechnung der Gesamt-Wechselwirkung die Gleichung

$$V_{RF} = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} \left(1 + \frac{\epsilon_r - 1}{2 \epsilon_r + 1} \frac{r_{ij}^3}{r_c^3} \right) \quad (3.52)$$

erhalten. Dabei ist r_c der *cutoff* Radius, q_i und q_j sind die Punktladungen mit ihrem Abstand r_{ij} , ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Mediums und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Verlässt oder betritt ein Molekül die durch den *cutoff* Radius definierte Höhle um ein anderes Molekül, erfolgt durch die Änderung der Wechselwirkungen innerhalb der Höhle und dem Beitrag des Kontinuums jeweils ein diskontinuierlicher Sprung der Energie. Diese Änderungen heben sich nicht exakt gegenseitig auf. Daraus resultiert eine schlechte Energieerhaltung im Verlauf der Simulation. Durch die Reduzierung der Wechselwirkungen bei dem Übergang Höhle \leftrightarrow Kontinuum kann dieses Problem beseitigt werden.

Bei GROMACS werden die Wechselwirkungen bei dem Übergang Höhle \leftrightarrow Kontinuum reduziert, indem von dem Coulomb-Potenzial V_{RF} (Gleichung 3.52) ein konstanter Term abgezogen wird. Die Wechselwirkung am *cutoff* Radius (r_c) wird dann gleich Null [84].

$$V_{RF} = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}} \left(1 + \frac{\epsilon_r - 1}{2 \epsilon_r + 1} \frac{r_{ij}^3}{r_c^3} \right) - \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r_c} \frac{3 \epsilon_r}{2 \epsilon_r + 1} \quad (3.53)$$

Die Anwendung eines *Reaction-Field* zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen bei einer molekulardynamischen Simulation verursacht nur eine leichte

Verlängerung der Simulationsdauer. Es ist daher eine sehr effiziente Alternative zur Ewald Summation [322]. Eine potenzielle Schwierigkeit ist die notwendige Kenntnis der externen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r . Der Einfluss von ϵ_r auf die thermodynamischen Eigenschaften einer dipolaren Flüssigkeit ist aber klein. Die Werte müssen daher im allgemeinen nicht sehr genau sein [10].

Für die Solvatation von Methan in Wasser ist die Dielektrizitätskonstante allerdings eine sehr wichtige Größe. In dieser Arbeit werden aber bei den eigenen Simulationen nur Methanmodelle ohne elektrostatische Punktladungen verwendet. Der genaue Wert von ϵ_r hat daher für die Wechselwirkungen zwischen den Methan- und Wassermolekülen in den hier untersuchten Systemen keine Bedeutung.

3.5.9.4 Generalized Reaction Field (GRF)

Die als GRF in GROMACS implementierte Methode [84] von TIRONI *et al.* ist eine Weiterentwicklung des im vorherigen Abschnitt beschriebenen *Reaction-Fields* [312].

Dabei hat im Unterschied zum *Reaction-Field* das dielektrische Kontinuum auch eine Ionenstärke (I). Zunächst wird die Gleichung für das RF (3.53) mit

$$k_{RF} = \frac{1}{r_c^3} \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad (3.54)$$

$$c_{RF} = \frac{1}{r_c} + k_{RF} r_c^2 = \frac{1}{r_c} \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \quad (3.55)$$

in

$$V_{RF} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{r_{ij}} + k_{RF} r_{ij}^2 - c_{RF} \right) \quad (3.56)$$

umgeschrieben.

Die beiden Konstanten k_{RF} und c_{RF} werden unter Verwendung von κ^2 umformuliert.

$$\kappa^2 = \frac{2IF^2}{\epsilon_0\epsilon_r RT} = \frac{F^2}{\epsilon_0\epsilon_r RT} \sum_{i=1}^K c_i z_i^2 \quad (3.57)$$

$$k_{RF} = \frac{1}{r_c^3} \frac{(\epsilon_r - 1)(1 + \kappa r_c) + \epsilon_r (\kappa r_c)^2}{(2\epsilon_r + 1)(1 + \kappa r_c) + 2\epsilon_r (\kappa r_c)^2} \quad (3.58)$$

$$c_{RF} = \frac{1}{r_c} \frac{3\epsilon_r (1 + \kappa r_c + (\kappa r_c)^2)}{(2\epsilon_r + 1)(1 + \kappa r_c) + 2\epsilon_r (\kappa r_c)^2} \quad (3.59)$$

F ist die Faraday-Konstante, R die ideale Gaskonstante, T die absolute Temperatur, c_i die molare Konzentration der Atome i und z_i die Ladungszahl von Atom i bei K verschiedenen Atomen. Bei dem Grenzwert der Ionenstärke (I) von 0 wird $\kappa = 0$ und die Gleichungen reduzieren sich zu denen für das normale RF.

3.5.10 *Thermodynamische Integration* (TI)

Diese Methode zur Berechnung der freien Enthalpiedifferenz [11, 84, 323–325] gilt als aufwendig, aber auch als sehr zuverlässig [11]. Sie ist ebenfalls für die Berechnung von Entropieunterschieden geeignet [326].

Bei der TI wird die Hamilton Funktion H mit den Impulskoordinaten p und den Ortskoordinaten r des Systems so verändert, dass sie eine Funktion des neuen Kopplungsparameters λ wird.

$$H = H(p, r, \lambda) \quad (3.60)$$

λ wird im Verlauf der Simulation so angepasst, dass sich der Hamilton–Operator von einem, der den Zustand A des Systems beschreibt, in einen Operator für den Zustand B des Systems verändert. Die Änderung muss dabei so langsam erfolgen, dass sich das System immer im Gleichgewicht befindet. Nach WOOD entsteht ein systematischer Fehler bei der TI, weil die Hamilton–Funktion das System nur mit einer zeitlichen Verzögerung korrekt beschreibt [327].

$$H(p, r, \lambda = 0) = H^A(p, r) \quad H(p, r, \lambda = 1) = H^B(p, r) \quad (3.61)$$

Entspricht die Zustandsfunktion (Δ) eines (N, p, T) –Ensembles dem Gleichgewichts–Ensemble einer molekulardynamischen Simulation bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, kann aus Δ die freie Enthalpie G des Systems berechnet werden [84].

Mit der Planck–Konstante h , der Boltzmann–Konstante k_B , der Temperatur T , dem Volumen V und der Teilchenzahl N ergibt sich:

$$\begin{aligned} G(\lambda) &= -k_B T \ln \Delta \\ \Delta &= \frac{1}{h^{3N} N!} \iiint \exp\left(-\frac{H(q, r, \lambda) - pV}{k_B T}\right) dp dr dV \end{aligned} \quad (3.62)$$

Die Differenz ΔG von A und B kann durch Integration der Ableitungen nach λ bestimmt werden.

$$G^B(p, T) - G^A(p, T) = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{N, p, T, \lambda} d\lambda \quad (3.63)$$

Nur die Start– und Endpunkte der Simulationen, bei denen der Wert für λ eins bzw. Null beträgt, entsprechen physikalisch relevanten Systemen. Die Informationen über das System bei Werten für λ zwischen diesen Werten haben keine unmittelbare physikalische Bedeutung. KONING *et al.* haben allerdings ein Verfahren vorge-

schlagen, bei dem alle Zwischenzustände physikalisch relevante Informationen liefern können [328].

3.5.10.1 Abhängigkeit der Wechselwirkungspotenziale von λ

Die Wechselwirkungspotenziale müssen bei der Thermodynamischen Integration angepasst werden, da die Hamilton-Funktion zusätzlich eine Funktion von λ ist.

Die gerichteten Wechselwirkungen werden in GROMACS linear interpoliert. Die ungerichteten Wechselwirkungen können entweder linear oder über *soft-core* Wechselwirkungen interpoliert werden [84].

3.5.10.1.1 Coulomb Wechselwirkung Verändert sich die Punktladung eines Teilchens bei der Variation von λ , werden seine Coulomb Wechselwirkungen bei GROMACS nicht mehr mit der Gleichung 3.1, sondern nach

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{rf}r_{ij}} [((1-\lambda)r_i^A + \lambda r_i^B) \cdot ((1-\lambda)r_j^A + \lambda r_j^B)] \quad (3.64)$$

berechnet [84].

3.5.10.1.2 Coulomb Wechselwirkung bei Verwendung eines *Reaction-Field* Verändert sich die Ladung eines Teilchens bei der Variation von λ , werden seine Coulomb Wechselwirkungen bei GROMACS nicht mehr mit der Gleichung 3.56, sondern nach

$$V_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{ij}} + k_{rf}r_{ij}^2 - c_{rf} \right] [((1-\lambda)r_i^A + \lambda r_i^B) \cdot ((1-\lambda)r_j^A + \lambda r_j^B)] \quad (3.65)$$

berechnet [84].

3.5.10.1.3 Lennard-Jones Wechselwirkung Verändert sich im Verlauf der Simulation die Atomart bei der Variation von λ , wird die Lennard-Jones Wechselwirkung zwischen den Teilchen i und j mit ihrem Abstand r_{ij} bei GROMACS mit der Gleichung

$$V_{LJ} = \frac{((1-\lambda)C_{12}^A + \lambda C_{12}^B)}{r_{ij}^{12}} - \frac{(1-\lambda)C_6^A + \lambda C_6^B}{r_{ij}^6} \quad (3.66)$$

beschrieben [84].

Die Parameter C_6 und C_{12} lassen sich nach

$$C_6 = 4\epsilon\sigma^6 \quad (3.67)$$

und

$$C_{12} = 4\epsilon\sigma^{12} \quad (3.68)$$

aus den Kraftfeldparametern σ_{ij} und ϵ_{ij} berechnen.

3.5.10.2 *Soft-core* Wechselwirkungen

Entstehen Teilchen aus dem Nichts oder verschwinden sie (λ nahe 0 oder 1), ist die lineare Interpolation der Lennard–Jones und Coulomb–Potenziale problematisch [329]. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von *soft-core* Potenzialen [42, 84, 329, 330], um die in diesen Fällen auftretenden Singularitäten aus den Potenzialen zu entfernen [331].

Bei GROMACS werden dafür die Gleichungen

$$\begin{aligned} V_{SC}(r) &= (1 - \lambda) V^A(r_A) + \lambda V^B(r_B) \\ r_A &= (\alpha \sigma_A^6 \lambda^2 + r^6)^{\frac{1}{6}} \\ r_B &= (\alpha \sigma_B^6 (1 - \lambda)^2 + r^6)^{\frac{1}{6}} \end{aligned} \quad (3.69)$$

verwendet [84]. V^A und V^B sind die normalen Lennard–Jones oder elektrostatischen Potenziale des Systems A ($\lambda = 0$) und des Systems B ($\lambda = 1$). σ ist der van der Waals Radius aus dem Lennard–Jones Potenzial. Sollte sein Wert in dem Potenzial gleich null sein, wird er auf einen vordefinierten Wert gesetzt. Der *soft-core* Parameter α kontrolliert hauptsächlich die Höhe des Potentials in der Umgebung von $r = 0$.

Bei $r > \alpha^{\frac{1}{6}}\sigma$ verändern r_A und r_B die Wechselwirkungen bei mittleren Werten von λ nur sehr wenig. Wird r kleiner, nähert sich die *soft-core* Wechselwirkung schnell einem konstanten Wert an.

Die bei den eigenen Simulationen der aus Methan und Wasser bestehenden Systeme verwendeten Werte für die *soft-core* Parameter ($\sigma = 0,3$ nm, $\alpha = 1,51$) entsprechen den von VILL und MARK bei ihren Simulationen mit GROMACS verwendeten [42].

3.6 Ausgewählte Algorithmen des Programmpakets GROMACS

GROMACS beinhaltet zahlreiche Algorithmen, um die Simulationsergebnisse zu berechnen. In dem folgenden Abschnitt werden die für eine Auswertung der eigenen Simulationen besonders relevanten Algorithmen kurz dargestellt.

3.6.1 Radiale Verteilungsfunktionen

Diese Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit im Vergleich zu einer Zufallsverteilung identischer Dichte an, mit der zwei Teilchen (A, B) in dem Abstand r_{AB} gefunden werden. Bei $g_{AB}(r) > 1$ ist die Wahrscheinlichkeit größer und bei $g_{AB}(r) < 1$ kleiner, als bei einer Zufallsverteilung, dass sich A und B in dem Abstand r von einander aufhalten. Der Wert $g_{AB}(r) = 1$ entspricht einem unstrukturierten System.

Die radiale Verteilungsfunktion (rdf) zwischen den beiden Teilchen A und B ist bei GROMACS wie folgt definiert [84]:

$$g_{AB}(r) = \frac{(\rho_B(r))}{(\rho_B)_{\text{local}}} = \frac{1}{(\rho_B)_{\text{local}}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (3.70)$$

Dabei ist $(\rho_B(r))$ die Teilchendichte von Teilchen B im Abstand r von Teilchen A und $(\rho_B)_{\text{local}}$ der Mittelwert der Teilchendichte von Teilchen B über alle Schalen um Teilchen A des Radius r_{max} . Der Wert für r_{max} entspricht dabei gewöhnlich der halben Länge der primären Simulationszelle. Praktisch wird das System in kugelsymmetrische Schalen (von r bis $r + dr$) unterteilt, und anstatt der δ -Funktion ein Histogramm erstellt.

3.6.2 Berechnung der Temperatur

Nach dem Gleichverteilungssatz der Energie liefert im Gleichgewicht jeder Freiheitsgrad eines Teilchens einen Beitrag von $\frac{1}{2} k_B T$ zu dessen kinetischer Energie. Aus dem Mittelwert der kinetischen Energie über den Zeitraum einer molekulardynamischen Simulation eines Systems mit N Teilchen $\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i^2 \right\rangle$ kann mit

$$\frac{\left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle}{n_f N k_B} = T \quad (3.71)$$

die mittlere Temperatur T des Systems berechnet werden. Notwendig dafür ist die Kenntnis der Anzahl der Freiheitsgrade pro Teilchen (n_f), der Boltzmann-Konstante (k_B) und der Massen (m_i) und Geschwindigkeiten (v_i) der N Teilchen des Systems.

3.6.3 Berechnung des Drucks

Der Druck kann aus dem Virialsatz $\bar{E}_{\text{kin}} = [\bar{V}]$ in der Form

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle \quad (3.72)$$

bestimmt werden [12].

Die wirkenden Kräfte \vec{F}_i des Systems mit ihren Abständen r_i werden in die Paar-Wechselwirkungskräfte \vec{F}_{ij} mit den Abständen r_{ij} und die von den Gefäßwänden ausgeübten Kräfte \vec{F}_i mit den Abständen (r_i) zerlegt.

$$\left\langle \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle = \left\langle \sum_i \vec{F}_i^{\text{Wand}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i<j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle \quad (3.73)$$

Die Einführung der makroskopischen Definition des Drucks ergibt

$$\left\langle \sum_i \vec{F}_i^{\text{Wand}} \cdot \vec{r}_i \right\rangle = - \oint p \vec{r} \cdot d\vec{f}. \quad (3.74)$$

Durch Integration über die gesamte Oberfläche des Systems ergibt sich schließlich aus der Vektoranalysis für den Druck p

$$p = \frac{2}{3V} \langle E_{\text{kin}} \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i<j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle. \quad (3.75)$$

3.6.4 Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen

Die Lennard–Jones Wechselwirkung eines Teilchens mit einem anderen jenseits des *cutoff* ist (eine vernünftige Wahl des Radius vorausgesetzt) zwar sehr klein, aber ungleich Null. Durch die große Zahl dieser Wechselwirkungen summieren sie sich zu einem Betrag auf, der nicht vernachlässigt werden kann.

Bei dem Programmpaket GROMACS wird stets angenommen, dass der *cutoff* ausreichend groß gewählt wird und die ungerichteten abstoßenden Wechselwirkungen daher nicht korrigiert zu werden brauchen [84, 85]. Lediglich die ungerichteten anziehenden Wechselwirkungen können bei GROMACS um den Anteil jenseits des *cutoff* Radius korrigiert werden.

Durch die Art der Dispersionswechselwirkung sind die Korrekturen der Energie und des Drucks immer negativ. Die Energie wird nur um einen kleinen Betrag korrigiert, der außer bei Simulationen zur Bestimmung der Freien Energie vernachlässigt werden könnte. Bei dem Druck ist die Korrektur so groß, dass sie bei allen Simulationen durchgeführt werden sollte [85].

3.6.4.1 Korrektur der Energie

Ist das System jenseits des *cutoff* (r_c) homogen, kann der Beitrag der Dispersion zum Virial analytisch bestimmt werden. Die Dispersionsenergie zwischen zwei Teilchen

(i, j) in dem Abstand r_{ij} beträgt mit der Dispersionskonstanten C_6 dann

$$V_{\text{Disp.}}(r_{ij}) = -C_{6(ij)} r_{ij}^{-6}. \quad (3.76)$$

Eine kurze physikalische Interpretation des Terms r_{ij}^{-6} befindet sich in dem Abschnitt 3.2.2.2.

In einem periodischen System aus N Teilchen mit der Teilchendichte $\rho = N/V$ und einem *cutoff* lautet die Gleichung für den Beitrag der Lennard–Jones Wechselwirkung zu der Dispersionsenergie

$$V_{\text{Disp.}} = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty 4 \pi r^2 g(r) (V(r) - V_c(r)) dr. \quad (3.77)$$

$g(r)$ ist die radiale Verteilungsfunktion, $V(r)$ die gesamte Dispersionsenergie des Systems und V_c die Dispersionsenergie innerhalb des *cutoff* [85].

Bei der Verwendung eines einfachen *cutoff* ergibt sich

$$V_{\text{Disp.}} = -\frac{2}{3} N \rho \pi C_6 r_c^{-3} \quad (3.78)$$

wenn die Dichte innerhalb von r_c der durchschnittlichen Dichte des Systems entspricht und die radiale Verteilungsfunktion außerhalb von r_c 1 beträgt. Diese Gleichung gilt daher nur für homogene Systeme [85].

Bei einer homogenen Mischung wird die durchschnittliche Dispersionskonstante (C_6) nach

$$(C_6) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_i^N \sum_{j>i}^N C_{6(i,j)} \quad (3.79)$$

definiert [85].

3.6.4.2 Korrektur von Virial und Druck

Der die Dispersionswechselwirkung zwischen zwei Teilchen i und j beschreibende Skalar des Virials Ξ eines Systems lautet mit der Dispersionskonstanten $C_{6(ij)}$

$$\Xi = -\frac{1}{2} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} = 3 C_{6(ij)} r_{ij}^{-6}. \quad (3.80)$$

Der Druck ist gegeben durch:

$$p = \frac{2}{3V} (E_{\text{kin.}} - \Xi) \quad (3.81)$$

Die Korrektur des Virials um die Dispersionswechselwirkungen jenseits des *cutoff* lautet mit dem Virial des gesamten Systems Ξ , dem Virial innerhalb des *cutoff* Ξ_c und der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$:

$$\Xi_{\text{Disp.}} = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty 4 \pi r^2 g(r) (\Xi - \Xi_c) dr. \quad (3.82)$$

Wird ein einfacher *cutoff* verwendet und angenommen, dass der Wert für die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ außerhalb des *cutoff* einen Wert von 1 besitzt, folgt daraus für die Korrektur des Drucks

$$p_{\text{Disp.}} = -\frac{4}{3} \pi C_{6(ij)} \rho^2 r_c^{-3}. \quad (3.83)$$

Wie bereits dargestellt, folgt mit der Definitionsgleichung für den mittleren Dispersionskoeffizienten (Gleichung 3.79)

$$p_{\text{Disp.}} = -\frac{4}{3} \pi \langle C_6 \rangle \rho^2 r_c^{-3} \quad (3.84)$$

für die Korrektur des Drucks [85].

3.7 Zusätzliche Methoden für die Auswertung der Simulationsergebnisse

Nicht alle der in dieser Arbeit diskutierten thermodynamischen und strukturellen Größen können mit den in dem Programmpaket GROMACS implementierten Algorithmen ausgewertet werden. Der folgende Abschnitt beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, nicht von GROMACS zur Verfügung gestellten Methoden für die Auswertung der Simulationsergebnisse.

3.7.1 Exzess chemisches Potenzial

In einer Veröffentlichung von KONRAD und LANKAU wird beschrieben, wie mit GROMACS das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser bestimmt werden kann [40].

Das Exzess chemische Potenzial μ von Methan in Wasser ist als der Unterschied zwischen dem chemischen Potenzial des unendlich verdünnten, gelösten Methans in dem Solvens und dem chemischen Potenzial des Methans als idealem Gas bei identischen Umgebungsbedingungen definiert. μ entspricht dem Unterschied der freien

Gibbs Energie zwischen einem Methanmolekül in wässriger Lösung (System A) und einem System, bei dem Methan und Wasser vollständig getrennt sind (System B). Die Differenz der freien Gibbs Energie dieser beiden Systeme und somit auch μ kann mit dem in GROMACS implementierten Verfahren der thermodynamischen Integration (siehe Abschnitt 3.5.10) bestimmt werden.

3.7.2 Temperaturabhängigkeit des Exzess chemischen Potentials, der Exzessentropie und der Exzessenthalpie

Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeiten des Exzess chemischen Potentials μ wird ein Polynom der Form

$$\mu = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad (3.85)$$

an die Ergebnisse einer Reihe von bei identischem Druck durchgeführten Simulationen angepasst.

Es kann daher die Gleichung

$$S = - \left(\frac{\delta\mu}{\delta T} \right)_p = -b + 2cT + 3dT^2 + 4eT^3 \quad (3.86)$$

verwendet werden, um die Exzessentropie zu berechnen.

Die gewählten Simulationsbedingungen (siehe Abschnitt 7.5) erlauben es ebenfalls, die Exzessenthalpie H der Solvation mit der Gleichung

$$H = \mu + T \cdot S = a - cT^2 - 2dT^3 - 3eT^4 \quad (3.87)$$

zu bestimmen.

3.7.3 Henry-Konstante

Wie bereits in einem Artikel von KONRAD und LANKAU beschrieben [41], kann die Henry-Konstante aus mehreren molekulardynamischen Simulationen berechnet werden. Im folgenden wird dieses Verfahren ausführlich vorgestellt.

Die Löslichkeit von Methan in einer idealen wässrigen Lösung kann mit dem Henry-Gesetz beschrieben werden.

$$K_H = \lim_{x_{\text{solute}} \rightarrow 0} \left(\frac{f_{\text{sol}}}{x_{\text{sol}}} \right) \quad (3.88)$$

Dabei ist K_H die Henry-Konstante, x_{sol} der Molenbruch und f_{sol} die Fugazität des gelösten Stoffes.

Für die Ableitung der Gleichung zur Berechnung von K_H aus molekulardynamischen Simulationen wird die Solvatation von Methan in Wasser als einfache chemische Reaktion beschrieben.



Der chemische Antrieb dieser Reaktion $\Delta\mu$ kann aus der Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Gas berechnet werden.

$$\Delta\mu = \mu_{\text{sol}} - \mu_{\text{gas}} \quad (3.90)$$

$$= \mu_{\text{sol}}^\ominus + RT \ln \frac{c}{c^\ominus} - \mu_{\text{gas}}^\ominus - RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (3.91)$$

Dabei sind μ_{sol}^\ominus und μ_{gas}^\ominus die chemischen Potentiale des Methans in der Gasphase und in der Lösung unter Standardbedingungen, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. c^\ominus repräsentiert die Standardbedingungen von 1 mol/l und p^\ominus einen Standarddruck von 100 kPa.

Das chemische Gleichgewicht wird erreicht, wenn der Antrieb der Reaktionsvariablen $\Delta\mu = 0$ ist. Daher ist es möglich, die Gleichung 3.91 in der Form

$$\frac{p}{c} = \frac{p^\ominus}{c^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta\mu^\ominus}{RT}\right) = K_H^c \quad (3.92)$$

zu schreiben, wobei $\Delta\mu^\ominus = \mu_{\text{sol}}^\ominus - \mu_{\text{gas}}^\ominus$ die Differenz der Standardpotentiale und K_H^c die Henry-Konstante auf Basis der Löslichkeit des gelösten Stoffes ist.

Weil 1 l einer Standard Methanlösung 1 mol Methan enthält und 1 l Methangas unter Standardbedingungen nur 0,04 mol, ist es sinnvoll, die durch die Standarddefinition verursachten Unterschiede der chemischen Potentiale zu beseitigen. Die Konsequenzen der Lösung von Methan in Wasser können dann direkt beobachtet werden. Durch die Definition eines neuen Referenzzustandes wird dieses Ziel erreicht.

Der neue Referenzzustand wird im Unterschied zu dem Standardzustand mit einem offenen Kreis bezeichnet $^\circ$. Seine Definition für die Berechnung der Henry-Konstante K_H geht von einer Probe des Volumens V° mit einer gesättigten Methanlösung aus. Diese Probe definiert den Standard für das chemische Potenzial von Methan in wässriger Lösung μ_{sol}° , der durch die Temperatur T° , das Volumen V° und die Anzahl n_2° der Methanmoleküle in der Probe definiert ist. Die neue Referenzkonzentration ist dann

$$c^\circ = \frac{n_2^\circ}{V^\circ}. \quad (3.93)$$

Der zweite Referenzzustand (Methangas, μ_{gas}° wird durch Entfernen aller Wassermoleküle n_1° aus der Probe bei konstantem T° und V° erzeugt. Wird ideales

3.7. ZUSÄTZLICHE METHODEN FÜR DIE AUSWERTUNG DER SIMULATIONSERGEBNISSE

Verhalten für das gelöste Methangas angenommen, kann der neue Referenzdruck p° aus dem idealen Gasgesetz berechnet werden.

$$p^\circ = \frac{n_2^\circ RT^\circ}{V^\circ} \quad (3.94)$$

Bei Verwendung des neuen Referenzzustandes kann die Gleichung 3.92 mit einem neuen Satz Referenzvariablen in der folgenden Form geschrieben werden.

$$\frac{p}{c} = \frac{p^\circ}{c^\circ} \exp\left(\frac{\Delta\mu^\circ}{RT^\circ}\right) \quad (3.95)$$

Weil die Referenzzustände sich nur in der Anzahl der Wassermoleküle n_1° unterscheiden, ist es möglich, $\Delta\mu^\circ$ als das chemische Potenzial der Hydratation μ_{ex} zu identifizieren. Es fasst den Einfluss der Methan–Wasser Wechselwirkungen auf das chemische Potenzial des Methans zusammen.

$$\frac{p}{c} = \frac{p^\circ}{c^\circ} \exp\left(\frac{\mu_{\text{ex}}}{RT^\circ}\right) \quad (3.96)$$

Das Volumen der Probe V° in beiden Referenzzuständen (Gasphase und wässrige Lösung) ist identisch. Die Gleichungen 3.94 und 3.95 können daher kombiniert werden, um den präexponentiellen Faktor zu vereinfachen.

$$\frac{p}{c} = RT^\circ \exp\left(\frac{\mu_{\text{ex}}}{RT^\circ}\right) \quad (3.97)$$

Diese Gleichung ist für jede gegebene Temperatur T° gültig. Es ist daher im folgenden möglich, das Symbol T anstelle von T° zu verwenden, wenn μ_{ex} eine Funktion der Temperatur $T(\mu_{\text{ex}} = \mu_{\text{ex}}(T))$ wird.

Der Molenbruch X_2 ist ein alternatives Maß für die Konzentration des Methans.

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad \text{weil} \quad n_1 \gg n_2 \quad (3.98)$$

Die Löslichkeit von Methan in Wasser ist sehr klein und damit auch X_2 . Daher kann die Dichte der Lösung ρ_{sol} durch die Dichte des Lösungsmittels $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ersetzt werden.

$$V_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{\rho_{\text{sol}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{sol}}} \approx \frac{n_1 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.99)$$

Die Masse des Methans m_{CH_4} in der Probe ist viel kleiner als die des Wassers

$m_{H_2O} = n_1 \cdot M_{H_2O}$ ¹. Der Term m_{CH_4} kann daher vernachlässigt werden.

Durch die Kombination der Gleichungen 3.98 und 3.99 wird es möglich

$$\frac{p}{c} = \frac{p \cdot V_{\text{sol}}}{n_2} = \frac{p \cdot n_1 M_{H_2O}}{n_2 \cdot \rho_{H_2O}} = \frac{p \cdot M_{H_2O}}{X_2 \cdot \rho_{H_2O}} \quad (3.100)$$

zu schreiben. Aus der Gleichung 3.97 wird dann

$$\frac{p}{X_2} = \frac{RT \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \exp\left(\frac{\mu_{\text{ex}}}{RT}\right) = K_H^x \quad (3.101)$$

mit der Henry–Konstante auf Basis des Molenbruches des gelösten Stoffes K_H^x .

3.8 Simplex–Algorithmus

Der Text in diesem Abschnitt ist nahezu vollständig der eigenen Diplomarbeit entnommen [332].

Der mehrdimensionale downhill–Simplex–Algorithmus [60] nach NELDER und MEAD ist geeignet, um das Minimum einer Funktion mit mehreren, unabhängigen Variablen zu finden. Er ist aber im Hinblick auf die Anzahl der notwendigen Funktionsberechnungen nicht effizient, funktioniert aber bei fast jeder Funktion. Der ursprüngliche *C–Sourcecode* ist dem Buch von PRESS *et al.* [333] entnommen und wurde den speziellen Bedürfnissen angepasst. In dieser Arbeit wird eine von mir nach PERL portierte Version des bereits in meiner Diplomarbeit verwendeten Programms eingesetzt [332].

Der Simplex ist eine N dimensionale, geometrische Figur aus $N + 1$ Punkten, den verbindenden Linien und den daraus entstehenden polygonalen Flächen. In diesem Fall hat der Simplex einen endlichen N –dimensionalen Rauminhalt. Wird ein Punkt des Simplex als Ausgangspunkt ausgewählt, definieren die anderen N Punkte Vektoren, die den N –dimensionalen Vektorraum des Simplex aufspannen.

Bei der downhill–Simplex–Methode benötigt man zu Beginn mindestens $N + 1$ Punkte, die einen Startsimplex definieren. Aus dem Startpunkt P_0 werden die anderen Punkte nach

$$P_N = P_0 + \lambda \vec{e}_N \quad (3.102)$$

berechnet. Die \vec{e}_N sind N Einheitsvektoren und λ eine Konstante, welche der ersten Annahme der für das Problem charakteristischen Größenordnung entspricht.

¹ M_{H_2O} ist die molare Masse des Wassers

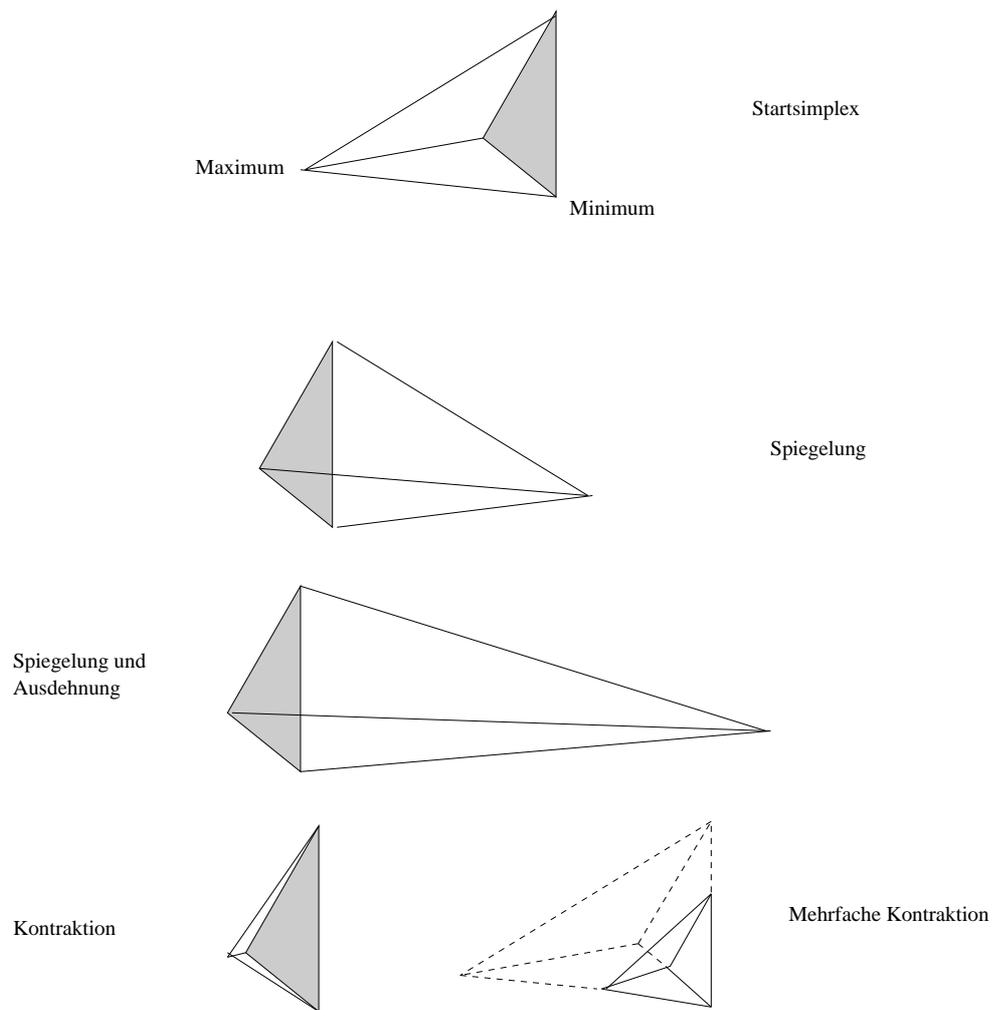


Abbildung 3.8: Mögliche Schritte des Simplex.

Der Algorithmus führt nun eine Reihe von Schritten durch, wobei die meisten an der Stelle mit dem höchsten Wert der Zielfunktion durchgeführt werden. Jeder dieser als Reflexion bezeichneten Schritte verläuft durch die gegenüberliegende Oberfläche des Simplex zu einem niedrigeren Punkt. Bei diesen Schritten muss sichergestellt werden, dass sich das innere Volumen des Simplex nicht ändert. Gelingt die Reflexion, wird der gleiche Vorgang mit einer größeren Schrittweite wiederholt. Weitere Möglichkeiten für einen Schritt stellen Kontraktionen entlang einer Dimension von einem Maximum weg oder Kontraktionen entlang aller Dimensionen zu einem niedrigen Punkt hin dar (siehe Abbildung 3.8). Ist der durch einen erfolgreichen Schritt erhaltene Wert der Zielfunktion kleiner als ein vorgegebener Wert, der als Abbruchkriterium dient, wird der Algorithmus abgebrochen. Der Simplex umschließt dann das gefundene Minimum der Zielfunktion.

Das Optimierungsziel ist in diesem Fall die erfolgreiche Reproduktion der experimentellen Henry–Konstante mit einer molekulardynamischen Simulation. Zu diesem Zweck wurde die Gleichung 3.101 nach μ umgestellt, um den Zielwert für das Exzess chemische Potenzial zu berechnen und der Algorithmus aus der eigenen Diplomarbeit [332] entsprechend modifiziert.

$$\mu = \ln \left(\frac{K_H M_{H_2O}}{RT \rho_{H_2O}} \right) \cdot RT \quad (3.103)$$

Weil das aus den Simulationen erhaltene Exzess chemische Potenzial μ sein Vorzeichen nicht wechselt, kann eine vereinfachte Form

$$F(\mu) = |\text{Zielwert} - \mu| \quad (3.104)$$

der Zielfunktion

$$F(\mu) = \sqrt{(\text{Zielwert} - \mu)^2} \quad (3.105)$$

verwendet werden.

Kapitel 4

Simulation der reinen Phasen

In diesem Kapitel werden die Simulationen der nur aus Wasser oder Methan bestehenden Systeme beschrieben. Zunächst werden sämtliche mit Wasser durchgeführten Simulationen und deren Konsequenzen für das Ziel dieser Arbeit besprochen, und im Anschluss daran die mit Methan durchgeführten Simulationen.

4.1 Wasser

Die Eigenschaften der in diesem Abschnitt miteinander verglichenen Wassermodele (SPC [106], SPC/E [106], MSPC/E [105], TIP3P [106], TIP4P [106] und TIP5P [107]) wurden in der Literatur zum Teil bereits sehr ausführlich diskutiert. Ein aussagekräftiger Vergleich der Modelle ist aber nur dann möglich, wenn die Simulationen unter den gleichen Bedingungen (z.B. Temperatur, Druck, Zahl der Moleküle und mit den gleichen Algorithmen durchgeführt werden [15, 189].

Der Einfluss von Simulationsparametern auf die Eigenschaften des Systems ist bisher systematisch nur selten untersucht worden [15, 180, 186, 204, 334]. In der Arbeit von BERENDSEN *et al.* werden zahlreiche Simulationen mit GROMACS [84, 335, 336] durchgeführt, um den Effekt einzelner Parameter auf die Simulationsergebnisse zu untersuchen [15]. Dieser Artikel ist eine hervorragende Quelle, um die Qualität der eigenen Ergebnisse abschätzen zu können. Neben den von BERENDSEN *et al.* untersuchten Wassermodele SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P werden in dieser Arbeit die Modelle TIP5P und MSPC/E zusätzlich in die Untersuchung mit einbezogen.

4.1.1 Variation der Simulationsparameter

Um den Einfluss der in der Literatur am häufigsten variierten Parameter auf die Ergebnisse von molekulardynamischen Simulationen zu untersuchen, werden die Er-

gebnisse der zahlreichen eigenen Simulationen statistisch ausgewertet und mit den Literaturdaten verglichen.

Jeweils eine eigene Simulation mit jeder möglichen Kombination aus den in der folgenden Auflistung der Simulationsparameter aufgeführten Werten wird statistisch ausgewertet. Die Werte der jeweiligen Parameter sind so ausgewählt, dass sie den in der Literatur üblichen Werten so genau wie möglich entsprechen. Sie betragen für:

- die Größe des Systems (216 oder 820 Wassermoleküle).
- den *cutoff* Radius der nicht-bindenden Wechselwirkungen (0,9 nm oder 1,2 nm).
- die Berücksichtigung der Lennard-Jones Wechselwirkung jenseits des *cutoff* Radius (keine Korrektur oder Korrektur von Druck und Energie).
- die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen (*cutoff*, *Reaction-Field*, *Generalized-Reaction-Field* oder *Particle Mesh Ewald*).

Die Simulationsergebnisse könnten ebenfalls von den Algorithmen abhängig sein, die verwendet werden, um Druck und Temperatur des Systems während der Simulation möglichst konstant zu halten. Neben den in der Literatur sehr häufig verwendeten Algorithmen nach BERENDSEN wird daher bei einigen eigenen Simulationen die Temperatur mit dem Verfahren von NOSÉ-HOOVER und der Druck nach dem Verfahren von PARRINELLO-RAHMAN konstant gehalten. Die Durchführung dieser Simulationen wird im Abschnitt 7.2.1.1 ausführlich beschrieben.

Exemplarisch werden an dieser Stelle die thermodynamischen Ergebnisse für SPC/E aufgeführt (siehe Tabelle 4.1). Die Resultate für die anderen Wassermodele befinden sich im Anhang (siehe Tabellen B.5, B.14, B.16, B.19 und B.22).

4.1.1.1 Thermodynamik

Die Simulationen mit den verschiedenen Wassermodelele werden jeweils mit identischen Parameterkombinationen durchgeführt. Dadurch können in diesem speziellen Fall aus den Mittelwerten und den Standardabweichungen der Dichten und mittleren potenziellen Energien Informationen über die Eigenschaften der untersuchten Wassermodelele abgeleitet werden.

4.1.1.1.1 Dichte Der Tabelle 4.2 mit der statistischen Auswertung der eigenen Simulationen können mehrere Trends für die Dichte entnommen werden:

- die Mittelwerte und die niedrigsten Werte für die jeweiligen Wassermodelele werden in der Reihenfolge SPC, TIP5P, TIP3P, TIP4P, SPC/E und MSPC/E größer.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{kor.} ⁽⁵⁾	ρ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$E_{\text{pot.}}^{(6)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T K	p 10^5 Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1002(9)	-46,8(0,4)	302(9)	1(691)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1013(10)	-47,1(0,3)	302(9)	1(697)
216	0,9	78,5	RF	keine	981(10)	-45,8(0,4)	303(9)	1(682)
216	0,9	78,5	RF	ED	992(11)	-46,1(0,4)	303(9)	1(689)
216	0,9	78,5	GRF	keine	979(10)	-45,8(0,4)	303(9)	1(682)
216	0,9	78,5	GRF	ED	991(11)	-46,1(0,4)	303(9)	1(694)
216	0,9	1,0	PME	keine	988(10)	-46,3(0,3)	300(9)	1(682)
216	0,9	1,0	PME	ED	1001(9)	-46,6(0,3)	300(9)	2(689)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1003(5)	-46,9(0,2)	302(5)	1(354)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1015(5)	-47,2(0,2)	303(5)	1(358)
820	0,9	78,5	RF	keine	979(6)	-45,7(0,2)	303(5)	1(352)
820	0,9	78,5	RF	ED	992(5)	-46,1(0,2)	303(5)	1(352)
820	0,9	78,5	GRF	keine	980(5)	-45,7(0,2)	303(5)	1(347)
820	0,9	78,5	GRF	ED	992(5)	-46,1(0,2)	303(5)	1(354)
820	0,9	1,0	PME	keine	986(5)	-46,3(0,2)	300(5)	1(350)
820	0,9	1,0	PME	ED	999(5)	-46,6(0,2)	300(4)	1(351)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1010(5)	-47,2(0,2)	301(5)	1(360)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1015(6)	-47,3(0,2)	301(5)	1(361)
820	1,2	78,5	RF	keine	990(5)	-46,3(0,2)	301(5)	1(350)
820	1,2	78,5	RF	ED	995(5)	-46,4(0,2)	301(5)	1(352)
820	1,2	78,5	GRF	keine	990(5)	-46,3(0,2)	301(5)	1(354)
820	1,2	78,5	GRF	ED	996(5)	-46,4(0,2)	301(5)	1(353)
820	1,2	1,0	PME	keine	993(5)	-46,5(0,2)	300(4)	1(349)
820	1,2	1,0	PME	ED	996(5)	-46,4(0,2)	301(5)	1(352)

⁽¹⁾ Anzahl der Wassermoleküle, ⁽²⁾ *cutoff* Radius, ⁽³⁾ Dielektrizitätskonstante, ⁽⁴⁾ elektrostatische Wechselwirkung (RF = *Reaction-Field*, GRF = *Generalized-Reaction-Field*, PME = *Particle Mesh Ewald*), ⁽⁵⁾ Lennard-Jones Wechselwirkung (ED = Korrektur von Druck und Energie), ⁽⁶⁾ mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls. Die Zahlen in Klammern sind die Standardabweichungen.

Tabelle 4.1: Thermodynamische Daten des SPC/E Modells bei Kopplung von Druck und Temperatur nach BERENDSEN.

- die höchsten Dichten für die jeweiligen Wassermodele nehmen in der Reihenfolge SPC, TIP5P, TIP3P, SPC/E, MSPC/E und TIP4P zu.
- die prozentuale Schwankung nimmt in der Richtung TIP4P, (SPC/E, MSPC/E), SPC, TIP3P und TIP5P zu. Während die Modelle der SPC-Familie sehr ähnliche Schwankungsbreiten zeigen, weicht das TIP4P-Modell von den übrigen Modellen der TIPxP-Familie deutlich nach unten ab.
- die Kopplung der Temperatur nach NOSÉ-HOOVER und des Druckes nach PARINELLO-RAHMAN führt im Vergleich zu der Kopplung nach BERENDSEN zu einer leichten Erhöhung der Dichte. Die prozentuale Schwankungsbreite verändert sich dagegen nicht.

Werden die Simulationen im einzelnen betrachtet, sind weitere Tendenzen zu erkennen:

- die Mittelwerte und statistischen Abweichungen sind bei der Verwendung von einem RF oder GRF im Rahmen der numerischen Genauigkeit identisch.
- bei ansonsten gleichen Simulationsbedingungen nimmt die Dichte in der Reihenfolge (RF, GRF), PME und *cutoff* zu. Die Unterschiede sind bei Verwendung des größeren *cutoff* Radius (1,2 nm) kleiner als bei der Verwendung eines *cutoff* Radius von 0,9 nm.
- die Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen um die durch den *cutoff* vernachlässigten Wechselwirkungen bewirkt eine Zunahme der Dichte. Diese Korrektur ist bei der Verwendung von PME etwas kleiner als bei den anderen Methoden zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen.
- wird das System unter Beibehaltung aller anderen Parameter durch Änderung der Molekülanzahl von 216 auf 820 vergrößert, halbiert sich der statistische Fehler des Mittelwertes.
- werden die elektrostatischen Wechselwirkungen mit der PME Methode berechnet, sinkt die Dichte bei einer Vergrößerung der Molekülanzahl von 216 auf 820 Moleküle immer.
- werden die elektrostatischen Wechselwirkungen mit einem RF oder GRF berechnet, ist die Änderung der Dichte bei einer Vergrößerung der Molekülanzahl von 216 auf 820 von dem Wassermodell abhängig. Bei TIP4P, TIP3P und SPC nimmt die Dichte zu und bei SPC/E ab. Bei MSPC/E und TIP5P bleibt die Dichte unverändert.

Modell	$\rho_{\min}^{(1)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\rho_{\max}^{(2)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\bar{\rho}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\Delta\rho$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	%
SPC ⁽³⁾	953	993	971,6	11,6	1,19
SPC/E ⁽³⁾	979	1015	994,9	10,8	1,09
SPC/E ⁽⁴⁾	981	1017	995,4	10,8	1,09
MSPC/E ⁽³⁾	1018	1055	1034,1	11,3	1,09
TIP3P ⁽³⁾	956	1009	979,2	14,7	1,50
TIP4P ⁽³⁾	972	1006	989,0	9,9	1,01
TIP5P ⁽³⁾	954	1005	975,3	15,1	1,55
Experimentell [337]	996,5				

Empirischer Mittelwert:
 $\bar{\rho} = \frac{\sum_n \bar{\rho}_n}{n}$
 Empirische Varianz:
 $\Delta\rho = \frac{\sum_n (\rho_n - \bar{\rho})^2}{n-1}$
 prozentuale Abweichung:
 $\% = \frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} \cdot 100$

⁽¹⁾ Geringste bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene Dichte. ⁽²⁾ Höchste bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene Dichte. ⁽³⁾ BERENDSEN Kopplung von Druck und Temperatur. ⁽⁴⁾ Kopplung nach NOSÉ–HOOVER für die Temperatur und PARINELLO–RAHMAN Kopplung für den Druck.

Tabelle 4.2: Dichte von Wasser bei 300 K und 100 kPa.

- eine Vergrößerung des *cutoff* Radius auf 1,2 nm bei Simulationen mit 820 Wassermolekülen bewirkt bei Verwendung von einem RF oder GRF immer eine Zunahme der Dichte. Bei der Verwendung eines PME nimmt die Dichte bei dem SPC/E Modell dagegen nicht zu. Wird ein einfacher *cutoff* verwendet, nimmt die Dichte bei dem TIP4P Modell nicht zu.

4.1.1.1.2 Mittlere potenzielle Energie Aus der Tabelle 4.3 mit der statistischen Auswertung der eigenen Simulationen ergeben sich folgende Zusammenhänge:

- das Minimum und der jeweilige Mittelwert der Modelle werden in der Reihenfolge TIP5P, TIP3P, TIP4P, SPC, MSPC/E und SPC/E negativer.
- das Maximum wird in der Reihenfolge TIP5P, TIP3P, SPC, TIP4P, MSPC/E und SPC/E negativer.
- die Varianz nimmt in der Reihenfolge TIP4P, SPC/E, MSPC/E, SPC, TIP3P und TIP5P zu. Die Modelle der SPC–Familie zeigen eine sehr ähnliche Varianz. Das TIP4P Modell zeigt eine deutlich geringere Varianz, als die anderen Modelle aus der TIPxP–Familie.
- die Kopplung des Druckes nach PARINELLO–RAHMAN und der Temperatur nach NOSÉ–HOOVER führt im Vergleich zu Simulationen mit der Kopplung nach BERENDSEN zu geringfügig negativeren Werten bei gleichzeitiger minimaler Reduzierung der Varianz.

Werden die Simulationen im einzelnen betrachtet, sind weitere Zusammenhänge zu erkennen:

- die Mittelwerte der potenziellen Energien und ihre statistischen Abweichungen sind bei der Verwendung eines RF oder GRF nahezu identisch.
- die verschiedenen Methoden zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen führen in der Richtung (RF, GRF), PME und *cutoff* zu negativeren Werten.
- die mittlere potenzielle Energie der Wassermoleküle ist nahezu unabhängig von der Anzahl der Wassermoleküle.
- die Vergrößerung des *cutoff* Radius auf 1,2 nm führt zu negativeren Werten. Der Effekt ist bei der PME Methode kleiner als bei den anderen Methoden zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen.
- bei einer Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkung jenseits des *cutoff* Radius wird außer bei dem Wassermodell TIP4P der Wert stets negativer. Bei TIP4P führt die Korrektur zu positiveren mittleren potenziellen Energien.

4.1.1.1.3 Temperatur und Druck des simulierten Systems Aus den zahlreichen durchgeführten Simulationen lassen sich für die Temperatur die folgenden Tendenzen erkennen:

- der statistische Fehler der Temperatur halbiert sich, wenn die Simulation nicht mit 216 sondern mit 820 Wassermolekülen durchgeführt wird.
- die Anwendung einer analytischen Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen um den Anteil jenseits des *cutoff* Radius hat keinen Einfluss auf die mittlere Temperatur des Systems.
- bei der Temperaturkopplung nach NOSÉ–HOOVER entspricht der Mittelwert der Temperatur stets dem vorgegebenen Zielwert.
- wird die Temperatur nach BERENDSEN gekoppelt, ist sie von der Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen abhängig.
 - Bei der Verwendung von PME entspricht die durchschnittliche Temperatur des Systems stets der vorgegebenen Temperatur.
 - Die durchschnittliche Temperatur steigt in der Reihenfolge PME, *cutoff* und (RF, GRF) an.

Modell	$E_{\text{pot, min}}^{(1)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$E_{\text{pot, max}}^{(2)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	\bar{E}_{pot} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	ΔE_{pot} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	%
SPC ⁽³⁾	-40,7	-42,2	-41,30	0,447	1,08
SPC/E ⁽³⁾	-45,7	-47,3	-46,42	0,474	1,02
SPC/E ⁽⁴⁾	-45,9	-47,4	-46,51	0,469	1,01
MSPC/E ⁽³⁾	-42,8	-44,3	-43,42	0,452	1,04
TIP3P ⁽³⁾	-39,0	-40,7	-39,75	0,563	1,42
TIP4P ⁽³⁾	-40,4	-41,8	-41,03	0,392	0,96
TIP5P ⁽³⁾	-37,6	-39,6	-38,43	0,597	1,55
Experimentell [15, 146, 147, 208]	-41,28	-41,7	-41,50	0,172	0,41

⁽¹⁾ Positivste bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene mittlere potenzielle Energie. ⁽²⁾ Negativste bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene mittlere potenzielle Energie. ⁽³⁾ BERENDSEN Kopplung von Druck und Temperatur. ⁽⁴⁾ Kopplung nach NOSÉ–HOOVER für die Temperatur und PARINELLO–RAHMAN Kopplung für den Druck.

Empirischer Mittelwert: $E_{\text{pot}}^- = \frac{\sum_n \bar{E}_{\text{pot},n}}{n}$

Empirische Varianz: $\Delta E_{\text{pot}} = \frac{\sum_n (E_{\text{pot},n} - \bar{E}_{\text{pot}})^2}{n-1}$

prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$

Tabelle 4.3: Mittlere potenzielle Energie von SPC/E Wasser bei 300 K und 100 kPa.

– Bei der Verwendung von *cutoff*, RF oder GRF

* steigt die Temperatur an, wenn die Größe des Systems von 216 auf 820 Wassermoleküle erhöht wird.

* sinkt die Temperatur ab, wenn der *cutoff* Radius eines aus 820 Molekülen bestehenden Systems von 0,9 nm auf 1,2 nm vergrößert wird.

Für die Abhängigkeit des Druckes von den Simulationsbedingungen zeigen sich die folgenden Zusammenhänge:

- die Beträge der statistischen Abweichungen des Druckes sind bis zu einem Faktor von deutlich über hundert größer als die Mittelwerte.
- die größten statistischen Schwankungen werden bei den Systemen aus 216 Wassermolekülen beobachtet.
- eine Änderung des *cutoff* Radius bei den größeren Systemen aus 820 Molekülen von 0,9 nm auf 1,2 nm hat keinen Einfluss auf die Druckschwankungen.
- bei der Kopplung des Druckes nach PARRINELLO–RAHMAN sind die statistischen Schwankungen ein wenig größer als bei einer Kopplung nach BEREND-

SEN.

- bei der Kopplung des Druckes nach BERENDSEN entspricht der Mittelwert des Druckes in fast allen Fällen der Zielvorgabe.
- die Verwendung von PARRINELLO–RAHMAN führt bei den Systemen mit 216 Molekülen zu Mittelwerten, die im Durchschnitt um den Faktor fünf zu groß sind. Bei den Systemen aus 820 Molekülen ist der Mittelwert des Druckes dann nur noch um den Faktor zwei größer als der vorgegebene Wert.

4.1.1.1.4 Diskussion der eigenen Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Die eigenen Simulationen haben übereinstimmend mit der Literatur [15] gezeigt, dass Dichte und mittlere potenzielle Energie des Systems bei der Vergrößerung der Molekülanzahl von 216 auf 820 im Rahmen der statistischen Schwankungen unverändert bleiben. Nur der statistische Fehler nimmt proportional zur Quadratwurzel der Molekülanzahl ab ($\sqrt{\frac{820}{216}} = 1,95$). Der limitierende Faktor für die statistische Qualität der Rechnung ist somit die Größe des Systems und damit die Rechnerausstattung. Die von JORGENSEN und MADURA bei Ihren Simulationen beobachtete deutliche Veränderung von Dichte und mittlerer potenzieller Energie bei dem Übergang von 216 zu 512 TIP4P Wassermolekülen wird von den Autoren aber als statistisch nicht signifikant eingestuft [181]. Die eigene Beobachtung, dass bei einer Erhöhung des *cutoff* Radius die Dichte steigt und die mittlere potenzielle Energie negativer wird, ist in der Literatur ebenfalls beschrieben [15].

NYMAND und LINSE deuten in Ihrem Artikel an, dass die Abhängigkeit der thermodynamischen Daten von der Systemgröße je nach dem angewendeten Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen unterschiedlich stark ausgeprägt ist [204]. Nach NYMAND und LINSE ist bei Verwendung der Ewald Summation eine Veränderung der thermodynamischen Daten bei einer Vergrößerung des Systems bereits ab 216 Wassermolekülen nicht mehr zu erwarten. Wird ein *Reaction-Field* benutzt, sollen dagegen mindestens 512 Wassermoleküle mit einem entsprechenden *cutoff* Radius notwendig sein [204]. Die größten hier untersuchten Systeme (820 Wassermoleküle, 1,2 nm *cutoff* Radius) sind basierend auf den Ergebnissen von NYMAND und LINSE groß genug. Bei einer weiteren Vergrößerung des Systems sollten keine Veränderungen der Dichte und mittleren potenziellen Energie mehr beobachtet werden können.

Der in dieser Arbeit gefundene Zusammenhang zwischen der Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen und der mittleren potenziellen Energie wird von Simulationsergebnissen in der Literatur gestützt. ROBERTS und

SCHNITKER [186] haben gezeigt, dass die potenzielle Energie des Systems bei der Verwendung eines einfachen *cutoff* negativer ist, als bei der Verwendung der Ewald Summation. Zusätzlich zeigen die Untersuchungen von BERENDSEN *et al.*, dass die potenzielle Energie bei der Verwendung eines einfachen *cutoff* negativer ist als bei der Verwendung eines *Reaction-Field*. Die Arbeiten von BERENDSEN *et al.* und von ROBERTS und SCHNITKER sind wegen der unterschiedlichen Simulationsbedingungen nicht direkt vergleichbar. Aus den Literaturdaten kann der aus den eigenen Simulationen abgeleitete Trend, dass die mittlere potenzielle Energie in der Reihenfolge *Reaction-Field*, PME und *cutoff* negativer wird, daher nicht eindeutig bestätigt werden.

Für die Abhängigkeit der Dichte von dem Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen kann eine Arbeit von BERENDSEN *et al.* herangezogen werden. Analog den eigenen Ergebnissen nimmt darin die Dichte ab, wenn kein normaler *cutoff*, sondern ein *Reaction-Field* verwendet wird [15].

Bei den neueren in der Literatur veröffentlichten Arbeiten werden entweder auf der Methode der Ewald Summation basierende Algorithmen oder ein *Reaction-Field* verwendet. Um die eigenen Resultate mit den Literaturergebnissen vergleichen zu können, muss daher eines dieser beiden Verfahren für die eigenen Simulationen ausgewählt werden. Aus den in der Literatur beschriebenen Simulationen geht nicht eindeutig hervor, welche Methode für das vorliegende Problem besser geeignet ist.

4.1.1.2 Radiale Verteilungsfunktionen

Die eigenen Simulationen mit den verschiedenen Wassermodellen werden jeweils mit identischen Parameterkombinationen durchgeführt (siehe Abschnitt 7.2.1.1). Nach der statistischen Auswertung können daher in diesem speziellen Fall aus den Mittelwerten und den Standardabweichungen der radialen Verteilungsfunktionen (Intensität und Peakposition) Informationen über die Eigenschaften der untersuchten Wassermodelle abgeleitet werden.

4.1.1.2.1 Variation des Wassermodells Die Abhängigkeit der Positionen des ersten Maximums von den Simulationsbedingungen ist bei allen Wassermodellen sehr gering (siehe Tabelle B.28). Werden nur die mit der BERENDSEN Kopplung durchgeführten Simulationen miteinander verglichen, nimmt die Varianz in der Reihenfolge TIP5P, MSPC/E, SPC/E, TIP3P, TIP4P und SPC leicht zu. Die Varianz der Intensitäten bei den mit der BERENDSEN Kopplung durchgeführten Simulationen ist mit bis zu einem Prozent (siehe Tabelle B.28) deutlich größer. Sie nimmt in der Reihenfolge MSPC/E, SPC, TIP3P, TIP4P, SPC/E und TIP5P zu.

Modell	$r_{\min}^{(1)}$ pm	$r_{\max}^{(2)}$ pm	\bar{r} pm	Δr pm	%
SPC ⁽³⁾	276	278	277,167	0,702	0,253
SPC ⁽⁴⁾	277	278	277,125	0,338	0,122
SPC/E ⁽³⁾	274	275	274,667	0,482	0,175
SPC/E ⁽⁴⁾	274	275	274,625	0,495	0,180
MSPC/E ⁽³⁾	270	271	270,792	0,415	0,153
TIP3P ⁽³⁾	277	278	277,292	0,550	0,198
TIP4P ⁽³⁾	275	277	276,333	0,565	0,204
TIP5P ⁽³⁾	274	276	275,083	0,408	0,148
Experimentell [118]	274	290	279,25	7,365	2,638

⁽¹⁾ Kleinste bei einer Simulation mit dem Wassermodell erhaltene Position des ersten Maximums. ⁽²⁾ Größte bei einer Simulation mit dem Wassermodell erhaltene Position des ersten Maximums. ⁽³⁾ BERENDSEN Kopplung von Druck und Temperatur. ⁽⁴⁾ Kopplung nach NOSÉ–HOOVER für die Temperatur und PARINELLO–RAHMAN Kopplung für den Druck.

Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n \bar{r}_n}{n}$

Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$

prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$

Tabelle 4.4: Position des ersten Maximum von g_{OO} bei 300 K und 100 kPa.

Modell	$g(r_{\min}^{(1)})$	$g(r_{\max}^{(2)})$	$\bar{g}(r)$	$\Delta g(r)$	%
	$g_{OO}(r)$	$g_{OO}(r)$	$g_{OO}(r)$	$g_{OO}(r)$	
SPC ⁽³⁾	2,79	2,86	2,83125	0,01895	0,669
SPC ⁽⁴⁾	2,80	2,89	2,83458	0,01933	0,682
SPC/E ⁽³⁾	2,99	3,09	3,05083	0,02733	0,896
SPC/E ⁽⁴⁾	3,02	3,09	3,06708	0,01654	0,539
MSPC/E ⁽³⁾	2,91	2,97	2,93333	0,01579	0,538
TIP3P ⁽³⁾	2,65	2,71	2,68292	0,01853	0,691
TIP4P ⁽³⁾	2,93	3,01	2,95958	0,02156	0,729
TIP5P ⁽³⁾	2,68	2,80	2,72958	0,02836	1,039
Experimentell [118]	2,18	2,84	2,50500	0,33808	13,496

⁽¹⁾ Kleinste bei einer Simulation mit dem Wassermode ll erhaltene Intensität des ersten Maximums. ⁽²⁾ Größte bei einer Simulation mit dem Wassermode ll erhaltene Intensität des ersten Maximums. ⁽³⁾ BERENDSEN Kopplung von Druck und Temperatur. ⁽⁴⁾ Kopplung nach NOSÉ–HOOVER für die Temperatur und PARINELLO–RAHMAN Kopplung für den Druck.

Empirischer Mittelwert: $\bar{g}(r) = \frac{\sum_n \bar{g}(r)_n}{n}$

Empirische Varianz: $\Delta g(r) = \frac{\sum_n (g(r)_n - \bar{g}(r))^2}{n-1}$

prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta g(r)}{\bar{g}(r)} \cdot 100$

Tabelle 4.5: Intensität des ersten Maximum von g_{OO} bei 300 K und 100 kPa.

Modell	$r_{\min}^{(1)}$ pm	$r_{\max}^{(2)}$ pm	\bar{r} pm	Δr pm	%
SPC ⁽³⁾	449	462	456,917	2,842	0,622
SPC ⁽⁴⁾	447	461	457,083	2,858	0,625
SPC/E ⁽³⁾	444	454	451,125	2,309	0,512
SPC/E ⁽⁴⁾	445	454	449,917	2,518	0,560
MSPC/E ⁽³⁾	443	448	445,083	1,349	0,303
TIP3P ⁽³⁾	--	--	--	--	--
TIP4P ⁽³⁾	441	450	444,042	2,596	0,585
TIP5P ⁽³⁾	446	455	451,542	2,686	0,595
Experimentell [118]	374	451	431,250	38,170	8,851

⁽¹⁾ Kleinste bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene Position des zweiten Maximums. ⁽²⁾ Größte bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene Position des zweiten Maximums. ⁽³⁾ BERENDSEN Kopplung von Druck und Temperatur. ⁽⁴⁾ Kopplung nach NOSÉ–HOOVER für die Temperatur und PARINELLO–RAHMAN Kopplung für den Druck.

Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r_n}{n}$

Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$

prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$

Tabelle 4.6: Position des zweiten Maximum von g_{OO} bei 300 K und 100 kPa.

Das Modell TIP3P zeigt kein zweites Maximum. Bei den übrigen Modellen ist die Position weitgehend von den Simulationsparametern unabhängig. Die Varianz unterscheidet sich bei den Wassermodellen nicht deutlich. Sie nimmt in der Reihenfolge MSPC/E, SPC/E, TIP4P, TIP5P und SPC zu. Die Intensitäten sind ebenfalls von den Simulationsparametern unabhängig. Die größte Varianz wird mit 1,2 % bei TIP5P beobachtet. Sie nimmt in der Reihenfolge TIP4P, MSPC/E, SPC/E, SPC und TIP5P zu.

4.1.1.2.2 Systemgröße und *cutoff* Radius Die Position der Extrema von g_{OO} ändern sich nicht, wenn die Größe des Systems von 216 auf 820 Moleküle erhöht wird (siehe Abbildung 4.1). Es wird lediglich ein auf statistischen Schwankungen beruhender Unterschied beobachtet. Auch die anschließende Vergrößerung des *cutoff* Radius auf 1,2 nm bewirkt keine Änderung der Positionen. Bei dem ersten Maximum nimmt die Intensität bei dem Übergang von 216 auf 820 Wassermoleküle ab. Wird der *cutoff* dann zusätzlich auf 1,2 nm erhöht, entspricht die Intensität wieder dem Wert des aus 216 Wassermolekülen bestehenden Systems. Eine Vergrößerung des Systems auf 820 Moleküle bewirkt keine Änderung der Intensität des ersten Minimums und zweiten Maximums. Bei der Erhöhung des *cutoff* Radius auf

Modell	$g(r_{\min}^{(1)})$ $g_{OO}(r)$	$g(r_{\max}^{(2)})$ $g_{OO}(r)$	$g(r)$ $g_{OO}(r)$	$\Delta g(r)$ $g_{OO}(r)$	%
SPC ⁽³⁾	1,04	1,07	1,0521	0,0078	0,740
SPC ⁽⁴⁾	1,04	1,06	1,0521	0,0066	0,625
SPC/E ⁽³⁾	1,09	1,11	1,1025	0,0079	0,720
SPC/E ⁽⁴⁾	1,08	1,11	1,1025	0,0085	0,768
MSPC/E ⁽³⁾	1,07	1,09	1,0804	0,0069	0,639
TIP3P ⁽³⁾	--	--	--	--	--
TIP4P ⁽³⁾	1,08	1,10	1,0888	0,0061	0,562
TIP5P ⁽³⁾	1,07	1,10	1,0867	0,0131	1,203
Experimentell [118]	1,01	1,16	1,1125	0,0690	6,201

⁽¹⁾ Kleinste bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene Intensität des zweiten Maximums. ⁽²⁾ Größte bei einer Simulation mit dem Wassermmodell erhaltene Intensität des zweiten Maximums. ⁽³⁾ BERENDSEN Kopplung von Druck und Temperatur. ⁽⁴⁾ Kopplung nach NOSÉ–HOOVER für die Temperatur und PARINELLO–RAHMAN Kopplung für den Druck.

Empirischer Mittelwert: $\bar{g}(r) = \frac{\sum_n \bar{g}(r)_n}{n}$

Empirische Varianz: $\Delta g(r) = \frac{\sum_n (g(r)_n - \bar{g}(r))^2}{n-1}$

prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta g(r)}{\bar{g}(r)} \cdot 100$

Tabelle 4.7: Intensität des zweiten Maximum von g_{OO} bei 300 K und 100 kPa.

1,2 nm nimmt die Intensität des ersten Minimums aber etwas ab, und die des zweiten Maximums etwas zu.

Bei der radialen Verteilungsfunktion g_{HH} ist die Lage der Extrema von der Größe des *cutoff* Radius und von der Anzahl der Wassermoleküle bei den untersuchten Systemen unabhängig (siehe Abbildung 4.2). Die Intensitäten der radialen Verteilungsfunktionen für die unterschiedlichen Systemgrößen und *cutoff* Radien unterscheiden sich erst, wenn der *cutoff* Radius des größeren Systems auf 1,2 nm angehoben wird. Die Intensität des ersten Maximums ist dann etwas größer und die des ersten Minimums kleiner als bei den beiden anderen Systemen. Bei den weiteren Extrema ist kein statistisch signifikanter Unterschied vorhanden.

4.1.1.2.3 Elektrostatische Wechselwirkungen Die radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} sind bei der Verwendung eines *Reaction-Fields* oder eines *Generalized-Reaction-Fields* absolut identisch (siehe Abbildungen 4.3 und 4.4).

Die Position des ersten Maximums von g_{OO} verschiebt sich bei der Verwendung eines einfachen *cutoff* oder PME im Vergleich zu der Verwendung eines RF (GRF) um den gleichen Betrag in Richtung größerer Abstände. Die Intensität nimmt in der Reihenfolge *cutoff*, RF (GRF) und PME leicht zu. Die Position des ersten Minimums

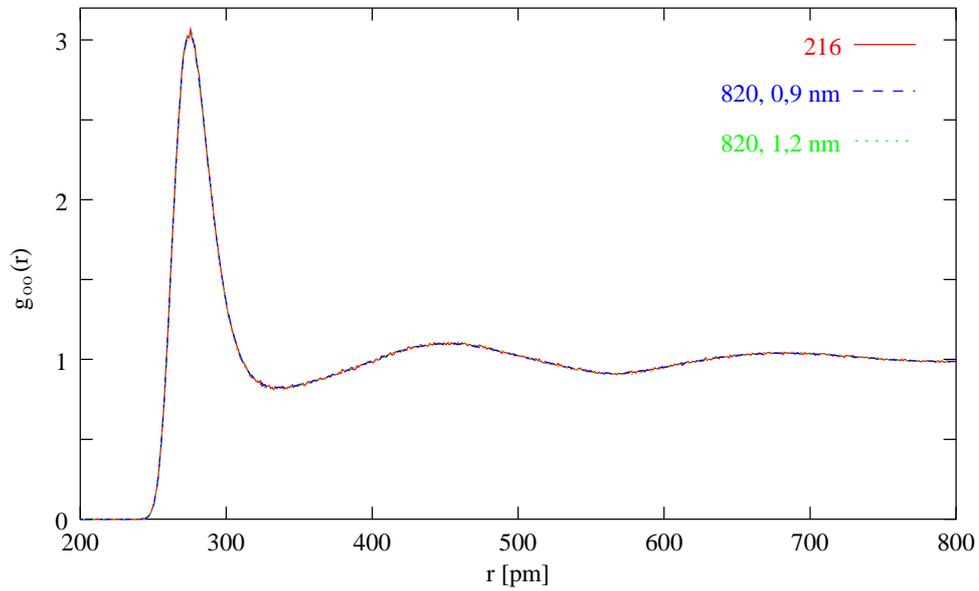
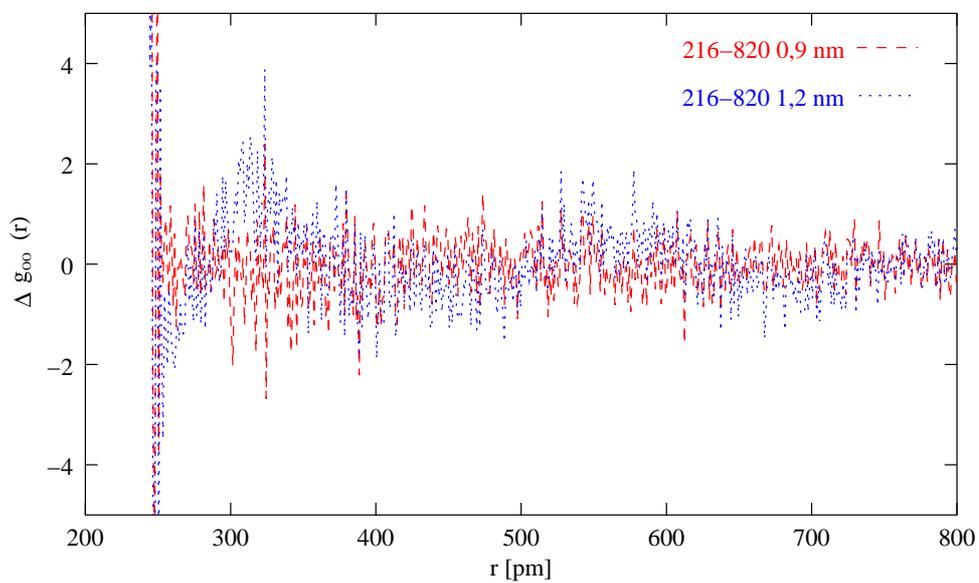
(a) g_{OO} (b) Δg_{OO}

Abbildung 4.1: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{OO}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Systemgrößen und *cutoff* Radien.

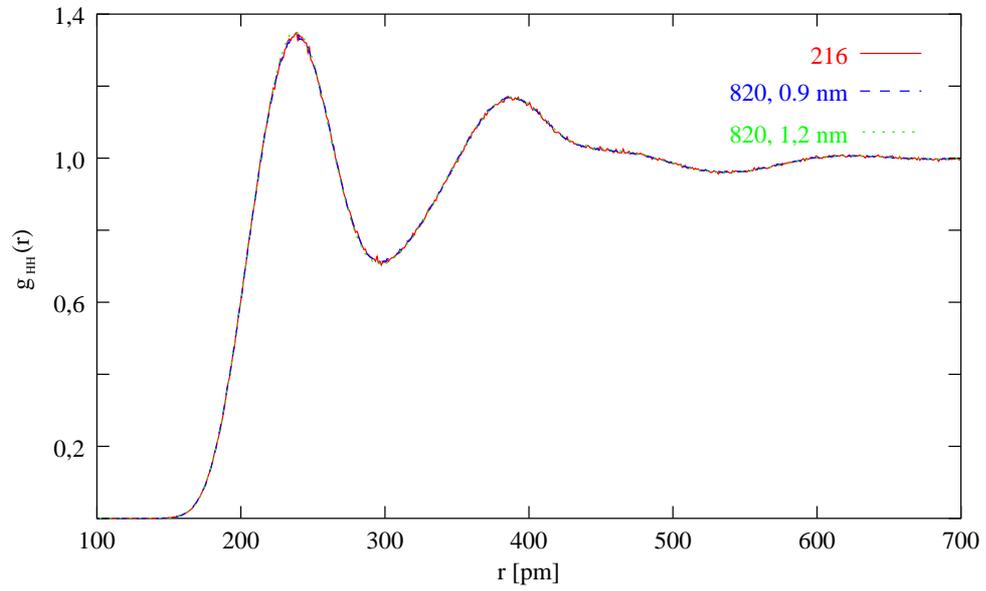
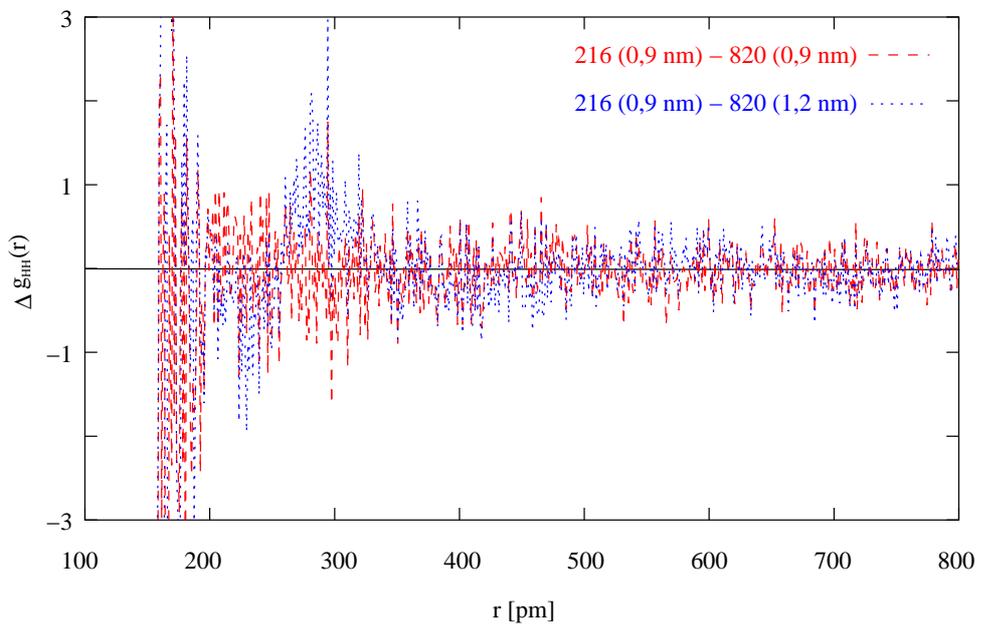
(a) g_{HH} (b) Δg_{HH}

Abbildung 4.2: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{HH}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Systemgrößen und *cutoff* Radien.

verschiebt sich in der Reihenfolge RF (GRF, einfacher *cutoff* und PME in Richtung größerer Abstände. Die Intensität nimmt dabei in der Reihenfolge PME, RF und *cutoff* zu. Die Position des zweiten Maximum ist bei allen verwendeten Verfahren identisch. Die Intensität nimmt bei Verwendung eines einfachen *cutoff* im Vergleich zu der Verwendung eines RF (GRF) leicht ab und bei PME leicht zu. Die Position des zweiten Minimums ist von der Wahl der Methode abhängig. Im Vergleich zu der Verwendung eines RF (GRF) ist sie bei einem *cutoff* in Richtung kleinerer und bei PME in Richtung größerer Abstände verschoben. Die Intensitäten sind bei der Verwendung von einem RF (GRF) oder einem *cutoff* identisch, bei der Verwendung von PME jedoch etwas kleiner.

Ein Vergleich der radialen Verteilungsfunktionen g_{HH} zeigt, dass die Positionen der Extrema von der Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen unabhängig sind. Nur die Intensitäten der beiden ersten Extrema zeigen kleine Unterschiede. Bei dem Maximum nimmt die Intensität in der Reihenfolge *cutoff*, RF (GRF) und PME ab und bei dem Minimum in der Reihenfolge PME, RF (GRF) und *cutoff*.

4.1.1.2.4 Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen Werden bei den Simulationen keine Korrekturen oder nur Korrekturen der Energie für den Anteil der Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* Radius durchgeführt, sind die radialen Verteilungsfunktionen identisch. Nur bei einer zusätzlichen Korrektur des Druckes verändern sich die radialen Verteilungsfunktionen (siehe Abbildungen 4.5 und 4.6) wie man an der zunehmenden Strukturierung erkennen kann.

Bei der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} ist die Position der Extrema bis auf eine Ausnahme unabhängig von der Art der durchgeführten Korrekturen. Das zweite Minimum ist bei der Korrektur von Druck und Energie leicht in Richtung kleinerer Abstände verschoben. Die Intensitäten der ersten drei Extrema unterscheiden sich bei einer Korrektur von Energie und Druck ebenfalls. Sie ist nach der Korrektur bei den beiden Maxima etwas geringer als ohne. Das erste Minimum ist dagegen nach der Korrektur von Energie und Druck etwas größer. Bei dem zweiten Minimum bleibt die Intensität durch die Korrektur unverändert.

Bei den Extrema von g_{HH} zeigt sich nur für das erste Minimum ein Einfluss der Korrektur auf die Position. Sie ist bei Anwendung einer Druck– und Energiekorrektur etwas in Richtung kleinerer Abstände verschoben. Die Intensitäten unterscheiden sich nur bei dem zweiten Maximum nicht. Das erste Maximum nimmt durch die Korrektur von Energie und Druck in der Intensität ab und die beiden Minima zu.

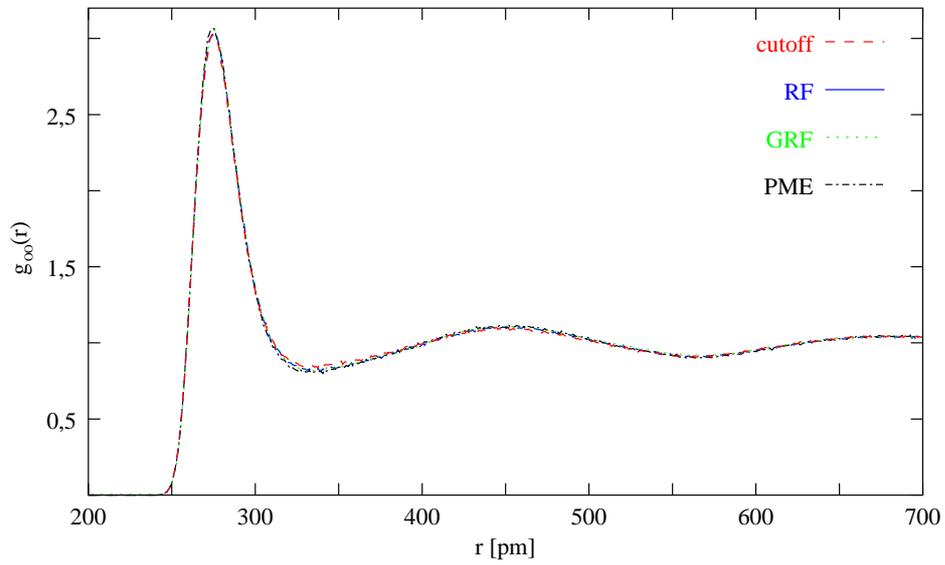
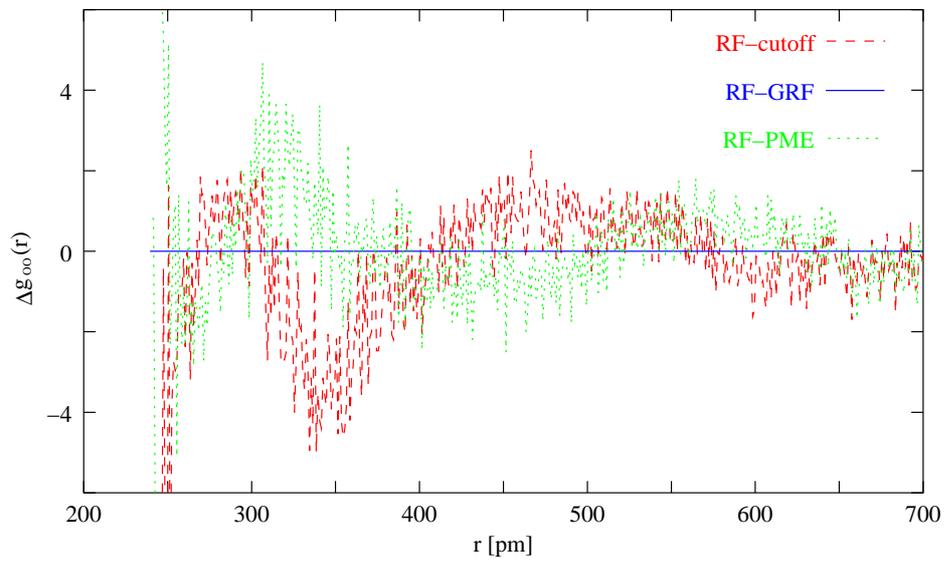
(a) g_{OO} (b) Δg_{OO}

Abbildung 4.3: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{OO}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen.

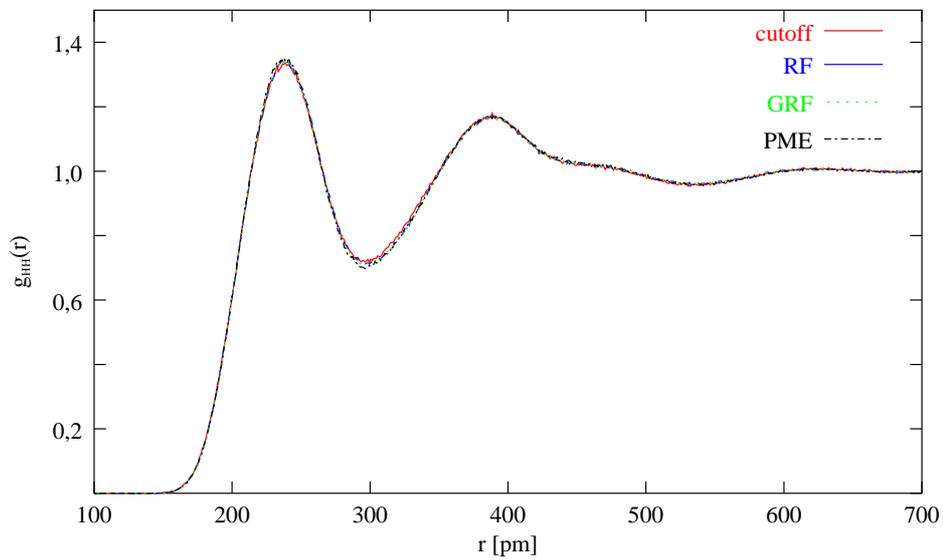
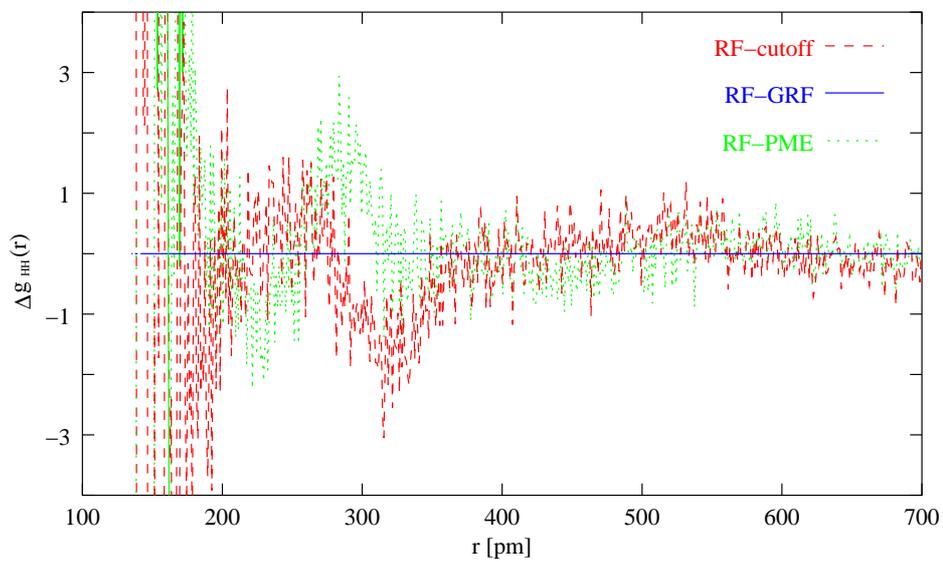
(a) g_{HH} (b) Δg_{HH}

Abbildung 4.4: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{HH}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen.

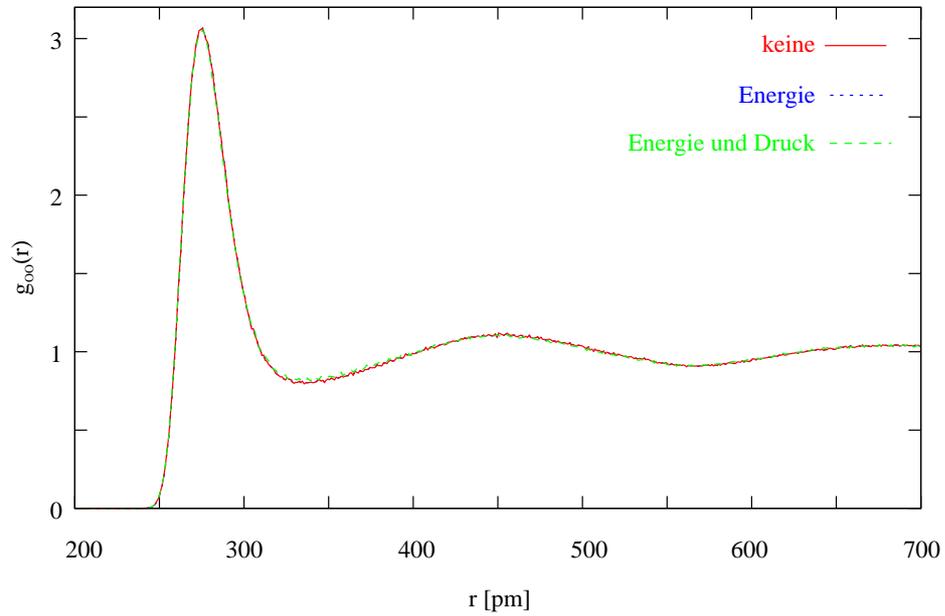
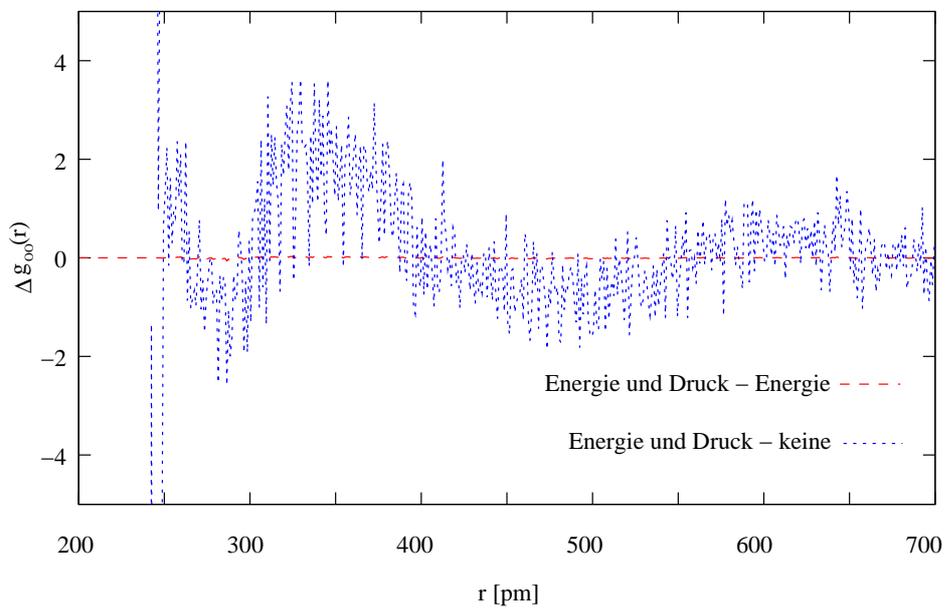
(a) g_{OO} (b) Δg_{OO}

Abbildung 4.5: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{OO}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Verfahren zur Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* Radius.

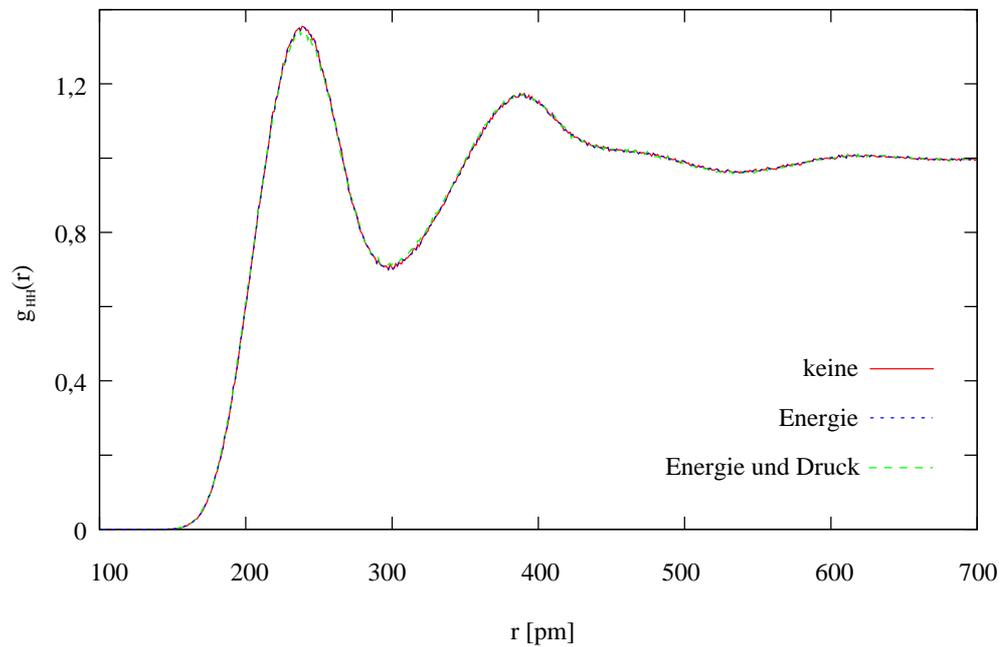
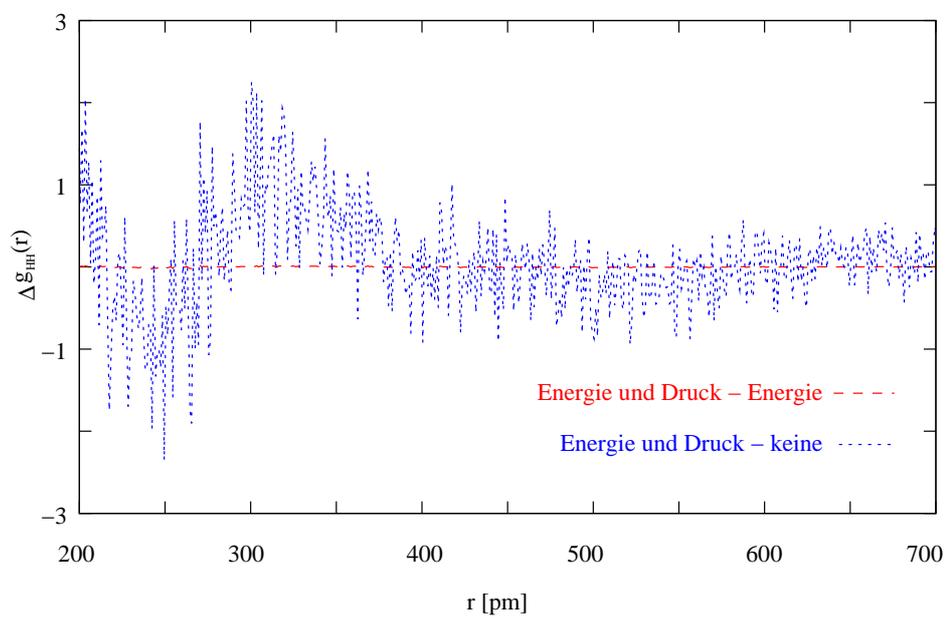
(a) g_{HH} (b) Δg_{HH}

Abbildung 4.6: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{HH}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Verfahren zur Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* Radius.

4.1.1.2.5 Kopplung von Temperatur und Druck Die Form der radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} ist weitgehend unabhängig von der gewählten Methode für die Kopplung des Systems an die Referenztemperatur und den Referenzdruck (siehe Abbildungen 4.7 und 4.8).

Bei g_{OO} ist nur die Position des ersten Maximums bei der Kopplung nach BERENDSEN etwas in Richtung größerer Abstände verschoben und die Intensität etwas kleiner als bei der Verwendung von NOSÉ-HOOVER für die Temperatur und PARRINELLO-RAHMAN für den Druck.

Bei g_{HH} ist die Intensität des ersten Minimums bei der Kopplung nach BERENDSEN etwas größer als bei der Verwendung von NOSÉ-HOOVER und PARRINELLO-RAHMAN. Die übrigen Positionen und Intensitäten dieser radialen Verteilungsfunktion sind nicht von dem Verfahren zur Kopplung des Drucks und der Temperatur abhängig.

4.1.1.2.6 Diskussion der eigenen Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur Die radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} der Wassermodelle SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P bei BERENDSEN *et al.* lassen vermuten, dass die Auflösung bei den Peakpositionen 5 pm beträgt [15]. Die Auswertung der eigenen radialen Verteilungsfunktionen hat dagegen eine Auflösung von einem pm. Die unmittelbare Vergleichbarkeit ist daher etwas eingeschränkt.

Position und Intensität des ersten Peaks von g_{OO} aus den eigenen Simulationen und den Literaturdaten von BERENDSEN *et al.* (siehe Tabellen 4.8 und 4.9) stimmen innerhalb der Auswertungsgenauigkeit sehr gut überein. Die Unterschiede bei dem zweiten Peak zwischen den Simulationen von BERENDSEN *et al.* und den eigenen sind etwas größer. Ein Grund dafür ist die im Vergleich zu dem ersten Peak wesentlich größere Breite des zweiten Peak. Wird dieser Umstand berücksichtigt, stimmen die Intensitäten und Positionen aus der Literatur bei den Modellen SPC, SPC/E und TIP4P mit den eigenen Ergebnissen sehr gut überein. Die Intensitäten des zweiten Peak von TIP3P sind in der Literatur mit einem Wert von maximal 1,01 so gering, dass es fragwürdig ist, überhaupt von einem Maximum zu sprechen. Bei den eigenen Simulationen liegen die Intensitäten bei ähnlichen Werten, so dass hier nicht von einem Maximum gesprochen wird.

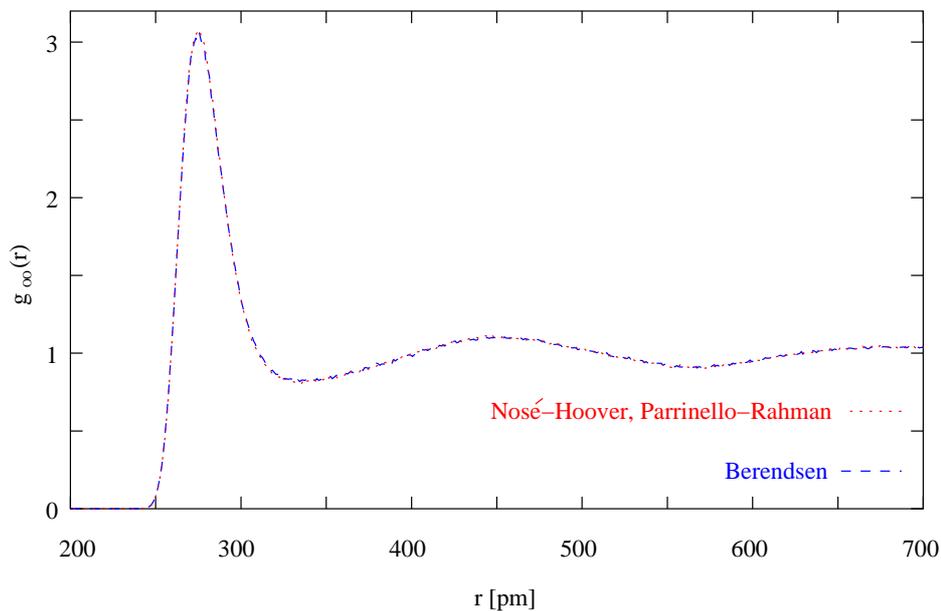
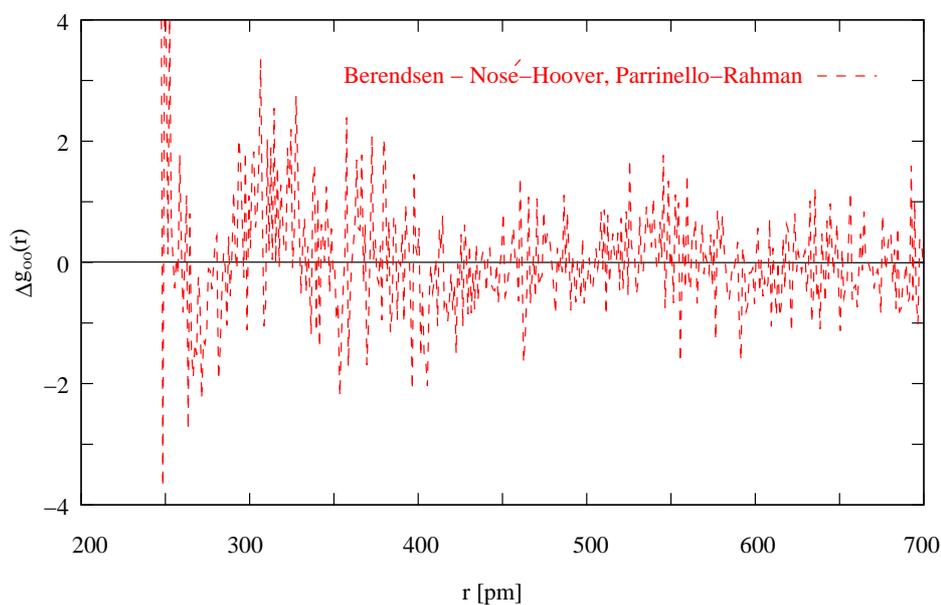
(a) g_{OO} (b) Δg_{OO}

Abbildung 4.7: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{OO}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Verfahren für die Kopplung von Druck und Temperatur. NH = NOSÉ-HOOVER Algorithmus, PR = PARRINELLO-RAHMAN Algorithmus.

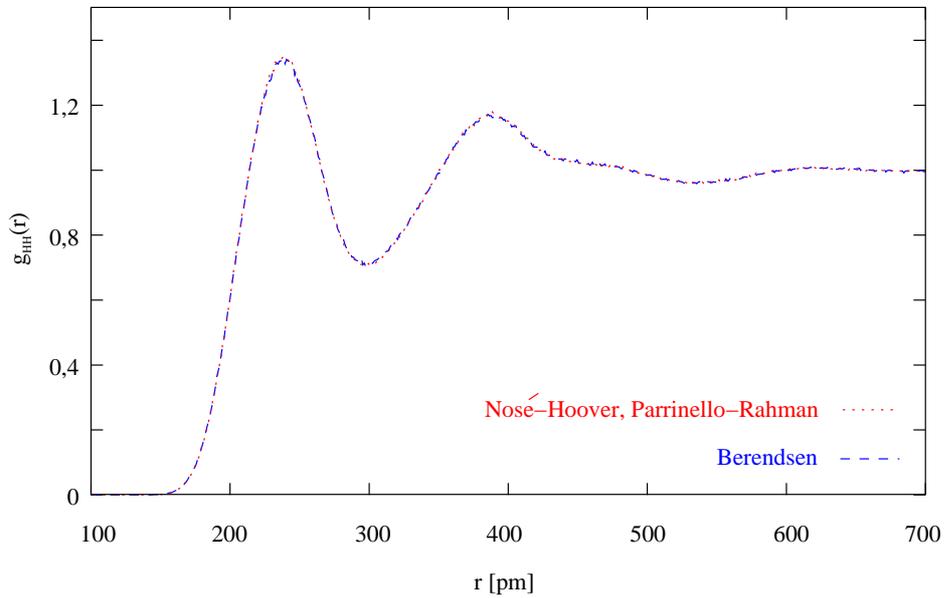
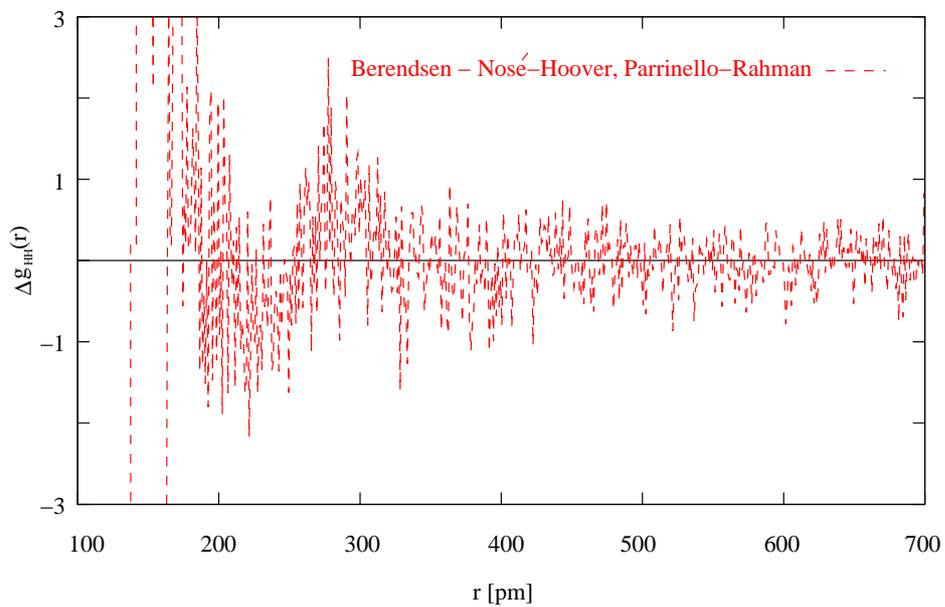
(a) g_{HH} (b) Δg_{HH}

Abbildung 4.8: Radiale Verteilungsfunktionen (g_{HH}) von SPC/E bei 300 K und 100 kPa mit verschiedenen Verfahren für die Kopplung von Druck und Temperatur. NH = NOSÉ-HOOVER Algorithmus, PR = PARRINELLO-RAHMAN Algorithmus.

Modell	$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ pm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	L _J _{kor.} ⁽⁵⁾	Eigene Simulationen				BERENDSEN <i>et al.</i> [15]			
						r_1 pm	$g_1(r)$ g ₀₀ (r)	r_2 pm	$g_2(r)$ g ₀₀ (r)	r_1 pm	$g_1(r)$ g ₀₀ (r)	r_2 pm	$g_2(r)$ g ₀₀ (r)
SPC	216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,82	455	1,05	275	2,85	445	1,07
SPC	216	0,9	78,5	RF	ED	277	2,81	455	1,05	275	2,85	465	1,08
SPC	820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,85	456	1,05	275	2,83	455	1,06
SPC	820	0,9	78,5	RF	ED	277	2,81	459	1,05	275	2,81	445	1,05
SPC	820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	278	2,84	457	1,06	275	2,82	450	1,06
SPC	820	1,2	78,5	RF	ED	277	2,85	456	1,05	275	2,82	455	1,06
SPC/E	216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	3,05	454	1,10	270	3,00	445	1,11
SPC/E	216	0,9	78,5	RF	ED	275	3,05	452	1,11	275	3,02	445	1,12
SPC/E	820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	2,99	451	1,09	270	2,99	450	1,10
SPC/E	820	0,9	78,5	RF	ED	275	3,03	452	1,10	270	2,98	455	1,11
SPC/E	820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	274	3,00	444	1,09	275	2,98	445	1,10
SPC/E	820	1,2	78,5	RF	ED	275	3,04	451	1,10	270	3,00	445	1,11

⁽¹⁾ Anzahl der Wassermoleküle, ⁽²⁾ *cutoff* Radius, ⁽³⁾ Dielektrizitätskonstante, ⁽⁴⁾ elektrostatische Wechselwirkung (RF = *Reaction-Field*, ⁽⁵⁾ Lennard-Jones Wechselwirkung (ED = Korrektur von Druck und Energie). r_x = Position von Peak x, $g_x(r)$ = Intensität von Peak x.

Tabelle 4.8: Positionen und Intensitäten der Peaks von g₀₀ bei 300 K und 100 kPa der Modelle SPC und SPC/E.

Modell	$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ pm	$e_{r,f}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{kor.} ⁽⁵⁾	Eigene Simulationen						BERENDSEN <i>et al.</i> [15]					
						r_1 pm	$g_1(r)$ goo(r)	r_2 pm	$g_2(r)$ goo(r)	r_1 pm	$g_1(r)$ goo(r)	r_2 pm	$g_2(r)$ goo(r)				
TIP3P	216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,67	--	--	275	2,70	465	1,01				
TIP3P	216	0,9	78,5	RF	ED	278	2,68	--	--	275	2,67	460	1,01				
TIP3P	820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,66	--	--	275	2,67	460	1,00				
TIP3P	820	0,9	78,5	RF	ED	278	2,67	--	--	275	2,67	460	1,01				
TIP3P	820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,66	--	--	275	2,67	525	1,01				
TIP3P	820	1,2	78,5	RF	ED	277	2,69	--	--	275	2,68	465	1,01				
TIP4P	216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	276	2,97	442	1,09	275	2,96	455	1,11				
TIP4P	216	0,9	78,5	RF	ED	277	2,93	447	1,09	275	2,93	450	1,10				
TIP4P	820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	276	2,94	442	1,08	275	2,95	435	1,10				
TIP4P	820	0,9	78,5	RF	ED	276	2,94	444	1,08	275	2,94	435	1,09				
TIP4P	820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	276	2,97	442	1,09	275	2,94	450	1,10				
TIP4P	820	1,2	78,5	RF	ED	276	2,96	443	1,09	275	2,97	440	1,11				

⁽¹⁾ Anzahl der Wassermoleküle, ⁽²⁾ *cutoff* Radius, ⁽³⁾ Dielektrizitätskonstante, ⁽⁴⁾ elektrostatische Wechselwirkung (RF = *Reaction-Field*, ⁽⁵⁾ Lennard-Jones Wechselwirkung (ED = Korrektur von Druck und Energie). r_x = Position von Peak x, $g_x(r)$ = Intensität von Peak x.

Tabelle 4.9: Positionen und Intensitäten der Peaks von goo bei 300 K und 100 kPa der Modelle TIP3P und TIP4P.

Während sich die Intensitäten der Extrema von g_{OO} bei einer Vergrößerung der Molekülanzahl und des *cutoff* Radius von 0,9 nm auf 1,2 nm bei den eigenen Simulationen leicht verändern, ist bei BERENDSEN *et al.* kein eindeutiger Trend zu erkennen.

Es wird in der Literatur berichtet, das bei der Simulation von SPC/E die radialen Verteilungsfunktionen bei Verwendung eines einfachen *cutoff*, *Reaction-Fields* oder von Ewald identisch sind [204]. Damit übereinstimmend lassen die Simulationen von BERENDSEN *et al.* keinen signifikanten Unterschied bei Positionen und Intensitäten der ersten beiden Peaks von g_{OO} erkennen, wenn kein einfacher *cutoff* sondern ein *Reaction-Field* verwendet wird. Die eigenen Simulationen zeigen jedoch, dass sich die Positionen und Intensitäten der ersten beiden Peaks der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} leicht verändern, wenn die Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen gewechselt wird.

4.1.2 Simulationen bei 300 K und 100 kPa

Die in dem Abschnitt 4.1.1 statistisch ausgewerteten eigenen Simulationsergebnisse werden an dieser Stelle ausführlicher dargestellt und mit experimentellen und Simulationsdaten aus in der Literatur verglichen.

4.1.2.1 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur für die Dichte

4.1.2.1.1 Experimentelle Daten Die experimentelle Dichte des Wassers bei einer Temperatur von 300 K und einem Druck von 100 kPa beträgt 996,5132 kg/m³ [338].

4.1.2.1.2 SPC Werden die Simulationen von HÜNENBERGER und VAN GUNSTEREN, bei denen sich kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, nicht berücksichtigt, liegen die simulierten Dichten in der Literatur bei 967 kg/m³ – 988 kg/m³ (siehe Tabelle B.8). Die eigenen Simulationen decken mit 953 kg/m³ bis 995 kg/m³ (siehe Tabellen 4.2 und B.4) durch die stark variierten Simulationsparameter einen etwas größeren Wertebereich ab. Sie liegen aber bei dem ungefähr gleichen Mittelwert (973,5 kg/m³) wie die Literaturdaten (974,7 kg/m³). Die maximale Abweichung bei identischen Simulationsparametern und gleicher Software beträgt 4 kg/m³ und liegt damit innerhalb des von BERENDSEN *et al.* angegebenen Fehlers von bis zu 10 kg/m³ (siehe Tabelle B.5).

Verglichen mit dem experimentellen Wert liefern sämtliche Simulationen eine zu geringe Dichte. Die eigenen Simulationen liegen im günstigsten Fall um 1 kg/m³ zu

niedrig. Bei den Literaturwerten sind es 7 kg/m^3 .

4.1.2.1.3 SPC/E Die Werte aus Simulationen liegen in der Literatur bei 992 kg/m^3 bis 1.008 kg/m^3 (siehe Tabelle B.13). Die eigenen Simulationen haben mit 979 kg/m^3 bis 1.017 kg/m^3 eine etwas größere Variationsbreite als die Literaturdaten (siehe Tabelle 4.2). Wird für die Simulationen in der Literatur die gleiche Software wie bei den eigenen eingesetzt und identische Simulationsparameter verwendet, beträgt der maximale Unterschied zwischen den eigenen Ergebnissen und denen von BERENDSEN *et al.* 3 kg/m^3 (siehe Tabelle B.9). Er ist damit deutlich kleiner, als der mit bis zu 13 kg/m^3 angegebene statistische Fehler.

Der experimentelle Wert für die Dichte liegt im unteren Bereich der aus eigenen und in der Literatur beschriebenen Simulationen bestimmten Werte.

4.1.2.1.4 MSPC/E Für dieses Modell konnte in der Literatur keine einzige vergleichbare Simulation gefunden werden. Die eigenen Dichten liegen mit einem Bereich von $1.018 \text{ kg/m}^3 - 1.055 \text{ kg/m}^3$ (siehe Tabelle 4.2) um mindestens 21 kg/m^3 über dem experimentellen Wert.

4.1.2.1.5 TIP3P Die Simulationsergebnisse in der Literatur ($971 \text{ kg/m}^3 - 1.001 \text{ kg/m}^3$, siehe Tabelle B.18) liegen innerhalb des Bereiches der eigenen Ergebnisse (956 kg/m^3 bis 1.009 kg/m^3 , siehe Tabelle 4.2). Weil bei den eigenen Simulationen die Parameter sehr stark variiert werden, unterscheiden sich die Ergebnisse zum Teil sehr deutlich. Bei Verwendung der gleichen Simulationsparameter beträgt der maximale Unterschied zu den Ergebnissen von BERENDSEN *et al.* nur 3 kg/m^3 [15]. Er liegt damit innerhalb des mit bis zu bis zu 10 kg/m^3 angegebenen statistischen Fehlers (siehe Tabelle B.16).

Der experimentelle Wert liegt im oberen Bereich der Simulationsergebnisse. Die Literaturwerte liegen maximal 5 kg/m^3 und die eigenen Ergebnisse 13 kg/m^3 höher als die experimentelle Dichte.

4.1.2.1.6 TIP4P Die Übereinstimmung der simulierten Dichten in der Literatur mit den eigenen Ergebnissen ist sehr gut. Die Literaturwerte liegen bei $976 \text{ kg/m}^3 - 1.004 \text{ kg/m}^3$ (siehe Tabelle B.21) und die eigenen Ergebnisse bei $972 \text{ kg/m}^3 - 1.006 \text{ kg/m}^3$ (siehe Tabelle 4.2).

Wird in der Literatur die gleiche Software wie bei den eigenen Simulationen mit identischen Simulationsparametern verwendet, beträgt der Unterschied höchstens 2 kg/m^3 [15]. Er ist deutlich kleiner als der von BERENDSEN *et al.* angegebene statistische Fehler von bis zu $11,2 \text{ kg/m}^3$ (siehe Tabelle B.19).

Der experimentelle Wert liegt im oberen Bereich der Simulationsergebnisse. Die Literaturwerte liegen maximal 8 kg/m^3 und die eigenen Ergebnisse 10 kg/m^3 höher als die experimentelle Dichte.

4.1.2.1.7 TIP5P Die Literaturdaten für die Dichte liegen im Bereich von $983 \text{ kg/m}^3 - 999 \text{ kg/m}^3$ (siehe Tabelle B.18). Die eigenen Werte sind mit $954 \text{ kg/m}^3 - 1.005 \text{ kg/m}^3$ (siehe Tabellen 4.2) tendenziell niedriger, schließen aber den Bereich der in der Literatur berichteten Werte komplett mit ein.

Der experimentelle Wert liegt im oberen Bereich der Simulationsergebnisse. Die Literatursimulationen liegen maximal 3 kg/m^3 und die eigenen Simulationen 9 kg/m^3 höher als die experimentelle Dichte.

4.1.2.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur für die mittlere potenzielle Energie

4.1.2.2.1 Experimentelle Daten Der experimentelle Wert der mittleren potenziellen Energie für Standardbedingungen liegt im Bereich von $-33,9 \text{ kJ/mol}$ bis $-41,7 \text{ kJ/mol}$ [15, 113, 146, 147, 208]. Weil der von CLEMENTI *et al.* [113] verwendete experimentelle Vergleichswert mit $-33,9 \text{ kJ/mol}$ deutlich von den übrigen abweicht, und ICHIEYE *et al.* unter Bezugnahme auf die gleiche Literaturquelle einen Wert von $-41,3 \text{ kJ/mol}$ angibt, wird für den Vergleich mit den eigenen Simulationsergebnissen der Vergleichswert von CLEMENTI *et al.* nicht berücksichtigt. Die experimentellen Werte liegen unter dieser Voraussetzung im Bereich von $-41,3 \text{ kJ/mol} - -41,7 \text{ kJ/mol}$.

4.1.2.2.2 SPC Die Literaturwerte liegen abgesehen von zwei Ausnahmen im Bereich von $-41,0 \text{ kJ/mol}$ bis $-44,4 \text{ kJ/mol}$ (siehe Tabelle B.8). Bei den nicht berücksichtigten Simulationen von HÜNENBERGER und VAN GUNSTEREN ($-35,4 \text{ kJ/mol}$ bzw. $-59,4 \text{ kJ/mol}$) hatte sich im Verlauf der Simulation kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt [180]. Die eigenen Werte liegen mit $-40,7 \text{ kJ/mol}$ bis $-42,2 \text{ kJ/mol}$ (siehe Tabelle 4.3) im positiveren Bereich der Literaturergebnisse. Wird für die Simulationen in der Literatur die gleiche Software wie bei den eigenen eingesetzt und identische Simulationsparameter verwendet, stimmen die Ergebnisse bis auf eine Differenz von höchstens $0,2 \text{ kJ/mol}$ überein [15]. Der statistische Fehler wird von BERENDSEN *et al.* mit bis zu $0,33 \text{ kJ/mol}$ angegeben (siehe Tabelle B.5).

Die Simulationen in der Literatur und die eigenen decken den Bereich der experimentellen Werte jeweils komplett ab. Die experimentellen Werte liegen aber eher im Bereich der positiveren Simulationsergebnisse. Die eigenen Werte sind um maximal $0,5 \text{ kJ/mol}$ negativer und die Literatursimulationen um maximal $2,7 \text{ kJ/mol}$

negativer als der negativste experimentelle Wert.

4.1.2.2.3 SPC/E Die Streuung der in der Literatur berichteten mittleren potenziellen Energien aus Simulationen ist außergewöhnlich groß. Die Werte liegen im Bereich von $-41,0$ kJ/mol bis $-47,2$ kJ/mol (siehe Tabelle B.13). Die Ergebnisse lassen sich in zwei verschiedene Gruppen aufteilen. In einen Bereich von $-41,0$ kJ/mol bis $-41,5$ kJ/mol [37, 104, 161, 165, 188, 205] und einen von $-46,0$ kJ/mol bis $-47,2$ kJ/mol [15, 39, 199, 204]. Dabei fällt auf, dass die Simulationen der zweiten Gruppe die tendenziell neueren Simulationen sind.

Die eigenen Werte liegen bei der Verwendung der Kopplung nach BERENDSEN von Temperatur und Druck im Bereich von $-45,7$ kJ/mol bis $-47,3$ kJ/mol. Wird für die Kopplung der Temperatur das Verfahren von NOSÉ–HOOVER und für den Druck das Verfahren nach PARRINELLO–RAHMAN verwendet, liegen die Werte im Bereich von $-45,9$ kJ/mol bis $-47,4$ kJ/mol (siehe Tabelle 4.3). Damit entsprechen die eigenen Resultate den neueren Literaturergebnissen sehr gut. Wird für die Simulationen in der Literatur die gleiche Software wie bei den eigenen eingesetzt, und identische Simulationsparameter verwendet, stimmen die Ergebnisse innerhalb des von BERENDSEN *et al.* mit $0,37$ kJ/mol angegebenen statistischen Fehlers gut überein [15]. Die Unterschied zwischen den eigenen und den Ergebnissen von BERENDSEN *et al.* beträgt höchstens $0,1$ kJ/mol (siehe Tabelle B.9).

Mit den experimentellen Werten stimmen die älteren in der Literatur veröffentlichten Simulationen besser überein als die neueren. Allerdings wird keine der älteren Simulationen im NpT–Ensemble durchgeführt und gleichzeitig ein anderes Verfahren für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite verwendet als ein einfacher *cutoff*. Die älteren Simulationen reproduzieren die experimentellen Werte sehr gut. Verglichen mit dem Experiment sind die mittleren potenziellen Energien der neueren Literatursimulationen dagegen um mindestens $4,2$ kJ/mol und die eigenen um $4,0$ kJ/mol zu negativ.

4.1.2.2.4 MSPC/E Der einzige Vergleichswert für die eigenen Simulationen wurde von BARANYAI *et al.* veröffentlicht (siehe Tabelle B.13). Er liegt mit einem Wert von $-43,5$ kJ/mol innerhalb des Wertebereichs der eigenen Simulationsergebnisse ($-42,8$ kJ/mol bis $-44,3$ kJ/mol, siehe Tabelle 4.3).

Damit ist der Wert aus der Simulation von BARANYAI *et al.* im Vergleich mit den experimentellen Werten um mindestens $1,8$ kJ/mol zu negativ. Die Werte aus den eigenen Simulationen liegen etwas besser und sind im günstigsten Fall um $1,1$ kJ/mol zu negativ.

4.1.2.2.5 TIP3P Die in der Literatur publizierten Simulationsergebnisse liegen im Bereich von $-38,9$ kJ/mol bis $-41,3$ kJ/mol (siehe Tabelle B.18). Damit stimmen die eigenen Werte von $-39,0$ kJ/mol bis $-40,7$ kJ/mol (siehe Tabelle 4.3) sehr gut mit den Literaturdaten überein, sind aber von der Tendenz positiver. Wird für die Simulationen in der Literatur die gleiche Software wie bei den eigenen eingesetzt, und identische Simulationsparameter verwendet, ist die Übereinstimmung unter Berücksichtigung des von BERENDSEN *et al.* mit bis zu $0,32$ kJ/mol angegebenen statistischen Fehlers gut [15]. Die Ergebnisse liegen im ungünstigsten Fall um $0,4$ kJ/mol auseinander (siehe Tabelle B.16).

Der negativste Wert bei JORGENSEN *et al.* stimmt genau mit dem positivsten experimentellen Wert überein. Die experimentellen Werte sind im günstigsten Fall $0,58$ kJ/mol negativer als die eigenen Simulationsergebnisse.

4.1.2.2.6 TIP4P Die in der Literatur beschriebenen Werte liegen zwischen $-40,7$ kJ/mol und $-43,0$ kJ/mol (siehe Tabelle B.21). Die eigenen Resultate sind mit $-40,4$ kJ/mol bis $-41,8$ kJ/mol (siehe Tabelle 4.3) nicht über einen so großen Wertebereich verteilt wie die Literaturdaten. Dadurch liegen die Literaturdaten im Durchschnitt bei etwas negativeren Energien. Wird die gleiche Software eingesetzt und identische Simulationsparameter verwendet, stimmen die Ergebnisse innerhalb des statistischen Fehlers sehr gut überein. Der Fehler wird von BERENDSEN *et al.* mit bis zu $0,35$ kJ/mol angegeben und die Ergebnisse unterscheiden sich höchstens um $0,1$ kJ/mol (siehe Tabelle B.19).

Die berücksichtigten experimentellen Werte liegen alle innerhalb der Wertebereiche der eigenen und der in der Literatur beschriebenen Simulationen. Die Übereinstimmung der eigenen Simulationen mit dem Experiment ist etwas besser als die Übereinstimmung von Literatursimulationen und Experiment.

4.1.2.2.7 TIP5P Die in der Literatur berichteten Simulationen liegen mit $-40,1$ kJ/mol bis $-41,3$ kJ/mol (siehe Tabelle B.18) deutlich negativer als die eigenen Resultate ($-37,6$ kJ/mol bis $-39,6$ kJ/mol, siehe Tabelle 4.3).

Bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Dichte von dem Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen hat sich gezeigt, dass die mittlere potenzielle Energie in der Reihenfolge RF, PME und *cutoff* negativer wird (siehe Abschnitt 4.1.1.1.2). Der Unterschied der eigenen mittleren potenziellen Energien zu denen in der Literatur wird daher zum Teil durch die Verwendung unterschiedlicher Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen verursacht. PASCHEK hat bei seinen Simulationen PME und MAHONEY und JORGENSEN einen

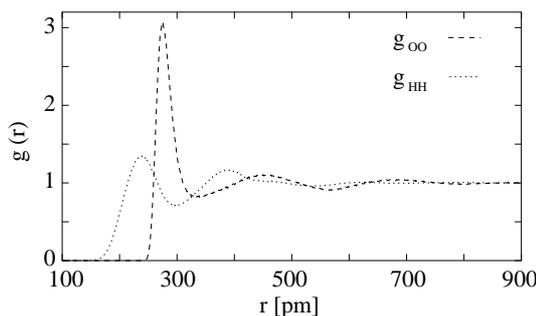


Abbildung 4.9: Radiale Verteilungsfunktionen von SPC/E bei 300 K und 100 kPa.

einfachen *cutoff* verwendet [39, 107]. Da bei den eigenen Simulationen zum Teil auch ein *Reaction-field* verwendet wird, sollten diese Ergebnisse daher – wie beobachtet – tendenziell positiver sein als bei den Literatursimulationen.

Während eine der Literatursimulationen das Experiment erfolgreich reproduziert, sind die eigenen Werte für die mittlere potenzielle Energie immer zu positiv.

4.1.2.3 Radiale Verteilungsfunktionen des reinen Wassers

Die radialen Verteilungsfunktionen sind ein wichtiges Hilfsmittel für die Untersuchung der mikroskopischen Struktur des Wassers. Nach einer kurzen Beschreibung der Formen von g_{OO} und g_{HH} am Beispiel des SPC/E Wassermodells und deren physikalischer Interpretation werden die aus den Simulationen mit den untersuchten Wassermodellen erhaltenen Funktionen miteinander verglichen. Im Anschluss erfolgt ein Vergleich mit experimentellen und aus Simulationen erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen.

4.1.2.3.1 Prinzipielle Form am Beispiel von SPC/E Die radiale Verteilungsfunktion g_{OO} ist wesentlich stärker strukturiert als g_{HH} . Ihr genauer Verlauf ist von dem Wassermodell und den übrigen Simulationsparametern abhängig. Die in der Abbildung 4.9 dargestellten Funktionen sind aus einer Simulation von 216 SPC/E Wassermolekülen bei 300 K und 100 kPa berechnet. Die Zahlenwerte der Intensitäten und Positionen der Extrema befinden sich in der Tabelle B.28. Ein Wert von 1,0 für die Intensität entspricht einer homogenen Flüssigkeit. Ist der Wert größer oder kleiner, ist es ein Hinweis auf eine Strukturierung des Wassers.

Die rdf g_{OO} zeigt ein sehr ausgeprägtes Maximum bei 276 pm mit einer Intensität von 3,09. Es folgen zwei weitere, wesentlich schwächer ausgeprägte Maxima bei 451 pm (Intensität 1,11) und 682 pm (Intensität 1,04). Die Intensitäten der drei Minima (336 pm, 567 pm und 795 pm) nehmen in der Richtung größer werdender Abstände relativ gleichmäßig ab (0,81, 0,91 und 0,92). Die Abstände der Minima von einander sind weitgehend konstant. Sie betragen 231 pm zwischen dem ersten

und zweiten und 228 pm zwischen dem zweiten und dritten Minimum. Bei den Maxima steigen die Abstände dagegen von 175 pm für den Abstand zwischen den ersten beiden auf einen Abstand von 231 pm zwischen dem zweiten und dritten Maximum an.

Die rdf g_{HH} besitzt zwei deutlich ausgeprägte Maxima und zwei Minima. Die beiden Minima liegen bei 299 pm (Intensität 0,71) und 535 pm (Intensität 0,96). Ihr Abstand zu einander beträgt 236 pm. Der Abstand zwischen den beiden Maxima bei 238 pm (Intensität 1,36) und 388 pm (Intensität 1,17) beträgt 150 pm.

Die Maxima von g_{HH} sind im Vergleich zu denen von g_{OO} um 38 pm (erstes) bzw. 63 pm (zweites) in Richtung kleinerer Abstände verschoben. Bei den Minima von g_{HH} ist die Verschiebung der Positionen hin zu kleinen Abständen im Vergleich mit denen von g_{OO} mit 37 pm (erstes) bzw. 32 pm (zweites) nahezu identisch.

4.1.2.3.2 Physikalische Interpretation Die Intensitäten der ersten beiden Peaks von g_{OO} weichen sehr deutlich von dem Wert für eine homogene Flüssigkeit ab (1,0). Jedes Wassermolekül wird also kugelförmig von zwei Solvatationshüllen umgeben, wobei die erste wesentlich stärker ausgeprägt ist als die zweite. Bei der Funktion g_{HH} sind ebenfalls zwei deutliche Maxima zu erkennen. Ihre Position liegt im Vergleich zu den Maxima von g_{OO} in Richtung kleinerer Abstände verschoben. Das bedeutet, dass die Wasserstoffatome der Wassermoleküle in den beiden Solvatationssphären tendenziell in Richtung des Wassermoleküls im Zentrum ausgerichtet sind. Diese Ausrichtung ist bei den Wassermolekülen der zweiten Solvatationsschicht deutlicher ausgeprägt als in der ersten. Die Nahordnung des flüssigen Wassers nimmt nach drei bis vier Moleküldurchmessern sehr stark ab. Daher gelten Position und Intensität der ersten beiden Peaks von g_{OO} als besonders aussagekräftig, wenn es um die Abschätzung der Qualität eines Wassermodells geht [15]. Die Werte der Positionen und Intensitäten befinden sich in den Tabellen B.6, B.7, B.11, B.15, B.17, B.20 und B.23 des Anhangs.

4.1.2.3.3 Vergleich der Wassermodelle Eine Betrachtung des ersten Maximum von g_{OO} zeigt eine Verschiebung in der Reihenfolge MSPC/E, TIP5P, SPC/E, (SPC und TIP4P) und TIP3P um 7 pm in Richtung größerer Abstände (siehe Abbildung 4.10). Die Intensitäten nehmen in der Reihenfolge von TIP3P, TIP5P, SPC, MSPC/E, TIP4P und SPC/E kontinuierlich zu. Die Position des ersten Minimum verschiebt sich in der Reihenfolge MSPC/E, SPC/E, TIP4P, TIP5P, SPC und TIP3P in Richtung größerer Abstände. Die Intensitäten der Minima nehmen in der Reihenfolge TIP3P, SPC, MSPC/E, TIP5P, TIP4P und SPC/E zu. Das Wassermodell

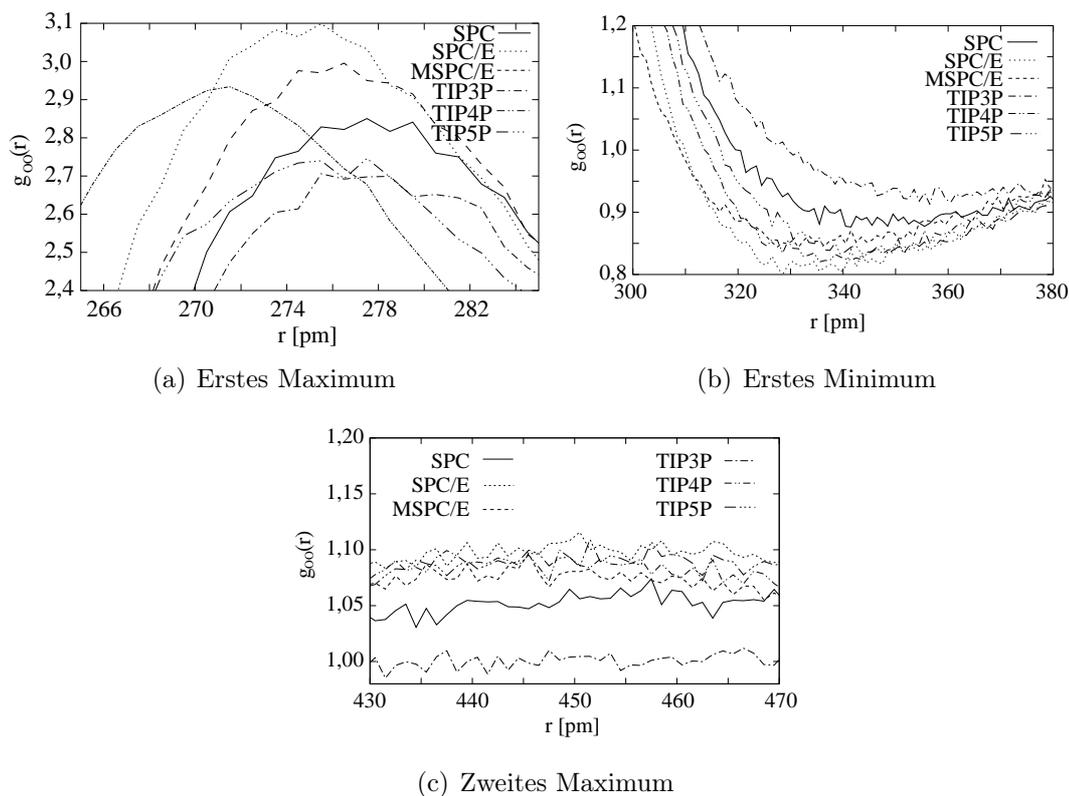


Abbildung 4.10: Vergleich der Extrema von g_{OO} der untersuchten Wassermodelle bei 300 K und 100 kPa.

TIP3P zeigt kein eindeutiges zweites Maximum. Bei den übrigen Wassermodellen verschiebt sich die Position des zweiten Maximum in der Reihenfolge TIP4P, MSPC/E, SPC/E, TIP5P und SPC in Richtung größerer Abstände. Die Intensitäten nehmen dabei über SPC, MSPC/E, TIP4P, TIP5P und SPC/E stetig zu. Die weiteren Extrema von g_{OO} sind nur noch sehr schwach ausgeprägt.

Die Position des ersten Maximum von g_{HH} verschiebt sich in der Reihenfolge MSPC/E, TIP4P, (TIP5P und SPC/E), SPC und TIP3P in Richtung größerer Abstände (siehe Abbildung 4.11 und Tabelle B.28). Die Intensitäten nehmen in der Reihenfolge TIP4P, TIP3P, SPC, MSPC/E, SPC/E und TIP5P zu. Die Position des ersten Minimum verschiebt sich in der Reihenfolge MSPC/E, TIP4P, TIP5P, SPC/E, SPC und TIP3P in Richtung größerer Abstände. Die Intensität nimmt in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, (SPC, TIP4P), TIP5P und TIP3P deutlich zu. Die Position des zweiten Maximum verschiebt sich bei den Wassermodellen TIP5P, TIP4P, TIP3P, MSPC/E, SPC/E und SPC in Richtung immer größerer Abstände. Die Intensitäten nehmen in der Reihenfolge TIP3P, (TIP5P, SPC), (TIP4P, MSPC/E) und (SPC/E, SPC) zu. Wie bei g_{OO} nimmt die Strukturierung von g_{HH}

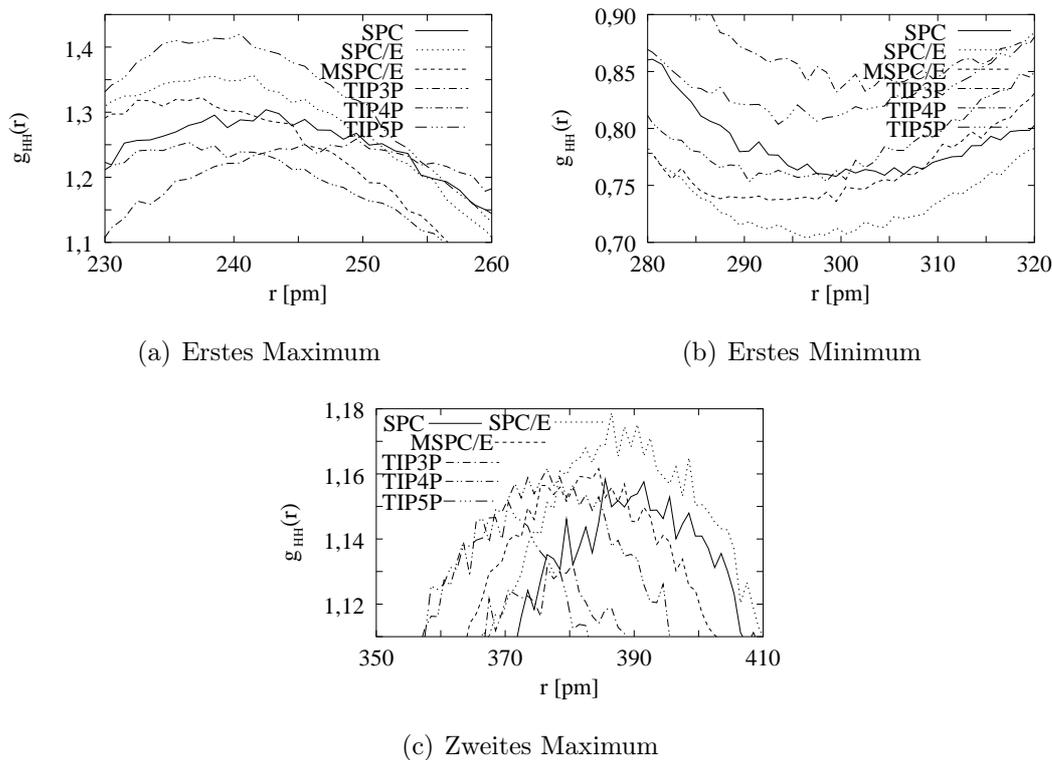


Abbildung 4.11: Vergleich der Extrema von g_{HH} der untersuchten Wassermodelle bei 300 K und 100 kPa.

bei größerem Abstand deutlich ab.

Eine Tabelle der Positionen und Intensitäten der Extrema und die Abbildungen der radialen Verteilungsfunktionen der verschiedenen Wassermodelle bei ansonsten identischen Simulationsbedingungen befindet sich im Anhang (Tabelle B.28 und die Abbildungen A.1, A.2, A.3, A.4 und A.5).

4.1.2.3.4 Diskussion Die in den letzten Jahren mit den experimentellen Methoden der Röntgenstrukturanalyse und Neutronenstreuung erlangten Erkenntnisse über die Struktur des Wassers [118, 185, 222, 339–349] sind in einem Übersichtsartikel von HEAD–GODON und HURA zusammengefasst [118]. Die aus diesen Strukturuntersuchungen abgeleiteten radialen Verteilungsfunktionen haben sich im Laufe der Zeit wesentlich verändert [118, 341]. Über die Position der Peaks von g_{HH} herrscht in der Literatur mittlerweile Einigkeit. Nur die Intensität des ersten Peaks ist in letzter Zeit aufgrund einer neuen Interpretation der vorhandenen experimentellen Daten verringert worden. Die genaue Form der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} ist noch ein Gegenstand der aktuellen Forschung, über den in der Literatur noch kontrovers diskutiert wird [30, 118] (siehe Tabelle 4.10). In dem Artikel von GUIL-

LOT und GUISSANI wird für die Intensität des ersten Peaks ein Wert von 2,2 – 2,5 angegeben [30]. HEAD–GODON und HURA leiten dagegen aus den experimentellen Daten eine Intensität von 2,8 ab [118, 341].

SPC Von den in der Literatur beschriebenen radialen Verteilungsfunktionen [15, 49, 104, 106, 134, 146, 170, 183–185, 187–189] können die Positionen und Intensitäten der Peaks nur bei einigen mit einer für den Vergleich mit den eigenen Ergebnissen ausreichenden Genauigkeit bestimmt werden [15, 106, 134, 170, 184, 185, 187, 189] (siehe Tabelle 4.11).

Die Position des ersten Peaks von g_{OO} liegt bei den ausgewerteten Literatursimulationen bei Abständen von 269 pm – 280 pm. Wird der etwas von den übrigen Daten abweichende Wert von WODAK *et al.* nicht berücksichtigt [170], liegen die übrigen Werte im Bereich von 275 pm bis 280 pm. Die Übereinstimmung mit den Werten aus den eigenen Simulationen (276 pm bis 278 pm, siehe Tabelle 4.4) ist dann sehr gut. Die Übereinstimmung mit den neueren experimentellen Daten (274 pm bis 278 pm, siehe Tabelle 4.10) ist somit bei den eigenen Simulationen und denen in der Literatur hervorragend. Werden von den hier zusammengestellten Literaturdaten für die Intensität die beiden etwas abweichenden Ergebnisse von WODAK *et al.* (2,64 [170]) und HEAD–GORDON *et al.* (3,07 [185]) nicht berücksichtigt, liegen die Literaturwerte für die Intensität des ersten Peaks im Bereich von 2,75 bis 2,87. Damit ist die Übereinstimmung mit den eigenen Simulationsergebnissen (2,79 bis 2,89, siehe Tabelle 4.5) ebenfalls sehr gut. Die aus den Simulationen in der Literatur und den eigenen Simulationen bestimmten Intensitäten des ersten Peaks liegen im oberen Bereich der von 2,18 bis 2,84 reichenden experimentellen Daten (siehe Tabelle 4.10). Die Simulationsergebnisse entsprechen damit dem von HEAD–GODON und HURA als korrekt angesehenen Wert von 2,8 [118, 341]. Sie sind damit deutlich höher als der von GUILLOT und GUISSANI bevorzugte experimentelle Wert von 2,2 – 2,5 [30].

Quelle	Maxima			Minima			
	Erstes r pm	g(r)	Zweites r pm	Drittes r pm	Erstes r pm	Zweites r pm	g(r)
^{g₀₀}							
1972 NARTEN	290	2,25	374	498	345	392	0,95
1997 SOPER	278	2,18	450	673	351	553	0,89
2000 SOPER	275	2,75	451	673	334	553	0,87
2000 ALS	274	2,84	450	673	343	553	0,87
^{g_{HH}}							
1997 SOPER	234	1,14	370		286		0,8
2000 SOPER	235	1,28	377		293		0,75

Tabelle 4.10: Experimentelle Literaturdaten der Extrema von g_{00} und g_{HH} bei 300 K und 100 kPa [118].

Die Übereinstimmung der Position des zweiten Peaks aus den eigenen Simulationen (447 pm bis 461 pm, siehe Tabelle 4.6) mit den in der Literatur beschriebenen Simulationen (445 pm bis 465 pm) ist sehr gut. Die neueren experimentellen Werte liegen mit 450 pm bis 451 pm (siehe Tabelle 4.10) im unteren Bereich der eigenen und der in der Literatur beschriebenen Simulationen. Mit Ausnahme der Simulation von HEAD-GORDON mit einer Intensität von 1,11 [185] stimmen die Ergebnisse aus den in der Literatur beschriebenen Simulationen (1,04 bis 1,08) mit den eigenen Simulationen (1,04 bis 1,07, siehe Tabelle 4.7) nahezu vollständig überein. Die neueren experimentellen Intensitäten liegen allerdings mit 1,14 bis 1,16 (siehe Tabelle 4.10) deutlich höher als die aus den Simulationen gewonnenen Werte.

Die aus den in der Literatur beschriebenen Positionen von g_{HH} liegen im Bereich von 236 pm bis 243 pm. Damit ist der aus eigenen Simulationen bestimmte Wert von 243 pm (siehe Tabelle B.28) an der oberen Grenze der Literaturdaten. Die experimentellen Werte von 234 pm bzw. 235 pm (siehe Tabelle 4.10) liegen im unteren Bereich der in der Literatur beschriebenen Simulationsergebnisse. Die aus den eigenen Simulationen bestimmte Intensität des ersten Peaks liegt mit 1,29 (siehe Tabelle B.28) im mittleren Bereich der aus den in der Literatur beschriebenen Simulationen bestimmten Werte von 1,26 bis 1,37. Der ältere experimentelle Wert von 1,14 ist deutlich niedriger als die aus sämtlichen Simulationen bestimmten Intensitäten. Der zweite experimentelle Wert von 1,28 stimmt allerdings gut mit den kleinsten aus Simulationen in der Literatur bestimmten Intensitäten überein. Der eigene Wert liegt mit einer Intensität von 1,29 um 0,01 höher als die höchste aus experimentellen Daten abgeleitete Intensität.

Die Positionen des zweiten Peaks von g_{HH} aus Literatursimulationen liegen bei 380 pm bis 390 pm. Damit stimmt der aus eigenen Simulationen bestimmte Wert von 390 pm (siehe Tabelle B.28) exakt mit der oberen Grenze dieses Wertebereichs überein. Die aus dem Experiment bestimmten Zahlenwerte für die Position liegen aber mit 370 pm bis 377 pm (siehe Tabelle 4.10) unter den durch Simulationen bestimmten Werten. Die Übereinstimmung bei der Intensität des zweiten Peaks zwischen experimentellen Literaturdaten (1,15, siehe Tabelle 4.10), Werten aus Literatursimulationen (1,14 bis 1,16) und dem aus eigenen Simulationen bestimmten Wert von 1,15 (siehe Tabelle B.28) ist exzellent.

rdf	Quelle	Maxima			Minima						
		Erstes r pm	g(r)	Zweites r pm	g(r)	Drittes r pm	g(r)	Erstes r pm	g(r)	Zweites r pm	g(r)
g _{OO}	1983 [106]	276	2,87	450	1,05	677	1,04	344	0,80	569	0,89
g _{OO}	1992 [170]	269	2,64					353	0,93		
g _{OO}	1994 [187]	276	2,78								
g _{OO}	1997 [134]	280	2,8	450	1,05			330	0,90		
g _{OO}	1998 [184]	280	2,75	460	1,06	690	1,03	350	0,88	570	0,94
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,85	445	1,07						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,85	465	1,08						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,83	455	1,06						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,81	445	1,05						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,82	450	1,06						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,82	455	1,06						
g _{OO}	2000 [185]	277	2,82	453	1,04	685	1,04	349	0,91	570	0,93
g _{OO}	2000 [185]	275	3,07	449	1,11	683	1,05	331	0,80	565	0,90
g _{OO}	2002 [189]	278	2,84	452	1,07						
g _{HH}	1983 [106]	241	1,37	387	1,16			296	0,73		
g _{HH}	1992 [170]	236	1,26	380	1,16			294	0,81		
g _{HH}	1994 [187]	243	1,27	390	1,14			304	0,77		

⁽¹⁾ Simulationen mit GRMACS

Tabelle 4.11: Literaturdaten der Extrema der radialen Verteilungsfunktionen von SPC.

Die bei den Simulationen im Vergleich mit dem Experiment zu geringe Intensität des zweiten Peak von g_{OO} zeigt, dass diese mit dem SPC Modell erhaltene radiale Verteilungsfunktion im Vergleich mit dem Experiment zu schwach strukturiert ist [118]. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wird von HEAD–GORDON *et al.* empfohlen, dass SPC Modell wegen der schlechten Übereinstimmung mit experimentellen Daten nur für rechenintensive Simulationen zu verwenden. [185].

SPC/E Von den in der Literatur beschriebenen radialen Verteilungsfunktionen des Modells SPC/E [13–16, 37, 104, 121, 134, 147, 160, 165, 166, 169, 188, 189, 194–198, 200, 202–204, 206–208] sind nur einige mit der für den Vergleich mit den eigenen Ergebnissen ausreichenden Genauigkeit beschrieben [13, 15, 37, 134, 147, 165, 169, 189, 194, 195, 203, 204] (siehe Tabelle 4.12).

Die aus den Literatursimulationen erhaltenen Positionen des ersten Peaks von g_{OO} liegen bei 270 pm bis 287 pm. Die aus den eigenen Simulationen bestimmten Werte von 274 pm und 275 pm (siehe Tabelle 4.4) befinden sich damit im unteren Bereich der Literaturdaten. BERENDSEN *et al.* haben bei ihren Simulationen ebenfalls GROMACS verwendet. Ihre Positionen für den ersten Peak stimmen mit Werten von 270 pm und 275 pm [15] sehr gut mit den eigenen Ergebnissen überein. Die Übereinstimmung der eigenen Werte mit dem Experiment (274 pm bis 278 pm, siehe Tabelle 4.10) ist sehr gut. Die eigenen Intensitäten liegen mit Werten von 2,99 bis 3,07 (siehe Tabelle 4.5) im oberen Bereich der aus in der Literatur beschriebenen Simulationen ermittelten Intensitäten (2,67 bis 3,14). Werden nur die Simulationen von BERENDSEN *et al.* betrachtet, ist die Übereinstimmung der Literaturwerte mit den eigenen Ergebnissen (2,98 bis 3,07 [15]) nahezu perfekt. Die eigenen Intensitäten sind im Vergleich mit den experimentellen Vergleichswerten (2,18 bis 2,84, siehe Tabelle 4.10) viel zu groß.

Die Position des zweiten Peaks liegt bei den in der Literatur beschriebenen Simulationen im Bereich von 445 pm bis 470 pm. Die eigenen Resultate liegen mit Werten von 444 pm bis 454 pm (siehe Tabelle 4.6) im unteren Bereich der Literaturdaten. Die Übereinstimmung mit den eigenen Werten ist sehr gut, wenn nur die Simulationen aus der Literatur berücksichtigt werden, bei denen ebenfalls GROMACS verwendet wird (445 pm bis 455 pm [15]). Die aus Experimenten bestimmten Positionen des zweiten Peaks liegen mit 450 pm bis 451 pm (siehe Tabelle 4.10) in der Mitte der eigenen Daten. Bei den Intensitäten liegen die eigenen Werte (1,08 bis 1,11, siehe Tabelle 4.7) innerhalb des Bereiches (1,06 bis 1,14) der aus Simulationen in der Literatur ermittelten Intensitäten. Die aus den Experimenten abgeleiteten Werte sind mit 1,14 bis 1,16 (siehe Tabelle 4.10) etwas größer als die aus den Simulationen in

der Literatur abgeleiteten Werte. Der Unterschied zu den eigenen Ergebnissen ist mit mindestens 0,03 deutlich größer als der zu den in der Literatur beschriebenen Simulationen mit einem minimalen Unterschied von 0,002.

Der erste Peak von g_{HH} befindet sich bei den eigenen Simulationen in einem Abstand von 238 pm (siehe Tabelle B.28). Er liegt damit innerhalb des unteren Bereiches der in der Literatur beschriebenen Positionen von 236 pm bis 243 pm. Die experimentellen Werte liegen mit 234 pm bzw. 235 pm bei kleineren Werten als die aus den Simulationen bestimmten Werte. Der Abstand beträgt bei den eigenen Simulationen mindestens 3 pm und bei den Simulationen in der Literatur mindestens einen pm. Die Intensität des ersten Peaks aus den eigenen Simulationen liegt mit einem Wert von 1,32 (siehe Tabelle B.28) im oberen Bereich der aus den in der Literatur beschriebenen Simulationen bestimmten Intensitäten (1,23 bis 1,36). Die beiden in der Literatur aus dem Experiment abgeleiteten Intensitäten sind mit Werten von 1,14 und 1,28 (siehe Tabelle 4.10) deutlich geringer als der aus den eigenen Simulationen bestimmte Wert.

Wird der von den übrigen in der Literatur beschriebenen Simulationen stark abweichende Wert von KIM *et al.* (453 pm [195]) für die Position des zweiten Peaks von g_{HH} nicht berücksichtigt, liegen die Werte im Bereich von 385 pm bis 391 pm. Der aus den eigenen Simulationen bestimmte Wert von 388 pm (siehe Tabelle B.28) liegt dann in der Mitte dieses Bereichs. Die aus den experimentellen Daten für die Position abgeleiteten Werte liegen bei kleineren Abständen als die aus den Simulationen bestimmten Werte. Der Unterschied zu den eigenen Simulationen beträgt mindestens 11 pm und zu den Simulationen in der Literatur 8 pm. Die aus den experimentellen Daten abgeleitete Intensität von 1,15 (siehe Tabelle 4.10) liegt im unteren Bereich der aus Literatursimulationen bestimmten Werte (1,14 bis 1,2). Die aus den eigenen Simulationen bestimmte Intensität liegt innerhalb der Simulationsergebnisse in der Literatur, ist aber im Vergleich mit den experimentellen Literaturdaten um 0,02 zu groß.

Die Intensitäten der ersten beiden Peaks von g_{OO} sind bei den Simulationen mit dem SPC/E Modell im Vergleich mit dem Experiment zu groß und die Simulationen ergeben keine mit dem Experiment übereinstimmenden Werte für die ersten beiden Peaks von g_{HH} . Das SPC/E Modell bewirkt im Vergleich mit dem Experiment eine zu ausgeprägte Strukturierung des Wassers.

MSPC/E Für diese radialen Verteilungsfunktionen existieren in der Literatur nur sehr wenige Simulationen. Aus einer Abbildung der radialen Verteilungsfunktionen von THEODOROU *et al.* lassen sich die Positionen und die Intensitäten der

rdf	Quelle	Maxima				Minima					
		Erstes		Zweites		Drittes		Erstes		Zweites	
		r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)
		pm		pm		pm		pm		pm	
g _{OO}	1990 [165]	274	2,85	450	1,12	692	1,06	344	0,88	578	0,94
g _{OO}	1994 [37]	285	3,00	446	1,12	679	1,05	327	0,81	563	0,92
g _{OO}	1995 [13]	276	2,69	462	1,06	678	1,01	341	0,84	563	0,90
g _{OO}	1996 [169]	270	2,99	449	1,09	668	1,03	332	0,83	559	0,9
g _{OO}	1997 [134]	270	3,0	470	1,10			330	0,80		
g _{OO}	1997 [194]	273	2,67	461	1,10	700	1,02	407	0,74	574	0,87
g _{OO}	1997 [147]	287	3,01	452	1,10	672	1,05	330	0,83	570	0,91
g _{OO}	1998 [195]	273	3,14	454	1,13			327	0,77	568	0,91
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	270	3,00	445	1,11						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	3,02	445	1,12						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	270	2,99	450	1,10						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	270	2,98	455	1,11						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,98	445	1,10						
g _{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	270	3,00	445	1,11						
g _{OO}	1999 [203]	270	3,07	454	1,13	674	1,05	329	0,78	560	0,89
g _{OO}	2000 [196]	274									
g _{OO}	2000 [204]	280	3,0	450	1,1						
g _{OO}	2002 [189]	274	3,127	445	1,138						
g _{HH}	1990 [165]	236	1,24	387	1,14			297	0,74		
g _{HH}	1997 [147]	236	1,23	385	1,14			295	0,76		
g _{HH}	1998 [195]	243	1,36	453	1,17			297	0,69		
g _{HH}	1999 [203]	239	1,32	391	1,15			290	0,69		
g _{HH}	2000 [204]	240	1,3	390	1,2						

⁽¹⁾ Simulationen mit GROMACS

Tabelle 4.12: Literaturdaten der Extrema der radialen Verteilungsfunktionen von SPC/E.

Peaks bestimmen [160].

Der aus der Simulation von THEODOROU *et al.* bestimmte Wert für die Position des ersten Peaks von g_{OO} beträgt 277 pm [160]. Er liegt damit im oberen Bereich der aus neuen experimentellen Daten ermittelten Positionen (274 pm bis 278 pm, siehe Tabelle 4.10). Die Positionen aus den eigenen Simulationen liegen mit Werten von 270 pm bis 271 pm (siehe Tabelle 4.4) im Vergleich mit der von THEODOROU *et al.* berichteten um mindestens 6 pm bei zu kleinen Abständen. Auch im Vergleich mit den in der Literatur vorhandenen experimentellen Werten sind die eigenen um mindestens 3 pm zu klein. Das Simulationsergebnis von THEODOROU *et al.* für die Intensität des ersten Peaks ist mit einem Wert von 2,99 [160] nur geringfügig größer als die eigenen Simulationsergebnisse (2,91 bis 2,97, siehe Tabelle 4.5). Allerdings sind die aus den Experimenten abgeleiteten Intensitäten mit Werten von 2,18 bis 2,84 (siehe Tabelle 4.10) deutlich niedriger als die aus den Simulationen bestimmten.

Für den zweiten Peak von g_{OO} sind die aus eigenen Simulationen erhaltenen Positionen mit 443 pm bis 448 pm (siehe Tabelle 4.6) im Vergleich mit den aus Experimenten abgeleiteten Positionen von 450 pm bis 451 pm (siehe Tabelle 4.10) um mindestens 2 pm in Richtung kleinerer Abstände verschoben. Die in der Literatur veröffentlichten, aus den neueren experimentellen Daten abgeleiteten Intensitäten, sind mit Werten von 1,14 bis 1,16 (siehe Tabelle 4.10) um mindestens 0,05 größer als die aus den eigenen Simulationen bestimmten Intensitäten (1,07 bis 1,09, siehe Tabelle 4.7).

Die aus der Simulation von THEODOROU *et al.* bestimmte Position des ersten Peaks von g_{HH} stimmt mit einem Wert von 234 pm [160] sehr gut mit dem aus den eigenen Simulationen erhaltenen Wert von 235 pm (siehe Tabelle B.28) überein. Die Übereinstimmung des Wertes aus den eigenen Simulationen mit den in der Literatur publizierten, aus experimentellen Daten abgeleiteten Positionen (234 pm und 235 pm, siehe Tabelle 4.10) ist ebenfalls hervorragend. Bei der Simulation von THEODOROU *et al.* ist die Intensität mit einem Wert von 1,36 [160] höher als die aus den eigenen Simulationen bestimmte Intensität (1,32, siehe Tabelle B.28) und die aus dem Experiment abgeleitete Intensität von 1,14 bzw. 1,28 (siehe Tabelle 4.10).

Die Position des zweiten Peaks bei der Simulation von THEODOROU *et al.* ist im Vergleich zu dem aus den eigenen Simulationen erhaltenen Wert von 380 pm (siehe Tabelle B.28) um 9 pm in Richtung größerer Abstände verschoben. Im Vergleich mit dem Experiment (370 pm und 377 pm) liegen die Simulationsergebnisse bei zu großen Abständen. Die Intensitäten bei THEODOROU *et al.* (1,15 [160]), der eigenen Simulationen (1,16, siehe Tabelle B.28) und die experimentellen Werte (1,15, siehe Tabelle 4.10) stimmen sehr gut überein.

Die radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} von MSPC/E sind im Vergleich mit dem Experiment zu stark strukturiert. Daher ist dieses Modell nicht die erste Wahl, wenn strukturelle Eigenschaften untersucht werden sollen.

TIP3P Von den in der Literatur beschriebenen radialen Verteilungsfunktionen von TIP3P [15, 106, 107, 134, 185, 208, 216, 226, 350] können die Positionen und Intensitäten aus einigen [15, 106, 107, 134, 185, 350] ausreichend genau bestimmt werden (siehe Tabelle 4.13), um sie mit den eigenen Ergebnissen zu vergleichen.

Die Position des ersten Peaks der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} aus den eigenen Simulationen liegt mit 277 pm bis 278 pm (siehe Tabelle 4.4) in der Mitte der aus den Literatursimulationen bestimmten Werte (274 pm bis 280 pm). Die eigenen Resultate liegen im oberen Bereich der in der Literatur beschriebenen aus experimentellen Daten bestimmten Positionen für den ersten Peak (274 pm bis 278 pm, siehe Tabelle 4.10). Im Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Intensitäten (2,65 bis 2,9) liegen die eigenen Ergebnisse (2,65 bis 2,71) im unteren Bereich. Sie entsprechen aber exzellent den mit GROMACS erhaltenen Werten (2,67 bis 2,70) von BERENDSEN *et al.* [15]. Im Vergleich mit den experimentellen Werten sind die eigenen Resultate entweder viel zu groß (Literaturwert 2,18) oder ein wenig zu klein (Literaturwerte 2,75 und 2,84). Die eigenen Werte liegen wesentlich näher an dem von HEAD-GODON und HURA als korrekt angesehenen Wert (2,8 [118, 341]) als an dem von GUILLOT und GUISSANI bevorzugten Wert (2,2 bis 2,5 [30]).

Für die Position des zweiten Peaks werden aus den in der Literatur beschriebenen Simulationen Werte von 450 pm bis 465 pm erhalten, wenn der stark abweichende Wert von 525 pm [15] in einer Veröffentlichung von BERENDSEN *et al.* nicht berücksichtigt wird. Damit stimmt der untere Wertebereich sehr gut mit der aus experimentellen Daten in der Literatur abgeleiteten Position des zweiten Peaks von 450 pm bis 451 pm (siehe Tabelle 4.10) überein. Die eigenen Simulationen zeigen im Unterschied zu den Literatursimulationen kein eindeutiges zweites Maximum (siehe Tabelle 4.6). Die Intensitäten der Simulationen in der Literatur für den zweiten Peak liegen im Bereich von 1,00 bis 1,03. Damit sind sie selbst im günstigsten Fall im Vergleich mit den experimentellen Literaturdaten von 1,14 bis 1,16 (siehe Tabelle 4.10) viel zu klein.

Die Position des ersten Peak von g_{HH} liegt bei den Literatursimulationen im Bereich von 246 pm bis 252 pm. Damit liegt der Wert aus den eigenen Simulationen mit 247 pm (siehe Tabelle B.28) im unteren Bereich der Literaturdaten. Die aus Experimenten abgeleitete Position des ersten Peak liegt mit 234 pm bis 235 pm (siehe Tabelle 4.10) bei deutlich kleineren Werten als die aus Literatursimulationen oder

rdf	Jahr	Maxima			Minima						
		Erstes r pm	$g(r)$	Zweites r pm	$g(r)$	Drittes r pm	$g(r)$	Erstes r pm	$g(r)$	Zweites r pm	$g(r)$
TIP3P											
ϵ_{OO}	1983 [106]	274	2,80					450	0,90		
ϵ_{OO}	1997 [134]	280	2,90								
ϵ_{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,70	465	1,01						
ϵ_{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,67	460	1,01						
ϵ_{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,67	460	1,00						
ϵ_{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,67	460	1,01						
ϵ_{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,67	460	1,01						
ϵ_{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,67	525	1,01						
ϵ_{OO}	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,68	465	1,01						
ϵ_{OO}	2000 [185]	277	2,69	463	1,00	681	1,03	353	0,94	577	0,96
ϵ_{OO}	2000 [107]	276	2,70					361	0,98		
ϵ_{OO}	2000 [350]	279	2,65								
ϵ_{HH}	1983 [106]	247	1,31	375	1,13			308	0,84		
ϵ_{HH}	2000 [107]	246	1,16	377	1,08			299	0,82		
ϵ_{HH}	2000 [350]	252	1,23	374	1,11			306	0,88		
TIP5P											
ϵ_{OO}	2000 [185]	273	2,87	447	1,15	672	1,05	337	0,78	560	0,89
ϵ_{OO}	2000 [107]	273	3,00	444	1,19	667	1,08	337	0,81	552	0,90
ϵ_{OO}	2001 [27]	272	2,86	444	1,14	679	1,07	333	0,78	555	0,90
ϵ_{HH}	2000 [107]	236	1,42	370	1,13			291	0,75		

⁽¹⁾ Simulationen mit GROMACS

Tabelle 4.13: Literaturdaten der Extrema der radialen Verteilungsfunktionen von TIP3P und TIP5P.

den eigenen Simulationen erhaltenen Ergebnisse. Die Intensitäten betragen bei den Literatursimulationen 1,16 bis 1,31. Der aus eigenen Simulationen ermittelte Wert von 1,24 (siehe Tabelle B.28) liegt ungefähr in der Mitte der Literaturergebnisse. Die aus experimentellen Literaturdaten bestimmten Intensitäten sind tendenziell etwas kleiner als die aus Literatursimulationen erhaltenen. Daher liegen die aus den eigenen Simulationen bestimmten Intensitäten im oberen Bereich des experimentellen Datenmaterials (1,14 bis 1,28, siehe Tabelle B.28).

Die Position des zweiten Peak von g_{HH} aus den Literatursimulationen liegt bei 374 pm bis 377 pm und stimmt gut mit den experimentellen Literaturdaten überein (370 pm bis 377 pm, siehe Tabellen 4.10). Der aus den eigenen Simulationen erhaltene Wert von 377 pm (siehe Tabelle B.28) entspricht exakt den höchsten in der Literatur beschriebenen Werten. Die Intensitäten der Literatursimulationen betragen 1,08 bis 1,13. Damit liegt die aus der eigenen Simulation erhaltene Intensität mit 1,12 im oberen Bereich der Literaturdaten. Die aus experimentellen Literaturdaten erhaltenen Intensitäten sind mit einem Wert von 1,15 etwas größer, als die aus den Simulationen bestimmten.

Die mit dem Modell TIP3P erhaltene radiale Verteilungsfunktion g_{OO} ist im Vergleich mit dem Experiment viel zu schwach ausgeprägt. Insbesondere das nahezu vollständige Fehlen des zweiten Peaks zeigt, dass sich dieses Modell für Simulationen von auf der Struktur des Wassers basierenden Eigenschaften nicht gut eignet.

TIP4P Von den in der Literatur beschriebenen radialen Verteilungsfunktion g_{OO} des Modells TIP4P [15, 32, 106, 107, 130, 134, 181, 185, 187, 188, 210, 216, 226, 232, 233] können die Positionen und Intensitäten der Peaks bei einigen so gut ausgewertet werden [15, 106, 107, 130, 134, 181, 185, 187, 232] (siehe Tabelle 4.14), dass ein Vergleich mit den eigenen Ergebnissen möglich ist.

Die eigenen Ergebnisse für die Position des ersten Peak von g_{OO} im Bereich 275 pm bis 277 pm (siehe Tabelle 4.4) stimmen gut mit den Simulationsergebnissen von BERENDSEN *et al.* überein (275 pm [15]). Im Vergleich mit sämtlichen ausgewerteten Literaturdaten (269 pm bis 286 pm) liegen die Ergebnisse der eigenen Simulationen ungefähr in der Mitte. Mit Werten von 274 pm bis 278 pm (siehe Tabelle 4.10) stimmen die experimentellen Literaturdaten sehr gut mit den eigenen Ergebnissen überein. Die Intensitäten des ersten Peaks aus den eigenen Simulationen sind mit 2,93 bis 3,01 (siehe Tabelle 4.5) tendenziell etwas höher als die aus den Literatursimulationen erhaltenen Werte (2,84 bis 3,00). Die Übereinstimmung der eigenen Simulationen mit denen von BERENDSEN *et al.* (2,93 bis 2,97 [15]) ist sehr gut. Die eigenen Simulationen liefern im Vergleich mit den experimentellen Literaturdaten

(2,18 bis 2,84, siehe Tabelle 4.10) zu große Intensitäten. Die Simulationsergebnisse entsprechen damit eher der Interpretation der experimentellen Daten von HEAD-GODON und HURA mit einer Intensität von 2,8 [118, 341] als der von GUILLOT und GUISSANI mit einer Intensität von 2,2 bis 2,5 [30].

Die aus den eigenen Simulationen bestimmten Positionen des zweiten Peaks liegen mit Werten von 441 pm bis 450 pm (siehe Tabelle 4.6) innerhalb des Wertebereichs der Literatursimulationen (433 pm bis 455 pm). Im Vergleich liegen die experimentellen Daten mit 450 pm bis 451 pm (siehe Tabelle 4.10) im oberen Bereich der Simulationsergebnisse. Die Intensitäten aus den Literatursimulationen betragen 1,08 bis 1,14. Die aus den eigenen Simulationen erhaltenen Werte für die Intensität liegen mit 1,08 bis 1,10 (siehe Tabelle 4.7) im unteren Bereich der Literaturergebnisse (1,08 bis 1,14). Sie stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von BERENDSEN *et al.* überein (1,09 bis 1,11). Die aus neueren experimentellen Literaturdaten bestimmten Intensitäten liegen mit 1,14 bis 1,16 (siehe Tabelle 4.10) etwas höher als die aus den Simulationen erhaltenen Werte.

Literatursimulationen ergeben für die Position des ersten Peak von g_{HH} Werte von 234 pm bis 239 pm. Der aus den eigenen Simulationen erhaltene Wert (236 pm, siehe Tabelle B.28) liegt somit in der Mitte der Literaturdaten. Im Vergleich dazu liegen die aus experimentellen Literaturdaten erhaltenen Werte (234 pm bis 235 pm, siehe Tabelle 4.10) im unteren Bereich der aus Simulationen erhaltenen Literaturdaten und sind mindestens einen pm kleiner als der eigene Wert. Die Intensitäten aus den eigenen Simulationen (1,24, siehe Tabelle B.28 und aus denen in der Literatur (1,18 bis 1,25, siehe Tabelle 4.10) liegen zwischen den beiden aus experimentellen Daten in der Literatur erhaltenen Werten (1,14 bzw. 1,28, siehe Tabelle 4.10).

Bei dem zweiten Peak von g_{HH} liegen die Werte aus Literatursimulationen bei 370 pm bis 376 pm. Sie sind im Vergleich mit den experimentellen Werten (370 pm bis 377 pm, siehe Tabelle 4.10) sehr gut. Die Intensitäten aus den Literatursimulationen (1,09 bis 1,16) liegen im Vergleich mit dem experimentellen Literaturwert von 1,15 (siehe Tabelle 4.10) ebenfalls gut. Die aus den eigenen Simulationen bestimmte Position (376 pm) und Intensität (1,16, siehe Tabelle B.28) stimmt gut mit den experimentellen und simulierten Literaturdaten überein.

Die Intensität des ersten Peaks der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} ist im Vergleich mit dem Experiment etwas zu groß und die des zweiten etwas zu klein. Insgesamt entsprechen die mit TIP4P erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} den aus dem Experiment erhaltenen. Dieses Modell ist daher geeignet, um strukturelle Eigenschaften des Wassers zu simulieren.

rdf	Jahr	Maxima						Minima							
		Erstes		Zweites		Drittes		Erstes		Zweites		Drittes			
		r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)
		pm		pm		pm		pm		pm		pm		pm	
gOO	1983 [106]	282	2,95	449	1,13	673	1,06	335	0,81	567	0,89				
gOO	1985 [181]	269	2,96	439	1,14			333	0,86	569	0,93				
gOO	1994 [187]	276	2,84	433	1,09	671	1,06	338	0,83	560	0,89				
gOO	1997 [134]	280	3,00	450	1,12			340	0,81						
gOO	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,96	455	1,11										
gOO	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,93	450	1,10										
gOO	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,95	435	1,10										
gOO	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,94	435	1,09										
gOO	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,94	450	1,10										
gOO	1998 [15] ⁽¹⁾	275	2,97	440	1,11										
gOO	2000 [107]	276	3,00	442	1,11	673	1,08	335	0,82	560	0,91				
gOO	2000 [185]	276	2,98	440	1,09	671	1,05	336	0,82	560	0,91				
gOO	2001 [232]	286	2,86	439	1,11			342	0,92	554	0,94				
gOO	2003 [130]	272	3,00	438	1,09	672	1,06	329	0,88	557	0,91				
gHH	1983 [106]	234	1,21	376	1,12			292	0,72						
gHH	1985 [181]	235	1,25	376	1,15			295	0,72						
gHH	1994 [187]	239	1,22	372	1,16			293	0,76						
gHH	2000 [107]	236	1,18	373	1,09			294	0,75						
gHH	2003 [130]	237	1,21	370	1,13			291	0,76						

⁽¹⁾ Simulationen mit GROMACS

Tabelle 4.14: Literaturdaten der Extrema der radialen Verteilungsfunktionen von TIP4P.

TIP5P Von den in der Literatur beschriebenen radialen Verteilungsfunktionen von TIP5P [27, 107, 130, 175, 185, 215] sind die Intensitäten und Positionen der Peaks in einigen Literaturstellen so genau beschrieben [27, 107, 185] (siehe Tabelle 4.13), dass diese Daten gut mit den eigenen Ergebnissen verglichen werden können.

Die Position des ersten Peaks der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} der Literatursimulationen liegt mit 272 pm bis 273 pm bei etwas kleineren Abständen als die neueren experimentellen Literaturwerte (274 bis 278 pm, siehe Tabelle 4.10). Die Positionen des ersten Peaks aus den eigenen Simulationen (274 pm bis 276 pm, siehe Tabelle 4.4) liegen etwas höher als die Werte aus den Literatursimulationen. Sie stimmen aber mit den experimentellen Literaturdaten sehr gut überein. Bei den Literatursimulationen betragen die Intensitäten 2,86 bis 3,0. Die experimentellen Literaturdaten liegen mit Werten von 2,18 bis 2,84 bei kleineren Intensitäten. Die aus den eigenen Simulationen erhaltenen Intensitäten sind mit 2,68 bis 2,8 deutlich kleiner als die Intensitäten aus Literatursimulationen. Im Vergleich mit dem Experiment liegen die eigenen Ergebnisse zwischen denen von HEAD–GORDON und HURA (2,8 [118, 341]) oder von GUILLOT und GUISSANI (2,2 bis 2,5 [30]) propagierten Intensitäten.

Der zweite Peak liegt bei den Literatursimulationen bei einer Position von 444 pm bis 447 pm. Die kleinsten eigenen Werte (446 pm bis 455 pm, siehe Tabelle 4.6) stimmen mit den Literaturdaten überein. Sie ergeben aber in der Tendenz etwas größere Werte als die Literatursimulationen. Die aus experimentellen Literaturdaten bestimmten Positionen von 450 pm bis 451 pm (siehe Tabelle 4.10) liegen in der Mitte der eigenen Werte. Während die Intensitäten aus den Literatursimulationen mit 1,14 bis 1,19 mit den experimentellen Literaturdaten von 1,14 bis 1,16 (siehe Tabelle 4.10) sehr gut übereinstimmen, sind die eigenen Intensitäten mit 1,07 bis 1,10 (siehe Tabelle 4.7) etwas kleiner.

Der Wert für die Position des ersten Peak von g_{HH} bei der Simulation von MAHONEY und JORGENSEN ist mit 236 pm [107] nur wenig größer als die neueren experimentellen Werte (234 pm bis 235 pm, siehe Tabelle 4.10). Die aus den eigenen Simulationen bestimmte Position liegt mit 238 pm bei etwas größeren Abständen als in der Literatur berichtet. Die Intensität der eigenen Simulation entspricht mit einem Wert von 1,42 exakt dem Ergebnis von MAHONEY und JORGENSEN. Die experimentellen Literaturwerte sind aber mit 1,14 bzw. 1,28 deutlich kleiner als die aus den Simulationen abgeleiteten Intensitäten.

Die Position des zweiten Peak von g_{HH} bei der Simulation von MAHONEY und JORGENSEN beträgt 370 pm [107]. Damit entspricht sie genau dem kleineren der beiden experimentellen Literaturwerte (370 pm bzw. 377 pm, siehe Tabelle 4.10).

Der aus den eigenen Simulationen erhaltene Wert von 371 pm (siehe Tabelle B.28) stimmt also sehr gut mit den Literaturdaten überein. Der eigene Wert von 1,15 (siehe Tabelle B.28) für die Intensität des Peaks stimmt exakt mit den experimentellen Literaturdaten (siehe Tabelle 4.10) überein. Die von MAHONEY und JORGENSEN berichtete Intensität liegt mit einem Wert von 1,13 geringfügig niedriger als die eigene.

Bei der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} ist die Intensität der ersten beiden Peaks je nach Wahl des experimentellen Vergleichswertes entweder zu groß oder zu klein. Die Intensität des zweiten Peaks ist im Vergleich mit dem Experiment etwas zu groß. Bei der Funktion g_{HH} sind die aus den Simulationen mit dem TIP5P Modell erhaltenen Intensitäten im Vergleich mit dem Experiment viel zu groß. Insgesamt ergibt dieses Modell im Vergleich mit dem Experiment eine zu stark ausgeprägte Struktur des Wassers.

4.1.3 Temperaturabhängigkeit

In diesem Abschnitt werden die Simulationen mit Systemen aus 216 und 820 Wassermolekülen bei Temperaturen von 200 K bis 450 K und 100 kPa beschrieben. Mit ihren Ergebnissen können die Temperaturabhängigkeiten der Dichte, der mittleren potenziellen Energie und der radialen Verteilungsfunktionen untersucht werden. Bei den aus 820 Wassermolekülen bestehenden Systemen beträgt der *cutoff* Radius 1,2 nm und bei dem aus 216 Wassermolekülen 0,9 nm. Die Kopplung von Druck und Temperatur des Systems an die Referenzwerte erfolgt mit dem Algorithmus nach BERENDSEN. Für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen wird ein *Reaction-Field* verwendet. Druck und Energie des Systems werden um den Beitrag der Lennard-Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* Radius korrigiert. Die genaue Durchführung inklusive aller Simulationsparameter befindet sich in dem Abschnitt 7.2.1.1.

4.1.3.1 Dichte

Eine erfolgreiche Reproduktion der im Experiment beobachteten Temperatur des Dichtemaximums ist ein häufig angeführtes Kriterium, wenn es darum geht, die Qualität eines Wassermodells zu beurteilen. Nach einer Darstellung der eigenen Ergebnisse für die Wassermodelle SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P, TIP4P und TIP5P erfolgt ein Vergleich mit experimentellen Daten und Literatursimulationen.

4.1.3.1.1 Ergebnisse der eigenen Simulationen Während bei einer Temperatur von 450 K die Dichten in der Reihenfolge TIP5P, TIP3P, SPC, TIP4P SPC/E

Modell	N	T_E K	T_{Spline} K	Modell	N	T_E K	T_{Spline} K
SPC	216	210	213	TIP3P	216	---	---
SPC	820	220	---	TIP3P	820	---	---
SPC/E	216	210	228	TIP4P	216	250	256
SPC/E	820	230	241	TIP4P	820	240	257
MSPC/E	216	220	---	TIP5P	216	250	259
MSPC/E	820	230	---	TIP5P	820	270	270

Tabelle 4.15: Temperaturen der Dichtemaxima bei Auftragung der einzelnen Simulationsergebnisse (T_E) und der Interpolation als Spline (T_{Spline}).

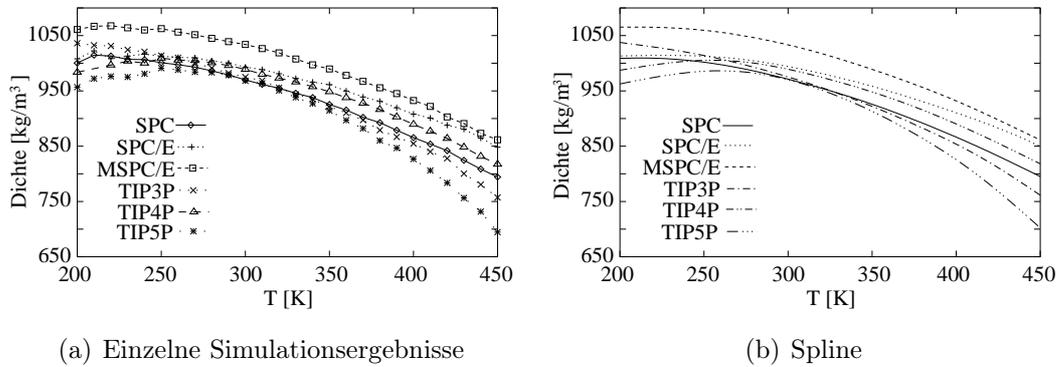


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der Dichte. Simulationen mit 216 Wassermolekülen und einem *cutoff* Radius von 0,9 nm bei 100 kPa.

und MSPC/E ansteigen, erfolgt die Zunahme bei 200 K in der Reihenfolge TIP5P, TIP4P, TIP3P, SPC, SPC/E und MSPC/E. Bis auf TIP3P zeigen alle Modelle in dem untersuchten Temperaturbereich ein Dichtemaximum (siehe Tabelle 4.15).

Werden die einzelnen Simulationen betrachtet, liegen die Dichtemaxima bei einer Systemgröße von 216 Molekülen bei 210 K bis 250 K. Die Temperatur des Maximums nimmt in der Reihenfolge (SPC, SPC/E), MSPC/E und (TIP4P, TIP5P) zu. Wird die Temperaturabhängigkeit der Dichte als Spline aufgetragen, liegen die Dichtemaxima im Bereich von 213 K bis 259 K. Die Temperatur des Dichtemaximums steigt in der Reihenfolge SPC, SPC/E, TIP4P und TIP5P an.

Bei den Simulationen der Dichte eines aus 820 Molekülen bestehenden Systems mit einem *cutoff* Radius von 1,2 nm steigt die Dichte bei 450 K in der Reihenfolge TIP5P, TIP3P, SPC, TIP4P SPC/E und MSPC/E an. Beträgt die Temperatur 200 K, nimmt die Dichte dagegen in der Reihenfolge TIP4P, TIP5P, SPC, SPC/E, TIP3P und MSPC/E zu. Bei SPC und TIP4P deutet sich an, dass die Dichte unterhalb von 210 K wieder zunimmt. TIP5P zeigt bei Temperaturen unterhalb 230 K

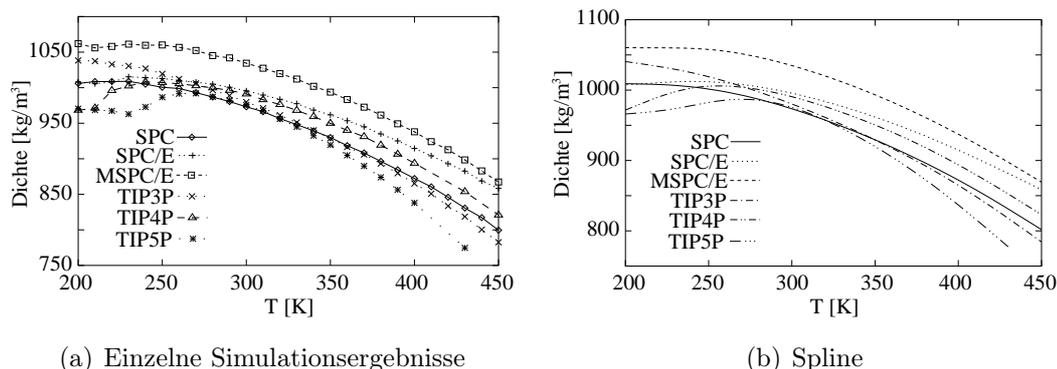


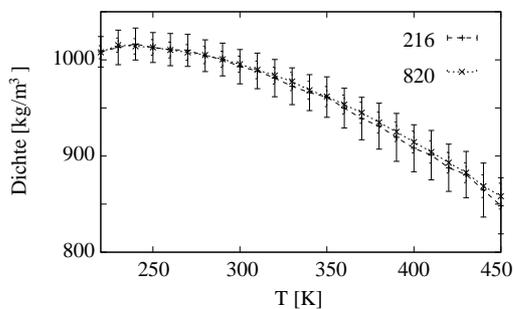
Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der Dichte. Simulationen mit 820 Wassermolekülen und einem *cutoff* Radius von 1,2 nm bei 100 kPa.

eine stetige, deutliche Zunahme der Dichte bei einer weiteren Senkung der Temperatur. Die Wärmekapazität C_p zeigt in diesem Bereich aber einen linearen Verlauf. Es liegt also kein Phasenübergang erster Ordnung vor. Simulationen mit TIP3P zeigen in dem untersuchten Temperaturbereich kein Dichtemaximum (siehe Tabelle 4.15). Werden die einzelnen Simulationen betrachtet, liegen die Dichtemaxima bei Temperaturen von 220 K bis 270 K. Die Temperatur des Maximum nimmt bei den Modellen in der Reihenfolge SPC, (SPC/E, MSPC/E), TIP4P und TIP5P zu. Wird die Temperaturabhängigkeit der Dichte als Spline aufgetragen, liegen die Dichtemaxima im Bereich von 241 K bis 270 K. Die Temperatur des Dichtemaximums der Modelle steigt dabei in der Reihenfolge SPC/E, TIP4P und TIP5P an.

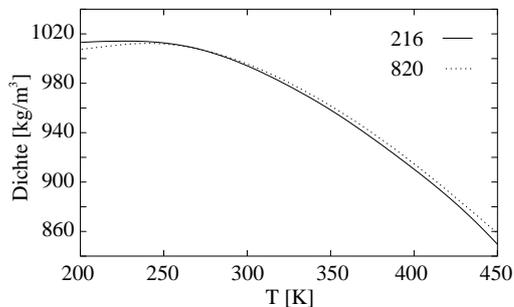
Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Dichte bei den Systemen aus 216 und 820 Wassermolekülen bei SPC/E, TIP4P und TIP5P zeigt, dass die Dichten des größeren Systemes oberhalb 250 K meistens größer als bei dem kleineren sind (siehe Abbildung 4.14). Liegt die Temperatur unter 250 K, ist bei SPC/E und TIP4P die Dichte des größeren Systemes dagegen stets niedriger als bei dem kleineren. Bei TIP5P ist dagegen die Dichte des größeren Systemes nur im Temperaturbereich von 210 K – 250 K niedriger als bei dem System aus 216 Wassermolekülen mit einem *cutoff* Radius von 0,9 nm.

Die mit Simulationen des größeren Systemes erhaltenen Dichten von SPC/E liegen stets innerhalb des aus den Simulationen mit dem kleineren System erhaltenen statistischen Fehlerbalkens. Bei den Simulationen mit TIP4P oder TIP5P ist das unterhalb von 230 K nicht immer der Fall.

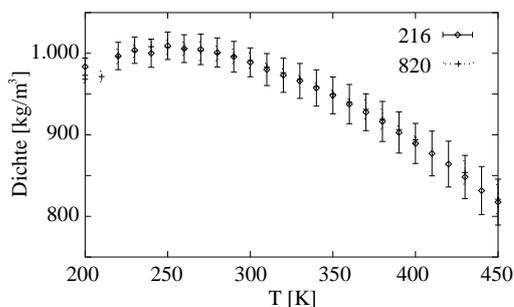
4.1.3.1.2 Diskussion der eigenen Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur Die Temperaturabhängigkeit der Dichte des reinen Wassers wird in der



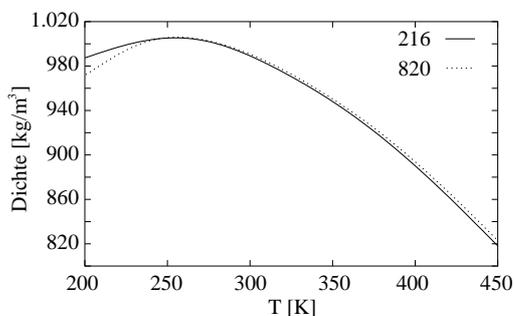
(a) Einzelne Simulationsergebnisse mit SPC/E.



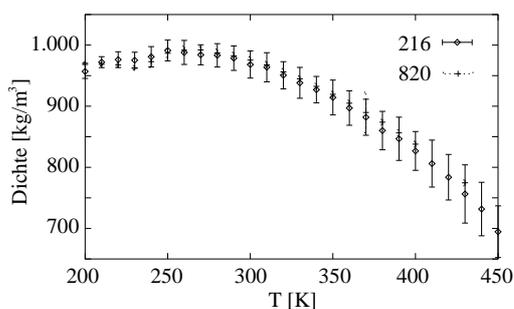
(b) Spline für SPC/E



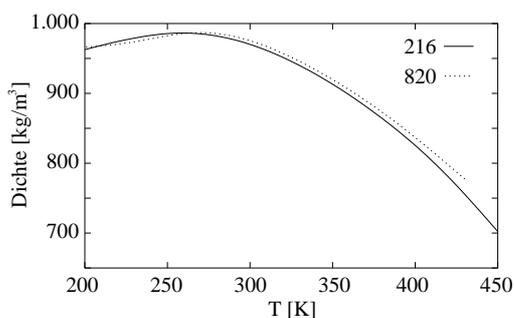
(c) Einzelne Simulationsergebnisse mit TIP4P.



(d) Spline für TIP4P



(e) Einzelne Simulationsergebnisse mit TIP5P.



(f) Spline für TIP5P

Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit der Dichte mit statistischen Fehlerbalken bei zwei Systemgrößen (SPC/E, TIP4P und TIP5P). System mit 216 (820) Wassermolekülen *cutoff* Radius 0,9 nm (1,2 nm). Die übrigen Simulationsparameter sind identisch.

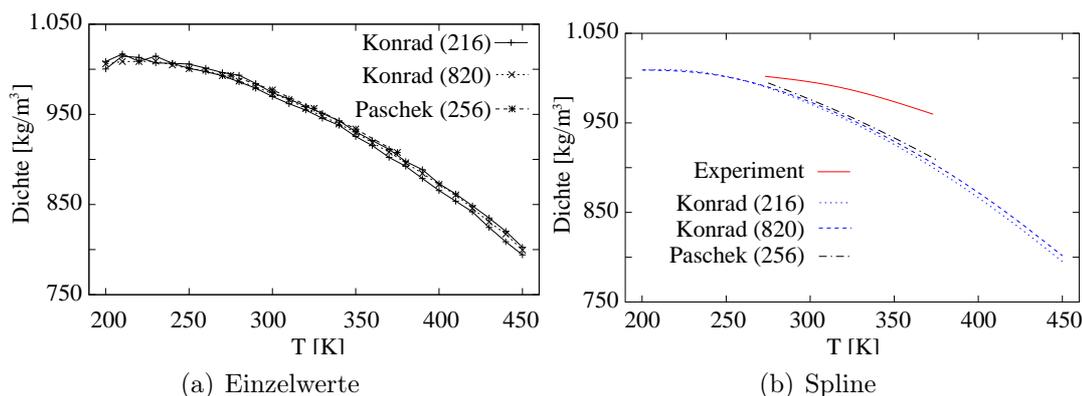


Abbildung 4.15: Temperaturabhängigkeit der Dichte. Eigene Simulationen (Konrad) im Vergleich mit der Literatur (SPC) [39]. In Klammern jeweils die Anzahl der Wassermoleküle des simulierten Systems.

Literatur ebenfalls diskutiert. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit für die verschiedenen Wassermodelle mit den in der Literatur beschriebenen Resultaten verglichen.

SPC Die von PASCHEK mit einem System aus 256 Wassermolekülen bestimmten Dichten [39] stimmen innerhalb der statistischen Abweichungen mit den eigenen Simulationsergebnissen überein (siehe Tabelle 4.15). Nach VAN GUNSTEREN *et al.* bleibt das Wasser bei Simulationen mit 100 kPa bis zu einer Temperatur von 500 K noch flüssig [49]. Die von PASCHEK bestimmten Dichten sind allerdings trotz Verwendung der gleichen Software stets etwas höher als die eigenen Simulationsergebnisse. Der wesentliche Unterschied ist die Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Während PASCHEK PME verwendet, werden die eigenen Simulationen mit einem *Reaction-Field* durchgeführt. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Dichte von den Simulationsparametern (siehe Abschnitt 4.1.1.1) zeigt, dass bei der Verwendung von PME höhere Dichten erhalten werden als bei Verwendung eines RF. Der Unterschied der Dichten kann durch die unterschiedlichen Verfahren für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen erklärt werden.

Im Vergleich mit dem Experiment liegen die erhaltenen Dichten im Temperaturbereich von 273 K bis 373 K stets zu niedrig. Weil die Temperaturabhängigkeit in diesem Temperaturbereich im Vergleich mit dem Experiment zu groß ist, stimmen die aus den Simulationen erhaltenen Dichten mit den experimentellen am besten bei 373 K überein.

In Übereinstimmung mit der Aussage von JORGENSEN und MADURA, dass bei Simulationen mit SPC ein Dichtemaximum beobachtet wird [181], ergeben die eige-

nen Simulationen ein Maximum zwischen 210 K und 220 K. Bei anderen Arbeiten wird dagegen kein Dichtemaximum beobachtet [131, 190]. Damit ist die Temperatur des Dichtemaximums bei SPC im Vergleich mit dem Experiment (273 K) viel zu gering.

SPC/E Ein Vergleich der eigenen Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Dichte mit den Literaturwerten [39, 193, 351] in der Abbildung 4.16 zeigt in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung. Eine Ausnahme ist die Simulation von BÄEZ und CLANCY [193]. Ihre Dichten sind über den gesamten untersuchten Bereich deutlich größer als die übrigen Literaturdaten und die eigenen Ergebnisse. PASCHEK's Simulationsergebnisse für drei Systeme mit einer unterschiedlichen Anzahl der Wassermoleküle [39] liegen stets bei etwas größeren Dichten als die eigenen Resultate. Während bei beiden Simulationen GROMACS mit weitestgehend identischen Simulationsparameter verwendet wird, sind die Verfahren für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen unterschiedlich. Bei den eigenen Simulationen wird ein *Reaction-Field* verwendet und von PASCHEK PME. Nach den eigenen Ergebnissen (siehe Abschnitt 4.1.1.1) sind die simulierten Dichten bei der Verwendung von PME stets größer als bei der Verwendung von einem RF. Der Unterschied der eigenen Ergebnisse zu denen von PASCHEK entsteht daher wahrscheinlich im wesentlichen durch die unterschiedlichen Verfahren für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Die Dichten von ECONOMOU *et al.* bei 314 K und 349 K stimmen mit den eigenen Resultaten sehr gut überein. Bei zunehmender Temperatur liegen die Literaturwerte dann bei höheren Dichten, wobei der Unterschied mit steigender Temperatur zunimmt.

SPC/E wurde von BERENDSEN *et al.* mit dem Ziel parametrisiert, die experimentelle Dichte und die mittlere potenzielle Energie bei 300 K möglichst gut zu reproduzieren [104]. Trotzdem wird die beste Übereinstimmung der eigenen Werte mit dem Experiment bei 325 K gefunden. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte ist bei SPC/E im Vergleich mit dem Experiment zu groß. Dadurch werden im Vergleich mit den experimentellen Daten, wie bereits in der Literatur berichtet [208, 209], unter 325 K zu große Dichten und oberhalb von 325 K zu kleine Dichten erhalten.

Das Dichtemaximum der Literatursimulationen liegt zwischen 230 K und 245 K [193, 194, 200, 208, 209]. Der von VAN GUNSTEREN *et al.* untersuchte Temperaturbereich ist mit 260 K bis 300 K zu klein, um ein Maximum beobachten zu können [190]. Die Temperatur des Dichtemaximums aus den Simulationen mit 216 Molekülen liegt mit 210 K bzw. 228 K etwas niedriger als bei den Literatursimulationen. Bei den Simulationen mit 820 Wassermolekülen werden Temperaturen für das Dichtemaximum

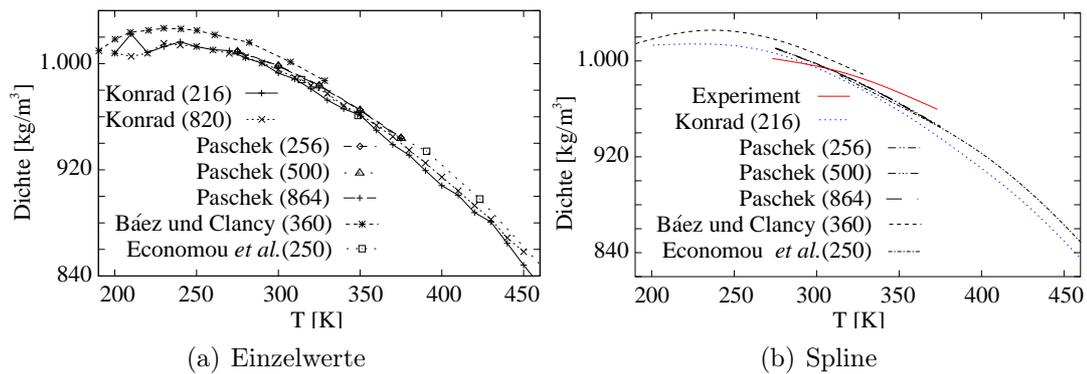


Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit der Dichte von SPC/E. Eigene Simulationen (Konrad) im Vergleich mit der Literatur [39, 193, 351]. In Klammern jeweils die Anzahl der Wassermoleküle des simulierten Systems.

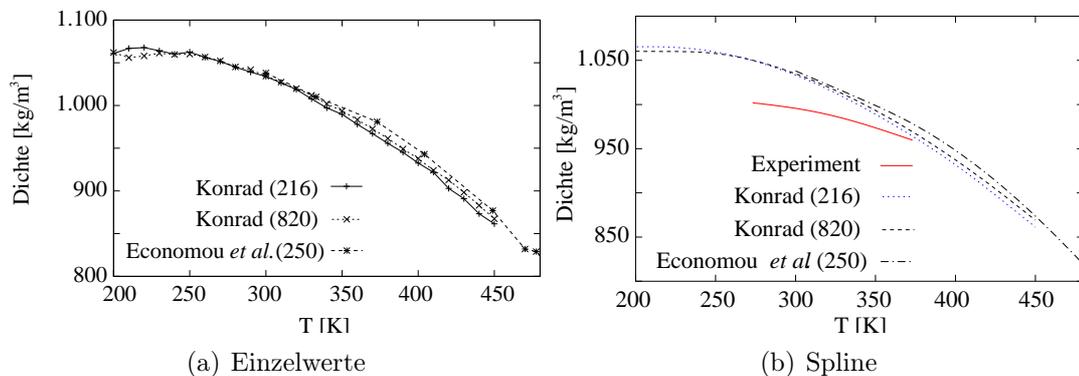


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit der Dichte von MSPC/E. Eigene Simulationen (Konrad) im Vergleich mit der Literatur [351]. In Klammern jeweils die Anzahl der Wassermoleküle des simulierten Systems.

erhalten (230 K bzw. 241 K), die mit den Literatursimulationen gut übereinstimmen. Im Vergleich mit dem Experiment (273 K) sind die Temperaturen, bei denen in den Simulationen das Dichtemaximum beobachtet wird, viel zu niedrig.

MSPC/E Die Ergebnisse für die Dichte von ECONOMOU *et al.* sind etwas größer als die eigenen Simulationsergebnisse (siehe Abbildung 4.17). Die Abweichungen sind aber so klein, dass die Literaturdaten innerhalb der statistischen Abweichungen für die eigenen Dichten liegen. Im Vergleich mit dem Experiment sind die aus den Simulationen erhaltenen Dichten immer zu groß. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Dichten wird in der Nähe des experimentellen Siedepunktes des Wassers beobachtet.

Die Anzahl der vergleichbaren Simulationen mit verschiedenen Temperaturen

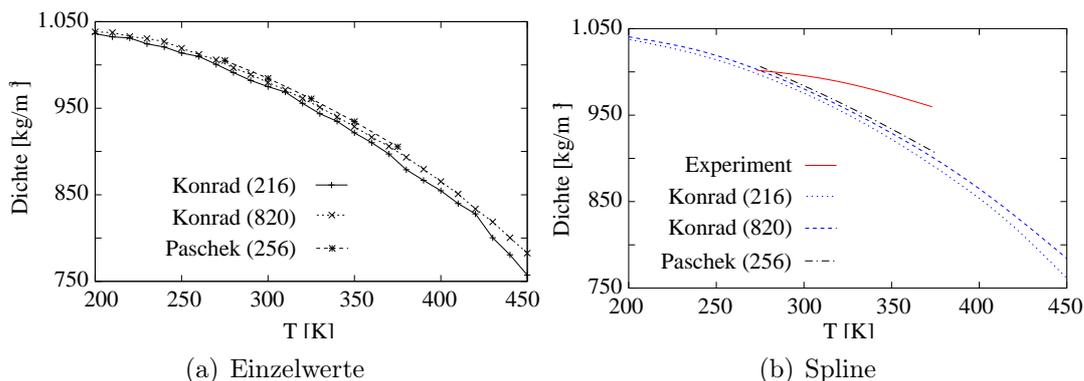


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Dichte. Eigene Simulationen (Konrad) im Vergleich mit Literatur (TIP3P) [39]. In Klammern jeweils die Anzahl der Wassermoleküle des simulierten Systems

von ECONOMOU *et al.* [351] ist zu klein, um daraus ein Dichtemaximum ermitteln zu können. Im Vergleich mit dem Experiment (273 K) ist die Temperatur des Dichtemaximums bei den eigenen Simulationen zu niedrig.

TIP3P In der Abbildung 4.18 ist zum Vergleich die von PASCHEK ermittelte Temperaturabhängigkeit den eigenen Resultaten gegenübergestellt [39]. Seine Literaturwerte für ein System aus 256 Molekülen stimmen gut mit den eigenen Simulationen des aus 820 Molekülen bestehenden Systems überein. Die Übereinstimmung mit dem kleineren System aus 216 Wassermolekülen ist nicht ganz so gut. Der Grund für die im Vergleich mit den eigenen Simulationen höheren Dichten bei den Simulationen von PASCHEK haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Das von PASCHEK verwendete PME führt systematisch zu einer höheren Dichte als das bei den eigenen Simulationen eingesetzte RF (siehe Abschnitt 4.1.1.1.1). Die Änderung der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei der Simulationsreihe von PASCHEK mit der eigenen nahezu identisch. Die experimentelle Kurve weist eine wesentlich geringere Steigung auf als die aus den Simulationen erhaltenen Kurven. Die experimentellen Dichten stimmen mit den eigenen Simulationsergebnissen bei einer Temperatur von 273 K (216 Wassermoleküle) bzw. 278 K (820 Wassermoleküle) am besten überein. Gemäß der Literatur liegt die beste Übereinstimmung von Simulation und Experiment dagegen mit einer Temperatur von 300 K bei etwas höheren Werten [208, 209]. Bei kleineren Temperaturen sind die simulierten Dichten im Vergleich mit dem Experiment zu groß und bei höheren Temperaturen zu klein, weil die Temperaturabhängigkeit der Dichte bei TIP3P viel zu stark ausgeprägt ist [131, 208, 209, 225].

Die eigene Beobachtung, dass bei TIP3P bis zu einer Temperatur von 200 K

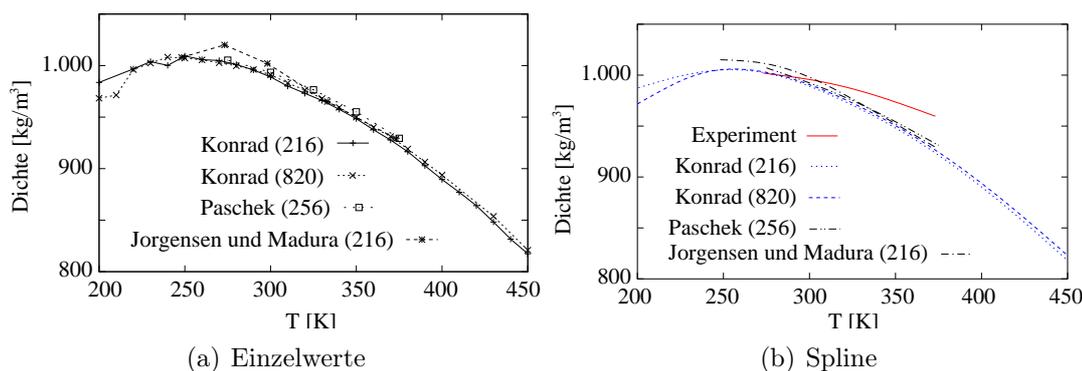


Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit der Dichte von TIP4P. Eigene Simulationen (Konrad) im Vergleich mit der Literatur [39, 181]. In Klammern jeweils die Anzahl der Wassermoleküle des simulierten Systems.

kein Dichtemaximum existiert, deckt sich mit den in der Literatur veröffentlichten Simulationen [131, 208, 209, 225]. Danach existiert bis hinunter zu einer Temperatur von mindestens 215 K kein Dichtemaximum.

TIP4P In der Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse PASCHEK und von JORGENSEN für die simulierten Dichten den eigenen gegenüber gestellt.

Die ebenfalls mit GROMACS bestimmten Dichten bei PASCHEK entsprechen im Verlauf der Temperaturabhängigkeit den eigenen Ergebnissen. Allerdings sind die Dichten von PASCHEK stets etwas größer als die eigenen [39]. Die Simulationsergebnisse von JORGENSEN liegen im Temperaturbereich von 240 K bis 280 K bei größeren Dichten als die von PASCHEK. Die eigenen Simulationen zeigen deutlich, dass die Dichte des Systems von dem Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen abhängig ist (siehe Abschnitt 4.1.1.1). Wenn alle anderen Parameter der Simulationen identisch sind, nimmt sie in der Reihenfolge RF, PME und *cutoff* zu. Der Unterschied der eigenen Dichten zu denen in der Literatur hat ihre Ursache daher mindestens zum Teil darin, dass PASCHEK PME und JORGENSEN einen einfachen *cutoff* bei ihren Simulationen verwendet [39, 181].

Die Temperatur, bei der die Übereinstimmung der Literatursimulationen mit der experimentellen Dichte am besten ist, steigt in der Reihenfolge PASCHEK (290 K [39]), JORGENSEN und MADURA (305 K [181]) und ICHIYE *et al.* (310 K [208]) an. Mit den experimentellen Werten stimmen die Dichten aus den eigenen Simulationen bei einem System aus 216 Wassermolekülen bei 278 K und bei einem System aus 820 Wassermolekülen bei 282 K am besten überein.

Die in der Abbildung 4.19 zusammengestellten Simulationsergebnisse bestätigen die Aussage von SHIMIZU und CHAN [352], dass die Änderung der Dichte mit der

Temperatur in dem Bereich von 273 K bis 373 K im Vergleich mit dem Experiment zu groß ist.

Während JORGENSEN und MADURA ein Dichtemaximum des TIP4P Modells bei ungefähr 273 K finden [181], wird in der übrigen Literatur von einem gut definierten Dichtemaximum [131] im Bereich von 240 K bis 260 K berichtet [208, 209, 225, 231]. Die Simulationen von JORGENSEN und MADURA sind deutlich älter als die übrigen und die Simulationstechnik hat sich seit dieser Zeit deutlich verbessert. Außerdem werden von Ihnen nur fünf Simulationen verteilt über einen Temperaturbereich von 248 K bis 373 K durchgeführt, und das Dichtemaximum daraus abgeschätzt. Die eigenen Simulationen ergeben je nach Anzahl der Wassermoleküle und Art der Auswertung Dichtemaxima im Bereich von 240 K bis 257 K. Sie stimmen sehr gut mit den neueren Literatursimulationen überein [208, 209, 225, 231]. Im Vergleich mit dem experimentellen Wert (273 K) ist die Temperatur des Dichtemaximums aber zu niedrig.

TIP5P Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Dichte aus den eigenen Simulationen mit den in der Literatur beschriebenen [39, 107] ist in der Abbildung 4.20 dargestellt.

Die Dichten von PASCHEK sind bei Temperaturen oberhalb von 280 K stets größer als die eigenen. MAHONEY und JORGENSEN haben bei ihren Simulationen oberhalb 260 K noch größere Dichten erhalten als PASCHEK. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Dichte von dem Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen zeigt, dass die Dichte in der Reihenfolge RF, PME und *cutoff* immer weiter zunimmt, wenn alle übrigen Simulationsparameter identisch sind (siehe Abschnitt 4.1.1.1.1). Der Unterschied der eigenen Dichten zu denen in der Literatur hat ihre Ursache daher mindestens zum Teil darin, dass PASCHEK PME und MAHONEY und JORGENSEN einen einfachen *cutoff* bei ihren Simulationen verwenden [39, 107].

Im Vergleich mit experimentellen Daten sind die eigenen und von PASCHEK mit Simulationen bestimmten Dichten über den gesamten untersuchten Temperaturbereich zu klein. Nur die Simulationen von MAHONEY und JORGENSEN zeigen bei Temperaturen um 290 K eine sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Dichten. Allerdings sind die Parameter auch von Ihnen so angepasst, dass die experimentellen Dichten bei Raumtemperatur erfolgreich reproduziert werden.

Alle Simulationen unterstützen die Aussage von REN und PONDER, dass die Temperaturabhängigkeit der Dichte im Vergleich mit dem Experiment im Bereich

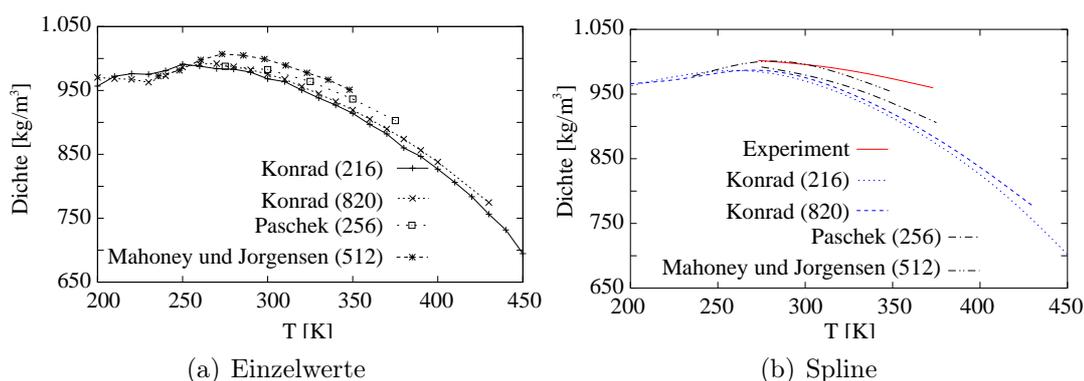


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der Dichte von TIP5P. Eigene Simulationen (Konrad) im Vergleich mit der Literatur [39, 107]. In Klammern jeweils die Anzahl der Wassermoleküle des simulierten Systems.

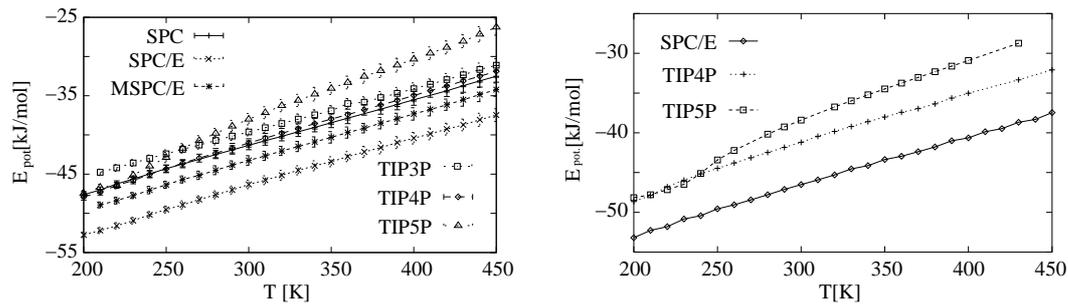
von 273 K bis 373 K viel zu groß ist [131].

Das Dichtemaximum der Simulationen mit TIP5P liegt gemäß der Literatur im Bereich von 277 K bis 295 K [107, 131, 209, 225, 236, 353]. Eigene Simulationen ergeben je nach Größe des Systemes und Verfahrens zur Auswertung Temperaturen zwischen 250 K und 270 K für das Maximum der Dichte.

REN und PONDER vermuten, dass die Ursache für die deutliche Abhängigkeit der Temperatur des Dichtemaximums von der Systemgröße die Parametrisierung mit einem relativ kleinen System und einem einfachen *cutoff* Radius für die elektrostatischen Wechselwirkungen ist [131]. Die höchste Temperatur für das Dichtemaximum (295 K) wird bei der Simulation eines relativ kleinen Systems (216 Wassermoleküle) oder der Verwendung eines kleinen *cutoff* Radius berichtet [131]. Die Verwendung der Ewald-Summation oder eines *Reaction-Field* sorgt nach NEZBEDA *et al.* im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen ebenfalls für ein Dichtemaximum im oberen Temperaturbereich (288 K) [236]. Weder in der Literatur noch bei den eigenen Simulationen ist es bisher gelungen, die hervorragende Reproduktion des experimentellen Dichtemaximums von MAHONEY und JORGENSEN zu wiederholen.

4.1.3.2 Mittlere potenzielle Energie

Wenn in der Literatur die Qualität eines neuen Wassermodells mit Simulationen der reinen, wässrigen Phase untersucht wird, spielt die mittlere potenzielle Energie in der Regel nur eine sehr untergeordnete Rolle. Sie gewinnt aber bei Untersuchungen der Löslichkeit in der wässrigen Phase an Bedeutung. Für die gründliche Untersuchung der hydrophoben Solvation des Methans in Wasser ist es daher notwendig, sich auch diesem Aspekt eines Wassermodells zu widmen.



(a) 216 Moleküle mit 0,9 nm *cutoff* Radius (b) 820 Moleküle mit 1,2 nm *cutoff* Radius

Abbildung 4.21: Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie bei 100 kPa für Systeme mit 216 (linke Abbildung) und 820 (rechte Abbildung) Wassermolekülen.

4.1.3.2.1 Ergebnisse der eigenen Simulationen Außer bei TIP5P zeigen die Simulationen mit 216 Molekülen bei allen Modellen von 200 K bis 450 K eine lineare Abhängigkeit der mittleren potenziellen Energie (E_{pot}) von der Temperatur (siehe Abbildung 4.21). Die mit einer Ausgleichsgeraden berechneten Steigungen nehmen in der Reihenfolge TIP3P (0,0562 kJ/mol/K), SPC (0,0596 kJ/mol/K), MSPC/E (0,0607 kJ/mol/K), SPC/E (0,0611 kJ/mol/K) und TIP4P (0,0633 kJ/mol/K) zu (siehe Tabelle B.24). Wird für TIP5P ebenfalls ein linearer Verlauf angenommen, ist die Steigung mit 0,0847 kJ/mol/K wesentlich größer als bei den übrigen untersuchten Wassermodellen.

Bei den Simulationen mit 820 Molekülen und einem *cutoff* Radius von 1,2 nm zeigen im Gegensatz zu TIP5P die Modelle SPC/E und TIP4P eine lineare Abhängigkeit in dem Temperaturbereich von 200 K bis 450 K. Die durch lineare Regression bestimmten Steigungen betragen 0,0615 kJ/mol/K (SPC/E), 0,0649 kJ/mol/K (TIP4P) und 0,0888 kJ/mol/K für TIP5P (siehe Tabelle B.24).

Ein Vergleich der mittleren potenziellen Energien in Abhängigkeit von der Systemgröße (siehe Abbildung 4.22 und Tabelle B.24) zeigt, dass die bei Simulationen des größeren Systemes (820 Wassermoleküle, *cutoff* Radius 1,2 nm) erhaltenen Werte außer bei sehr niedrigen Temperaturen stets innerhalb des Fehlerbalkens der Werte des kleineren Systems (216 Wassermoleküle, *cutoff* Radius 0,9 nm) liegen. Deutliche Abweichungen der Werte beider Simulationsreihen werden bei SPC/E unterhalb 210 K, bei TIP4P unterhalb 220 K und bei TIP5P unterhalb von 250 K beobachtet. Unterhalb von 260 K zeigen die Simulationen mit TIP5P bei den beiden untersuchten Systemgrößen eine deutliche Abweichung von der linearen Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie. Die Linearität von C_p in diesem Bereich spricht aber gegen einen Phasenübergang erster Ordnung. Die Abweichung von dem linearen

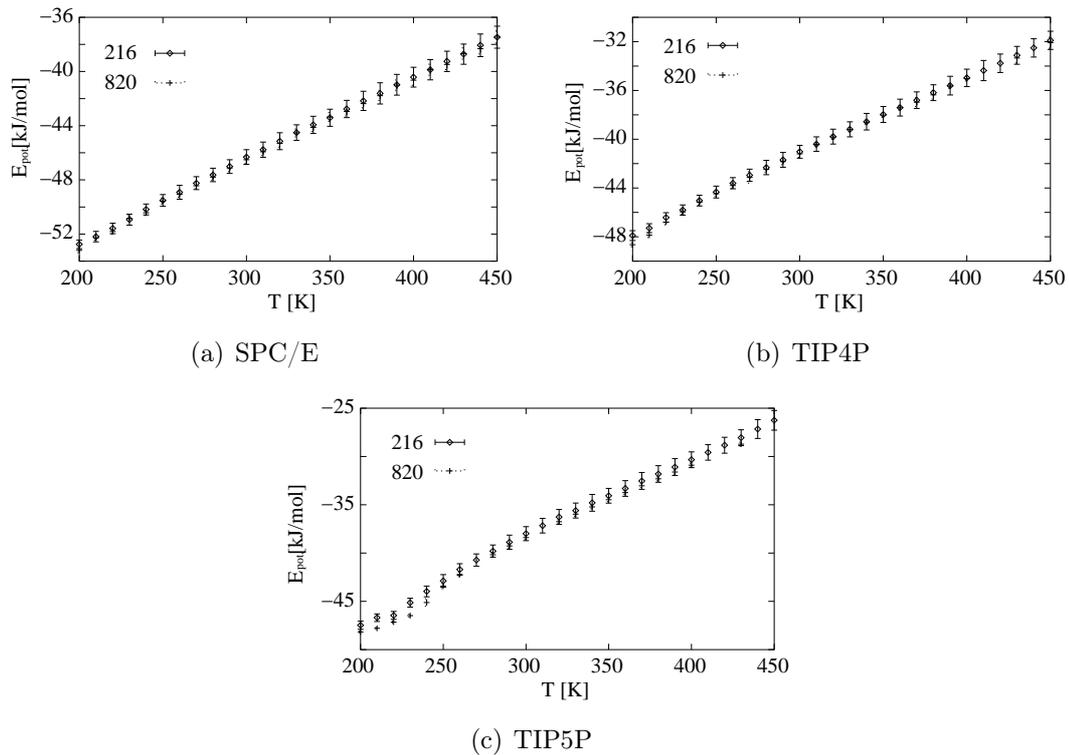


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie von der Systemgröße bei SPC/E, TIP4P und TIP5P mit Angabe des statistischen Fehlers (300 K, 100 kPa).

ren Verhalten ist bei den Simulationen mit dem größeren System stärker ausgeprägt als bei den Simulationen mit dem kleineren System. Die mit der linearen Regression erhaltenen Geraden der größeren Systeme schneiden die x-Achse bei negativeren Energien als die Geraden der kleineren Systeme. Zusätzlich sind die Steigungen der Geraden bei den Systemen aus 820 Wassermolekülen größer als bei den Systemen aus 216 Wassermolekülen.

4.1.3.2.2 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur Die Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie des reinen Wassers der in dieser Arbeit untersuchten Wassermodele wird im folgenden mit den in der Literatur bereits bekannten Erkenntnissen verglichen. Wegen des Fehlens von geeigneten Literaturdaten wird der Vergleich mit dem Experiment in diesem Abschnitt nicht diskutiert.

SPC Die Temperaturabhängigkeit der mittleren potenzielle Energie ist bei den eigenen und den in der Literatur beschriebenen Simulationen linear. Die aus den ei-

Quelle	N	a	b
Konrad	216	-59,3121	0,059600
[39]	256	-58,7137	0,057212
[49]	1.000	-60,0000	0,060000

Tabelle 4.16: Lineare Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie ($E_{\text{pot}} = a + x \cdot b$) von SPC. N = Anzahl der Wassermoleküle des untersuchten Systems.

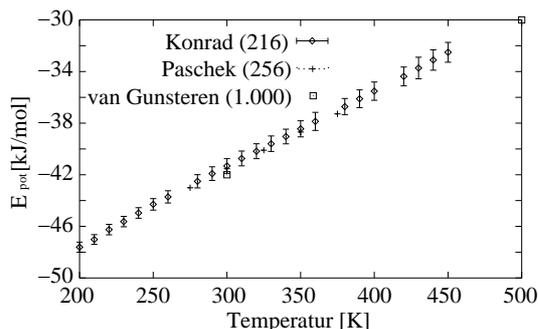


Abbildung 4.23: Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie von SPC. Eigene Simulationen (Konrad) im Vergleich mit der Literatur [39, 49]. In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des untersuchten Systems.

genen Simulationen bestimmte Steigung liegt mit 0,0596 kJ/mol/K zwischen denen von VAN GUNSTEREN *et al.* (0,0600 kJ/mol/K [49]) und PASCHEK (0,0572 kJ/mol/K [39]). Die Übereinstimmung mit PASCHEK ist so gut, dass seine Werte immer innerhalb der Fehlerbalken der eigenen Ergebnisse liegen.

SPC/E Die Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie der eigenen und in der Literatur beschriebenen Simulationen wird in der Abbildung 4.24 dargestellt. Die Ergebnisse lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Während die Ergebnisse von BÄEZ und CLANCY [193] mit den tendenziell älteren Simulationen gut übereinstimmen [37, 104, 161, 165, 188, 205], ist die Übereinstimmung der Simulationen von PASCHEK und der eigenen mit den neueren Literatursimulationen [15, 199, 204] sehr gut.

Die Temperaturabhängigkeit bei BÄEZ und CLANCY ist wesentlich größer als die aus dem Artikel von PASCHEK oder den eigenen Simulationen erhaltene (siehe Tabelle 4.17). PASCHEK hat bei verschiedenen Temperaturen die mittlere potenzielle Energie unterschiedlich großer Systeme simuliert. Seine ebenfalls mit GROMACS erhaltenen Werte stimmen mit den eigenen gut überein. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit bei den eigenen Simulationen etwas größer als die bei PASCHEK (siehe Tabelle 4.17). Während die Steigungen bei PASCHEK von der Systemgröße nahezu unabhängig sind, nimmt die Steigung bei den eigenen Simulationen bei der Vergrößerung des Systems etwas zu. Dieser Unterschied hat seine Ursache wahrscheinlich in der unterschiedlichen Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Wie

Quelle	N	a	b
Konrad	216	-64,8301	0,0610864
Konrad	820	-65,0822	0,0614566
[39]	256	-64,5582	0,0598480
[193]	360	-66,9744	0,0908261
[39]	500	-64,5993	0,0599880
[39]	864	-64,5955	0,0599640

Tabelle 4.17: Lineare Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie ($E_{\text{pot}} = a + x \cdot b$) von SPC/E. N = Anzahl der Wassermoleküle des untersuchten Systems.

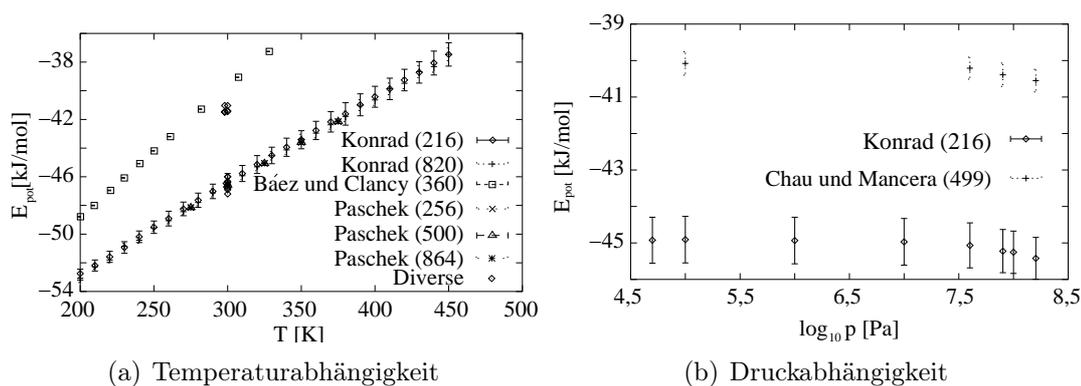


Abbildung 4.24: Vergleich der Temperatur- (linke Abbildung) und Druckabhängigkeit (rechte Abbildung) der mittleren potenziellen Energie mit SPC/E. Eigene Simulationen (Konrad) mit Angabe des statistischen Fehlers und Literatursimulationen [39, 193, 210]. In Klammern Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

bereits in der Literatur beschrieben [204], scheint bei der Verwendung von PME schneller die Größenkonsistenz der Simulationsergebnisse erreicht zu werden als bei einem *Reaction-Field*.

TIP3P Die Abbildung 4.25 zeigt die Abhängigkeit der mittleren potenziellen Energie bei PASCHEK im Vergleich mit den eigenen Simulationen. Die mit der linearen Regression bestimmte Steigung bei PASCHEK ist mit 0,054064 kJ/mol/K etwas geringer als die eigene (0,0561903 kJ/mol/K, siehe Tabelle 4.18). Die Simulationsergebnisse von PASCHEK liegen im untersuchten Temperaturbereich innerhalb des statistischen Fehlers der eigenen Werte.

TIP4P In den beiden Artikeln von PASCHEK und von JORGENSEN und MADURA zeigt sich in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen eine lineare Abhängigkeit der mittleren potenziellen Energie von der Temperatur [39, 181] (siehe Abbildung 4.26). Die aus den eigenen Simulationen mit linearer Regression bestimmten Steigungen liegen zwischen den in der Literatur berichteten Werten (siehe Tabelle

Quelle	N	a	b
Konrad	216	-56,5005	0,0561903
[39]	256	-56,1514	0,0540640

Tabelle 4.18: Lineare Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie ($E_{\text{pot}} = a + x \cdot b$) von TIP3P. N = Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

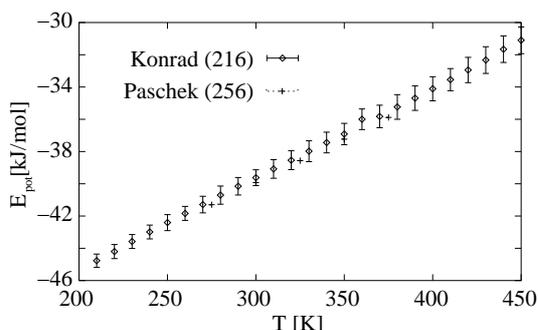


Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie von TIP3P [39]. Eigene Simulationsergebnisse (Konrad) mit Angabe des statistischen Fehlers. In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle der simulierten Systems.

4.19). Die Ursache für die negativeren Werte der mittleren potenziellen Energie bei JORGENSEN und MADURA ist die Verwendung eines einfachen *cutoff* Radius für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Die von PASCHEK erhaltenen Energien liegen innerhalb des statistischen Fehlerbalkens der eigenen Resultate [39].

TIP5P Die in der Literatur beschriebenen Simulationen der Temperaturabhängigkeit entsprechen in ihrem Verlauf den eigenen Ergebnissen (siehe Abbildung 4.27). Während der von PASCHEK untersuchte Temperaturbereich zu klein ist, deutet sich bei den Simulationen von MAHONEY und JORGENSEN, in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen, eine Abweichung von dem linearen Verhalten unterhalb von 280 K an. Diese Abweichung könnte andeuten, dass sich eine neue Phase bildet. Die Wärmekapazitäten zeigen in diesem Temperaturbereich aber einen weitgehend linearen Verlauf.

Die Steigung bei PASCHEK liegt vom Betrag zwischen den eigenen Werten für die Systemgrößen von 216 und 820 Wassermolekülen. Die Steigung der Temperaturabhängigkeit bei MAHONEY und JORGENSEN ist wesentlich steiler als die bei den anderen Simulationen. Sie verwenden aber einen einfachen *cutoff* Radius für die

Quelle	N	a	b
Konrad	216	-60,2055	0,0632451
Konrad	820	-60,8834	0,0649146
[39]	256	-59,5751	0,0610280
[181]	216	-43,8935	0,0664214

Tabelle 4.19: Lineare Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie ($E_{\text{pot}} = a + x \cdot b$) von TIP4P. N = Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

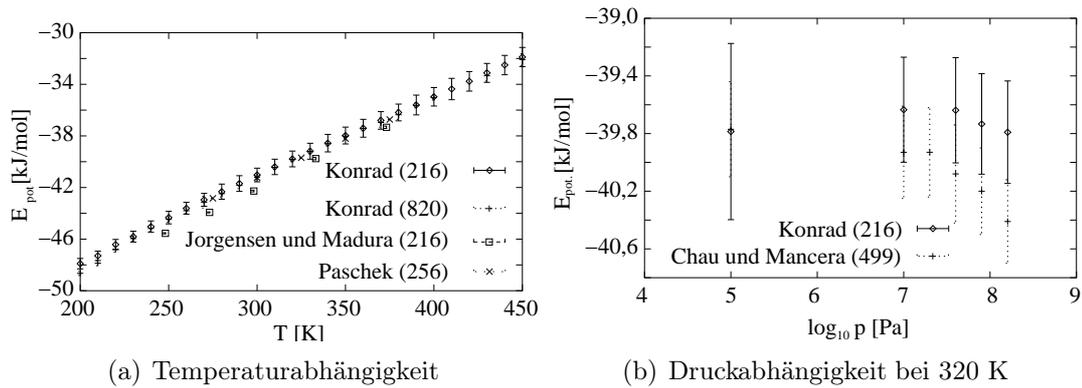


Abbildung 4.26: Temperatur- (linke Abbildung) und Druckabhängigkeit (rechte Abbildung) der mittleren potenziellen Energie von TIP4P [39, 181, 210]. Eigene Simulationen (Konrad) mit Angabe des statistischen Fehlers. In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Quelle	N	a	b
Konrad	216	-64,0007	0,0846712
Konrad	820	-65,8531	0,0888024
[39]	256	-66,3995	0,0869720
[107]	512	-73,1478	0,1056190

Tabelle 4.20: Lineare Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie ($E_{\text{pot}} = a + x \cdot b$) von TIP5P. N = Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Bei den Simulationen von PASCHEK wird PME und bei den eigenen Simulationen ein *Reaction-Field* verwendet. Diese beiden Methoden entsprechen eher dem Stand der aktuellen Simulationstechnik als die Verwendung eines einfachen *cutoff* Radius.

Die mittleren potenziellen Energien sind über den gesamten Temperaturbereich bei den Literatursimulationen deutlich negativer als bei den eigenen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite werden bei den eigenen Simulationen mit einem *Reaction-Field*, bei PASCHEK mit PME und bei MAHONEY und JORGENSEN mit einem einfachen *cutoff* Radius berechnet. Die Reihenfolge der potenziellen Energien für die jeweiligen Temperaturen entspricht bei diesen Simulationen dem aus den eigenen Simulationen abgeleiteten Trend, dass die mittlere potenzielle Energie in der Reihenfolge *Reaction-Field*, PME und *cutoff* negativer wird.

4.1.3.3 Radiale Verteilungsfunktionen

Die aus den eigenen Simulationen berechneten radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} des reinen Wassers werden im folgenden dargestellt und mit den Literaturdaten verglichen.

Die eigenen Simulationen des reinen Wassers mit den Modellen SPC, SPC/E,

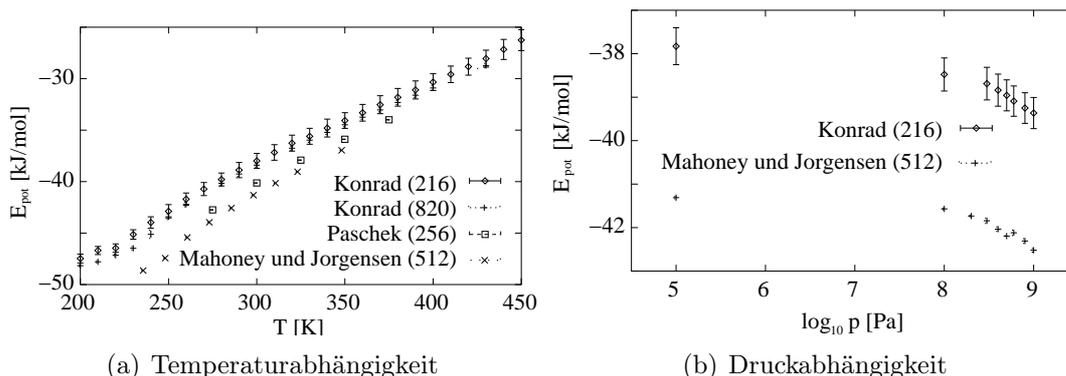


Abbildung 4.27: Druck- (linke Abbildung) und Temperaturabhängigkeit (rechte Abbildung) der mittleren potenziellen Energie von TIP5P [39, 107]. Eigene Simulationsergebnisse (Konrad) mit Angabe des statistischen Fehlers. In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

MSPC/E, TIP3P, TIP4P und TIP5P bei 270 K, 300 K und 370 K ermöglichen die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen. Bis auf das Wassermodell und die Temperatur sind sämtliche Parameter bei allen eigenen Simulationen identisch. Die Anzahl der Wassermoleküle beträgt 216, die elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite werden mit einem *Reaction-Field* berechnet. Die genaue Durchführung dieser Simulationen und sämtliche Simulationsparameter werden ausführlich im Abschnitt 7.2.1.1 beschrieben.

4.1.3.3.1 Ergebnisse der eigenen Simulationen Die Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} der hier untersuchten Wassermodelle ist im Rahmen der numerischen Genauigkeit identisch. Sie wird daher hier nur am Beispiel des SPC/E Modells diskutiert (siehe Diagramm 4.28). Entsprechende Graphen für die anderen Wassermodelle befinden sich im Anhang (siehe Abbildungen A.1, A.2, A.3, A.4 und A.5).

Die Abbildung 4.28 zeigt die deutliche Abhängigkeit der Positionen und Intensitäten der meisten Extrema von der Temperatur für das SPC/E Modell. Die Position des ersten Peak von g_{OO} ändert sich in dem untersuchten Temperaturbereich von 270 K bis 370 K im Vergleich zu den übrigen Extrema nur geringfügig. Sie verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung größerer Abstände. Die Intensitäten der Maxima nehmen bei steigender Temperatur ab und die Intensitäten der Minima zu. Während bei g_{HH} die ersten drei Extrema bei 270 K deutlich ausgeprägt sind, ist bei 370 K lediglich das erste Maximum noch deutlich zu erkennen.

Die radialen Verteilungsfunktionen zeigen das mit steigender Temperatur die Beweglichkeit der Wassermoleküle zunimmt. Sie verlassen im zeitlichen Mittel ihre

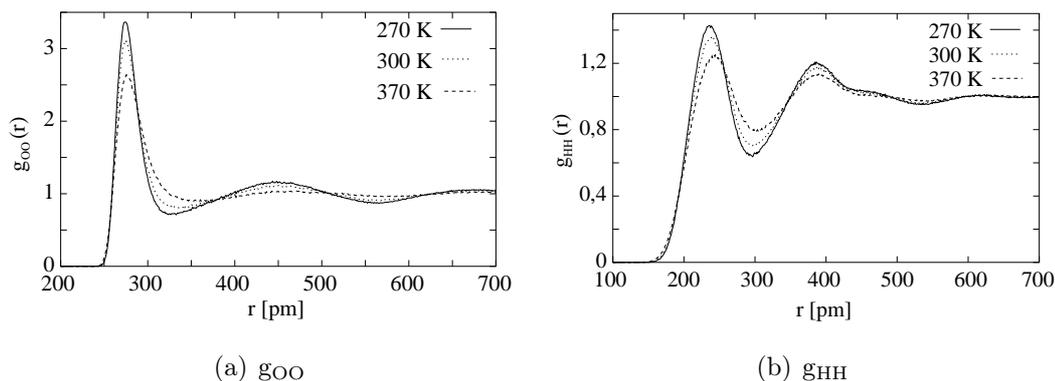


Abbildung 4.28: Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen (links g_{OO} , rechts g_{HH}) von SPC/E bei 100 kPa (216 Wassermoleküle, *Reaction-Field*).

Positionen innerhalb des Wasserstoffbrückennetzwerkes häufiger. Die durch Wasserstoffbrückenbindungen verursachte Nahordnung nimmt dadurch immer weiter ab. Die Struktur des Wassers entspricht mit steigender Temperatur immer mehr der einer idealen Flüssigkeit ohne Fernordnung.

4.1.3.3.2 Diskussion der eigenen Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur Die Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen des reinen Wassers der in dieser Arbeit untersuchten Wassermoleküle wird im folgenden mit den in der Literatur bekannten Erkenntnissen verglichen. Wegen des Fehlens von geeigneten Literaturdaten wird TIP3P und der Vergleich mit dem Experiment in diesem Abschnitt nicht diskutiert.

SPC Die aus den eigenen und den Literatursimulationen bestimmten Intensitäten der Peaks von g_{OO} nehmen mit steigender Temperatur ab. Gleichzeitig verschiebt sich die Position des ersten Minimums in Richtung größerer Abstände [49, 188].

In der Arbeit von VAN GUNSTEREN *et al.* beginnt der zweite Peak von g_{OO} bei Temperaturen oberhalb 300 K zu verschwinden und erscheint bei 500 K in einem deutlich größeren Abständen wieder [49]. Dieses Phänomen wird von den Autoren als Indiz dafür gewertet, dass dieses Modell für Simulationen bei dieser Temperatur nicht geeignet ist.

SPC/E Die Beobachtung, dass sich die Position des ersten Peaks bei g_{OO} in Richtung größerer Abstände verschiebt und die Intensität abnimmt, wird von Literaturergebnissen bestätigt [160, 166, 188, 203, 206]. Das fast vollständige Verschwinden

des zweiten Peaks bei einer Temperatur von 370 K deckt sich mit anderen Beobachtungen, wonach der zweite Peak bei ca. 400 K verschwindet [160, 166, 203]. In der Literatur wird beschrieben, dass oberhalb einer Temperatur von 500 K wieder ein zweiter Peak beobachtet werden kann [166, 203].

MSPC/E Bei steigender Temperatur nimmt die Intensität des ersten Peaks ab. Er wird breiter und verschiebt sich in Richtung größerer Abstände. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von THEODOROU *et al.* überein [160]. Die eigenen Simulationen bei Temperaturen bis zu 370 K deuten an, dass die weiteren Extrema bei höheren Temperaturen verschwinden, wie es in dem Artikel von THEODOROU *et al.* bei einer Temperatur von 523 K der Fall ist [160].

TIP4P Die eigenen Simulationen ergeben übereinstimmend mit JORGENSEN und MADURA, dass der erste Peak von g_{OO} mit steigender Temperatur an Intensität verliert, breiter wird und sich etwas in Richtung größerer Abstände verschiebt [181] (siehe Abbildung A.4). Die Intensitäten der weiteren Extrema nehmen mit steigender Intensität ebenfalls ab, so dass bei den von JORGENSEN und MADURA bei einer Temperatur von 373 K durchgeführten Simulationen neben dem ersten Peak keine weiteren Extrema zu beobachten sind [181]. Dieses Ergebnis stimmt mit den eigenen bei einer Temperatur von 370 K durchgeführten Simulationen von TIP4P Wasser überein (siehe Abbildung A.4).

TIP5P Die Position des ersten Peaks der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} verschiebt sich bei einer Erhöhung der Temperatur leicht in Richtung größerer Abstände. Gleichzeitig wird der Peak breiter und die Intensität nimmt ab (siehe Diagramm A.5). Dieses Verhalten wird von MAHONEY und JORGENSEN ebenfalls beobachtet [107].

4.1.4 Druckabhängigkeit

Es werden die Ergebnisse aus den eigenen Simulationen mit Systemen aus 216 Wassermolekülen bei 10 Pa bis 1 GPa dargestellt, um die Druckabhängigkeit der Dichte, der mittleren potenziellen Energie und der radialen Verteilungsfunktionen zu untersuchen. Die Kopplung von Druck und Temperatur des Systems an die Referenzwerte erfolgt mit dem Algorithmus nach BERENDSEN. Für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen wird ein *Reaction-Field* verwendet. Druck und Energie des Systems werden um den Beitrag der Lennard-Jones Wechselwirkungen des *cutoff* Radius korrigiert. Die genaue Durchführung, inklusive aller übrigen Simulationsparameter, befindet sich in dem Abschnitt 7.2.1.1.

4.1.4.1 Dichte

Die für die Untersuchung der Druckabhängigkeit im folgenden Abschnitt beschriebenen, mit SPC/E bei Drücken von 10 kPa, 100 kPa und 0,1 MPa im Temperaturbereich von 200 K bis 450 K erhaltenen Ergebnisse der eigenen Simulationen werden im folgenden dargestellt. Zusätzlich werden die mit SPC/E und TIP5P im Druckbereich von 10 Pa bis 1 GPa erhaltenen eigenen Ergebnisse dargestellt, um die Druckabhängigkeit der Dichte über einen großen Bereich zu diskutieren. Abschließend werden die Ergebnisse aus den Literatursimulationen (SPC/E, TIP4P und TIP5P) mit den eigenen Resultaten verglichen.

4.1.4.1.1 Ergebnisse der eigenen Simulationen In dem Diagramm 4.29 wird die Temperaturabhängigkeit der Dichte des SPC/E Modells bei 10 kPa, 100 kPa und 0,1 MPa verglichen. Alle drei Kurven zeigen den gleichen Verlauf. Die Dichte nimmt bei allen Temperaturen bei steigendem Druck zu. Der Unterschied in der Dichte zwischen den Simulationen bei 0,1 MPa und 100 kPa ist im Vergleich zu den Differenzen zwischen 10 kPa und 100 kPa klein. Während der Unterschied zwischen den bei 0,1 MPa und 100 kPa durchgeführten Simulationen über den gesamten Temperaturbereich konstant bleibt, nimmt der Unterschied zwischen den Simulationsreihen bei 10 kPa und 100 kPa mit steigender Temperatur immer weiter zu.

Die Abhängigkeit der Dichte vom Druck für SPC/E und TIP5P bei 10 Pa bis 1 GPa eines Systems mit 216 Wassermolekülen bei 300 K wird in der Abbildung 4.30 dargestellt. Sie zeigt, dass die Dichte des Systems erst oberhalb eines Druckes von 10 MPa kontinuierlich zu steigen beginnt. Bei kleineren Drücken schwankt die Dichte unsystematisch um einen Mittelwert.

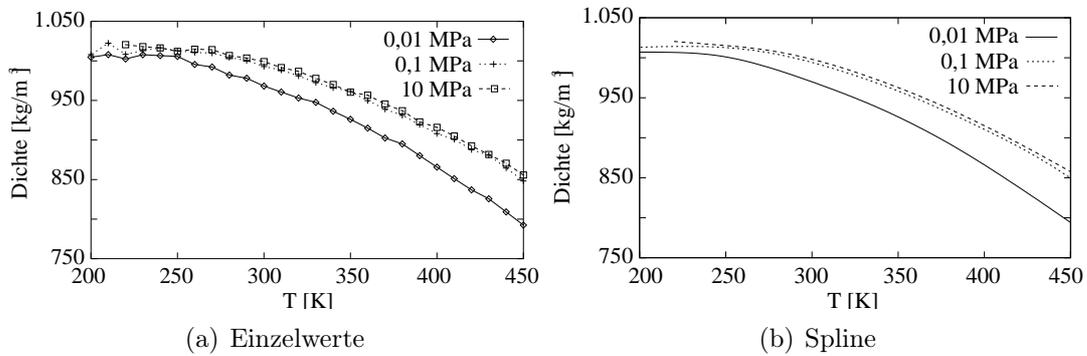


Abbildung 4.29: Druckabhängigkeit der Dichte von SPC/E [107].

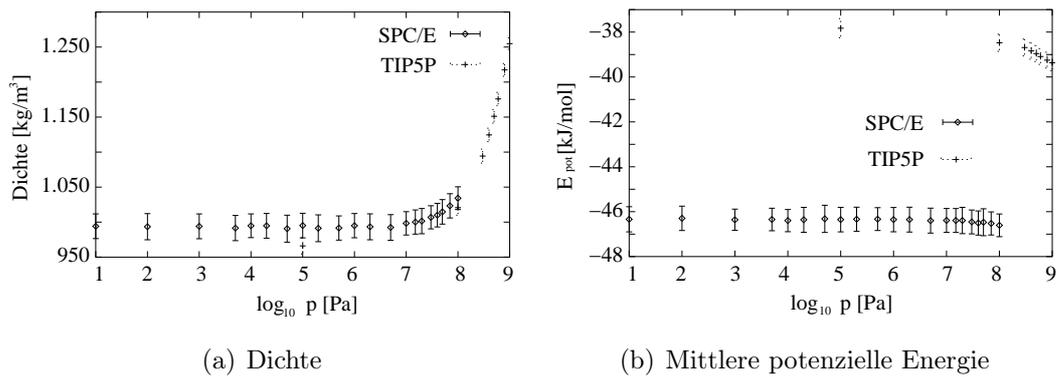


Abbildung 4.30: Druckabhängigkeit der Dichte und mittleren potenziellen Energie für SPC/E und TIP5P bei 300 K.

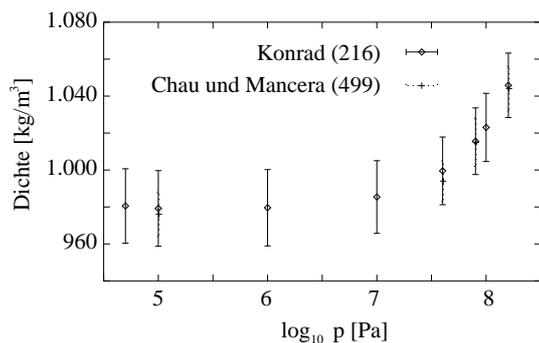


Abbildung 4.31: Druckabhängigkeit der Dichte von SPC/E bei 320 K. Eigene (Konrad) und Literatursimulationen [210]. In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

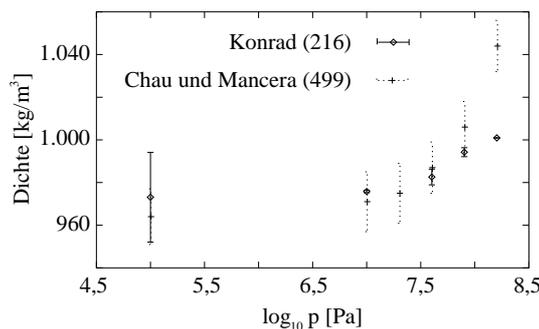


Abbildung 4.32: Druckabhängigkeit der Dichte von TIP4P bei 320 K. Eigene (Konrad) und Literatursimulationen [210]. In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

4.1.4.1.2 Diskussion der Ergebnisse Die aus den eigenen Simulationen erlangten Resultate werden im folgenden mit den Ergebnissen aus Literatursimulationen verglichen. Wegen des Fehlens von geeigneten Literaturdaten wird der Vergleich mit dem Experiment in diesem Abschnitt nicht diskutiert.

SPC/E Die von CHAU und MANCERA berichtete Druckabhängigkeit bei 320 K [210] stimmt mit den eigenen Ergebnissen sehr gut überein (siehe Abbildung 4.31).

TIP4P Die Abbildung 4.32 zeigt, dass die eigenen Ergebnisse für die Druckabhängigkeit der Dichte von einem bis 40 MPa mit denen von CHAU und MANCERA gut übereinstimmen. Bei größeren Drücken steigt die Dichte bei CHAU und MANCERA wesentlich stärker an als bei den eigenen Simulationen. Diese großen Unterschiede entstehen wahrscheinlich durch unterschiedliche Simulationstechniken. Während bei den eigenen Simulationen Molekulardynamik im NpT-Ensemble verwendet wird, verwenden MANCERA NpT- und NVT-Ensembles bei ihren *Monte Carlo* Simulationen [210].

TIP5P In der Abbildung 4.33 ist die Abhängigkeit der Dichte vom Druck dargestellt. Die eigenen Ergebnisse liegen über den gesamten untersuchten Druckbereich deutlich niedriger als MAHONEY und JORGENSEN [107]. Die Differenz der Dichten

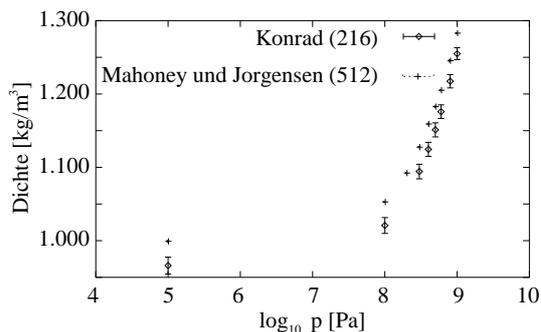


Abbildung 4.33: Druckabhängigkeit der Dichte von TIP5P. Eigene Simulationen (Konrad) und Literatursimulationen [107]. In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

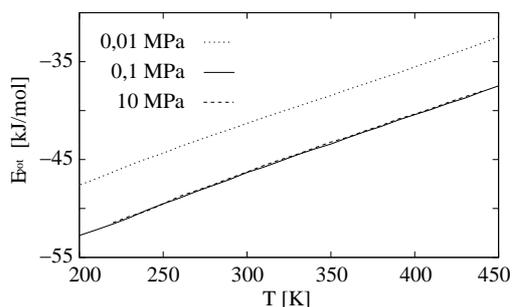


Abbildung 4.34: Druckabhängigkeit der mittleren Potenziellen Energie von SPC/E [107].

ist dabei über den gesamten Druckbereich nahezu konstant und entspricht der Differenz, die bei den Simulationen mit 300 K und 100 kPa beobachtet wird.

4.1.4.2 Mittlere potenzielle Energie

Die eigenen Simulationen mit SPC/E bei Drücken von 10 kPa, 100 kPa und 0,1 MPa in dem Temperaturbereich von 200 K bis 450 K Simulationen ermöglichen es, die Temperaturabhängigkeit bei unterschiedlichen Drücken zu vergleichen. Die Simulationen mit SPC/E und TIP5P bei 300 K im Druckbereich von 10 Pa bis 1 GPa ermöglichen an diesen beiden Beispielen die Untersuchung der Druckabhängigkeit über einen großen Bereich. Im Anschluss werden die Ergebnisse aus Literatursimulationen (SPC/E, TIP4P und TIP5P) mit den eigenen Resultaten verglichen.

4.1.4.2.1 Ergebnisse der eigenen Simulationen Die Steigungen für die Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie eines Wassermoleküls bei 10 kPa, 100 kPa und 0,1 MPa sind unter Berücksichtigung der numerischen Genauigkeit identisch. Allerdings ist die für einen Druck von 10 kPa erhaltene Gerade im Vergleich zu den beiden anderen in Richtung positiverer Energien verschoben.

Für SPC/E und TIP5P ist die Abhängigkeit der mittleren potenziellen Energie der Wassermoleküle vom Druck im Bereich von 10 Pa bis 1 GPa eines Systems aus 216 Wassermolekülen bei 300 K in der Abbildung 4.30 dargestellt. Sie zeigt, dass die mittlere potenzielle Energie des Systems erst oberhalb von 10 MPa negativer wird.

Bei kleineren Drücken schwankt die potenzielle Energie unsystematisch um einen Mittelwert.

4.1.4.2.2 Diskussion der eigenen Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur Die aus den eigenen Simulationen erlangten Resultate werden im folgenden mit den Ergebnissen aus Literatursimulationen verglichen. Wegen des Fehlens von geeigneten Literaturdaten wird der Vergleich mit dem Experiment in diesem Abschnitt nicht diskutiert.

SPC/E In der Abbildung 4.34 werden die eigenen Simulationsergebnisse für die Druckabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie eines Wassermoleküls im Vergleich mit Literaturwerten bei 320 K dargestellt. Die eigenen Werte liegen im Vergleich zu denen von CHAU und MANCERA [210] bei zu negativen potenziellen Energien. Während die Simulationen von CHAU und MANCERA mit den älteren Literaturdaten gut übereinstimmen, besteht eine gute Übereinstimmung der eigenen Werte mit den in der neueren Literatur beschriebenen Ergebnissen (siehe Abschnitt 4.1.2.2.3). Beide zeigen aber eine ähnliche Druckabhängigkeit der Energie (siehe Abbildung 4.26). In dem Druckbereich von 10 Pa bis 100 MPa schwankt die Energie um einen Mittelwert. Erst bei einem Druck über 100 MPa wird die potenzielle Energie negativer.

TIP4P Die Druckabhängigkeit der eigenen und der Literatursimulationen [210] bei 320 K ist sehr ähnlich (siehe Abbildung 4.26). Allerdings wird der Unterschied zwischen den eigenen und den in der Literatur berichteten Energien [210] mit steigendem Druck größer. Bei CHAU und MANCERA sind die Energien außer bei 100 kPa stets negativer als die eigenen.

TIP5P In der Abbildung 4.27 wird die Druckabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie aus den eigenen Simulationen mit den von MAHONEY und JORGENSEN beschriebenen verglichen. Der Temperaturverlauf beider Simulationsreihen ist weitgehend identisch. Ab einem Druck von 100 MPa beginnt die mittlere potenzielle Energie negativer zu werden. Die Literaturwerte von MAHONEY und JORGENSEN liegen bei deutlich negativeren Energien und befinden sich weit außerhalb der Fehlerbalken der eigenen Simulationsergebnisse.

Bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von dem Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen hat sich gezeigt, dass die mittlere potenzielle Energie in der Reihenfolge RF, PME und *cutoff* negativer wird (siehe Abschnitt 4.1.1.1.1). Der Unterschied der eigenen Energien zu denen

in der Literatur hat ihre Ursache daher mindestens zum Teil darin, dass MAHONEY und JORGENSEN einen einfachen *cutoff* bei ihren Simulationen verwenden [107], während bei den eigenen Simulationen ein *Reaction-Field* verwendet wird.

4.1.4.3 Radiale Verteilungsfunktionen

Die Druckabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktion bei 300 K im Bereich von 0,1 MPa bis 1 GPa wird am Beispiel des SPC/E Wassermodells in dem folgenden Abschnitt kurz dargestellt, und die eigenen Ergebnisse mit den Literaturdaten verglichen.

4.1.4.3.1 Ergebnisse Die aus Simulationen mit 216 Wassermolekülen bei 100 kPa bis 1 GPa und 300 K bestimmten radialen Verteilungsfunktionen (g_{OO}, g_{HH}) zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Druck (siehe Abbildung 4.35).

Bis auf das erste Maximum verschieben sich die Extrema von g_{OO} , wenn der Simulationsdruck bis auf 100 MPa gesteigert wird in Richtung größerer Abstände. Die Position des ersten Peak bleibt nahezu unverändert. Gleichzeitig nehmen bei steigendem Druck die Intensitäten der Maxima ab und die Intensitäten der Minima zu. Steigt der Druck des Systems auf 1 GPa, verschiebt sich das erste Minimum weiter in Richtung kleinerer Abstände und die übrigen Extrema in Richtung größerer Abstände. Zusätzlich nehmen die Intensitäten der Maxima deutlich ab und die Intensitäten der Minima deutlich zu, so dass nur noch das erste Maximum deutlich ausgeprägt ist.

Bei g_{HH} bleiben die Positionen der Extrema über einen Druckbereich von 100 kPa bis 100 MPa nahezu unverändert. Die Intensitäten des ersten Maximums nehmen bei steigendem Druck leicht ab und die Intensität des ersten Minimums leicht zu. Bei den übrigen Extrema bleiben die Intensitäten nahezu unverändert. Bei einem Druck von 1 GPa verschiebt sich die Position des ersten Maximums im Vergleich zu den bei geringeren Drücken bestimmten radialen Verteilungsfunktionen in Richtung größerer Abstände und die übrigen Extrema verschieben sich in Richtung kleinerer Abstände. Die Intensitäten der ersten beiden Maxima werden bei dem größeren Druck kleiner und die des ersten Minimums größer.

4.1.4.3.2 Diskussion der Ergebnisse Die eigenen Ergebnisse für die Druckabhängigkeit stimmen mit denen aus der Literatur [194, 210] darin überein, dass die Veränderungen des ersten Peak von g_{OO} im Vergleich zu den Änderungen der übrigen Extrema klein sind. Bei 160 MPa wird eine deutliche Abnahme der Strukturierung beobachtet [210]. Oberhalb von 160 MPa nimmt die Intensität des ersten

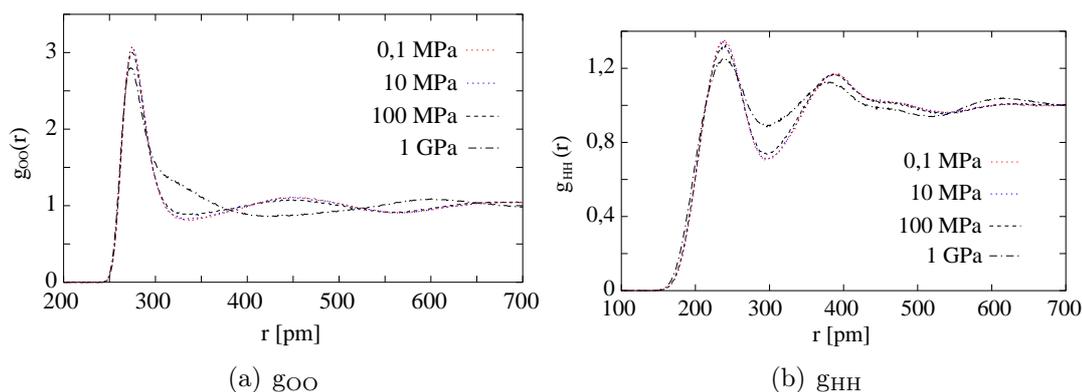


Abbildung 4.35: Druckabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen von SPC/E bei 300 K.

Peak deutlich ab, und das Maximum verschiebt sich in Richtung kleinerer Abstände [210]. Die übrigen Extrema verschieben sich bei steigendem Druck in Richtung größerer Abstände [194].

Entsprechend der eigenen Simulation bei 1 GPa (Abbildung 4.35 ist das erste Minimum bei der Simulation von KLEIN *et al.* bei 1,2 GPa auf einen Abstand von ca. 420 pm verschoben [194]. Simulationen der Druckabhängigkeit von TIP4P [233] und TIP5P [107] zeigen die gleiche Druckabhängigkeit wie die von SPC/E.

Im Experiment [118] wird in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen berichtet, dass der zweite Peak von g_{OO} verschwindet, wenn der Druck ansteigt.

Die Ursache für die Abnahme der Strukturierung der radialen Verteilungsfunktionen ist nach KLEIN *et al.* die Besetzung von zuvor leeren Zwischenstellen durch Wassermoleküle [194].

4.1.5 Zusammenfassung

Die bisher dargelegten Ergebnisse für die Simulationen der reinen, wässrigen Phase sind so umfangreich, dass ihre Zusammenfassung an dieser Stelle aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit in mehrere Abschnitte unterteilt ist. Nach einer kurzen Einleitung werden zunächst die bei 300 K und 100 kPa erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Im Anschluss daran folgen Abschnitte über den Einfluss der Simulationsparameter, die Temperatur- und Druckabhängigkeit von Dichte, mittlerer potenzieller Energie und der radialen Verteilungsfunktionen.

4.1.5.1 Allgemeines

Für die Simulation von organischen Molekülen in wässrigen Systemen ist die Verwendung von starren Wassermodellen ohne Polarisationssterme aktueller Stand der

Technik [118]. Diese Modelle können viele Eigenschaften des Wassers im Vergleich mit dem Experiment gut beschreiben [131, 189, 236]. JORGENSEN und MADURA halten die Parameterisierung der Modelle sogar für nahezu perfekt [181]. Die thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften dieser Modelle konnten bisher durch die Einführung von elektrostatischen Wechselwirkungen höherer Ordnung [121, 149], Einführung von Polarisierungstermen [132] oder Flexibilität der Geometrie nicht wesentlich verbessert werden [30, 149, 354]. Ihr Dipolmoment ist aber im Vergleich mit dem experimentellen Wert der Gasphase signifikant zu groß. Daher sind die Wassermoleküle bei den starren Modellen *de facto* polarisiert [177].

4.1.5.2 Simulationen bei 300 K und 100 kPa

BERENDSEN *et al.* verwenden in einem ihrer Artikel für Simulationen von aus Wasser bestehenden Systemen die gleiche Software, die in dieser Arbeit eingesetzt wird. Wenn bei den eigenen und den Simulationen von BERENDSEN *et al.* die gleichen Simulationsparameter verwendet werden, sind die mit den Modellen SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P erhaltenen eigenen Simulationsergebnisse (g_{OO} , Druck, Temperatur, Dichte, mittlere potenzielle Energie) mit den Literaturdaten [15] nahezu identisch.

Die Dichten aus den eigenen Simulationen bei 300 K und 100 kPa der Modelle SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Simulationsergebnissen sehr gut überein. Bei TIP5P ergeben die eigenen Simulationen ($954 \text{ kg/m}^3 - 1.005 \text{ kg/m}^3$) im Vergleich mit Literatursimulationen ($982,6 \text{ kg/m}^3 - 999 \text{ kg/m}^3$) tendenziell zu geringe Dichten. Bei MSPC/E fehlen die für einen Vergleich geeigneten Literaturdaten.

Mit SPC/E, TIP3P, TIP4P und TIP5P ergeben die bei 300 K und 100 kPa durchgeführten Simulationen teilweise dem Experiment entsprechende Werte für die Dichte des Wassers. Bei SPC liegen die Dichten im Vergleich mit dem Experiment, wie bereits von VAN GUNSTEREN *et al.* berichtet, immer zu niedrig [182]. Die mit MSPC/E erhaltenen Dichten liegen dagegen im Vergleich mit dem Experiment stets zu hoch.

Die in der Literatur publizierten Ergebnisse für die mittlere potenzielle Energie bei 300 K und 100 kPa von SPC, MSPC/E, TIP3P und TIP4P stimmen mit den eigenen Simulationsergebnissen gut überein. Die eigenen Ergebnisse für TIP5P ergeben nicht so negative mittlere potenzielle Energien wie in der Literatur berichtet [39, 107, 161, 236]. Bei SPC/E variieren die Literaturdaten sehr stark. Die Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit den neueren Literatursimulationen ist aber gut.

Im Vergleich mit dem Experiment sind die eigenen Simulationsergebnisse für die mittlere potenzielle Energie bei 300 K und 100 kPa mit SPC und TIP4P gut. Mit SPC/E und MSPC/E ergeben die eigenen Simulationen im Vergleich mit dem Experiment zu negative Energien und mit TIP3P und TIP5P zu positive.

Die radialen Verteilungsfunktionen zeigen, dass jedes Wassermolekül von zwei Solvatationshüllen aus Wassermolekülen umgeben ist. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle in den zwei Solvatationssphären sind tendenziell in Richtung des zentralen Wassermoleküls ausgerichtet. Dieser Effekt ist in der ersten Solvatationssphäre stärker ausgeprägt als in der zweiten.

Die Positionen des ersten Peak der radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} aus den eigenen Simulationen stimmen bei SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P mit denen aus Literatursimulationen gut überein. MSPC/E ergibt eigene Werte für den ersten Peak, die im Vergleich mit den Literatursimulationen bei zu großem und mit TIP5P bei zu kleinem Abstand liegen. Im Vergleich mit den experimentellen Literaturdaten ist die Übereinstimmung bei allen Modellen bis auf MSPC/E gut. Bei diesem Modell liegt die aus den Simulationen erhaltene Position im Vergleich mit dem Experiment bei zu kleinen Abständen. Die Intensitäten aus den eigenen Simulationen mit SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P stimmen mit den Literatursimulationen gut überein. Bei MSPC/E und TIP5P sind die Literaturintensitäten größer als die aus den eigenen Simulationen. Im Vergleich mit dem Experiment ist bei den eigenen Simulationen nur die Intensität von SPC gut. Bei SPC/E, MSPC/E und TIP4P sind die experimentellen Intensitäten kleiner und bei TIP3P und TIP5P größer als die aus den eigenen Simulationen bestimmten Intensitäten.

Die Position des zweiten Peak von g_{OO} aus den eigenen Simulationen stimmt bei SPC, SPC/E und TIP4P mit den Literatursimulationen gut überein. Die eigenen mit TIP5P erhaltenen Werte sind etwas kleiner als die Literaturwerte. Bei der Verwendung von TIP3P existiert kein ausgeprägter zweiter Peak und für MSPC/E gibt es keinen Literaturwert.

Im Vergleich mit den experimentellen Daten sind die eigenen Simulationsergebnisse mit SPC, SPC/E, TIP4P und TIP5P gut. Die aus den Simulationen bestimmte Position von MSPC/E liegt bei zu kleinen Abständen. Die Intensitäten aus den eigenen Simulationen stimmen mit den Ergebnissen aus den Literatursimulationen bei SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P gut überein. Die Intensitäten aus eigenen Simulationen mit TIP5P sind im Vergleich mit den Literatursimulationen etwas kleiner. Verglichen mit den experimentellen Intensitäten sind die aus den eigenen Simulationen bestimmten Werte für die Intensität zu klein.

Die experimentellen radialen Verteilungsfunktionen sind stärker strukturiert als

die mit SPC und TIP3P erhaltenen und schwächer strukturiert, als die aus Simulationen mit SPC/E, MSPC/E und TIP5P erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen. Um die Struktur des reinen Wassers zu simulieren, ist von den getesteten Wassermodellen TIP4P am besten geeignet, weil es die experimentellen Daten bei Umgebungsbedingungen (300 K, 100 kPa) am besten reproduziert.

4.1.5.3 Simulationsparameter

Nach NYMAND und LINSE ist die Systemgröße, bei der sich die aus den Simulationen erhaltenen thermodynamischen Daten nicht mehr ändern, von dem Verfahren für die elektrostatische Wechselwirkung abhängig. Während bei der Verwendung eines *Reaction-Field* erst 512 Moleküle ausreichen, sollen es bei PME bereits 256 Moleküle sein [204]. Die hier maximal untersuchten Systeme aus 820 Molekülen mit einem *cutoff* Radius von 1,2 nm sollten nach NYMAND und LINSE groß genug sein.

Die Erhöhung der Anzahl an Wassermolekülen des Systems von 216 auf 820 hat keinen Einfluss auf die aus den Simulationen bestimmten Mittelwerte für Dichte und mittlere potenzieller Energie. Die eigenen Simulationen zeigen entsprechend, dass bei der Verwendung eines einfachen *cutoff*, *Reaction-Field* oder PME die Dichte zunimmt und die mittlere potenzielle Energie negativer wird, wenn der *cutoff* Radius des aus 820 Wassermolekülen bestehenden Systems von 0,9 nm auf 1,2 nm vergrößert wird. Die Positionen der Extrema von g_{OO} verändern sich weder bei einer Steigerung der Molekülanzahl von 216 auf 820, noch bei der anschließenden Vergrößerung des *cutoff* Radius auf 1,2 nm. Bei den ersten beiden Extrema ist eine Abhängigkeit der Intensitäten von der Molekülanzahl und dem *cutoff* Radius zu beobachten. g_{HH} reagiert nicht so empfindlich auf die Anzahl der Wassermoleküle und die Größe des *cutoff* Radius wie g_{OO} . Nur bei Veränderung des *cutoff* Radius des aus 820 Molekülen bestehenden Systems auf 1,2 nm ist eine Veränderung der Intensitäten bei den ersten beiden Extrema zu erkennen.

Dichte, mittlere potenzielle Energie und radiale Verteilungsfunktionen des Systems sind von dem verwendeten Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung abhängig. Die Dichte nimmt in der Reihenfolge *Reaction-Field*, PME und *cutoff* zu und die mittlere potenzielle Energie wird in der gleichen Reihenfolge negativer. Bei der Untersuchung der Einflusses der Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen am Beispiel des SPC/E Modells auf die radialen Verteilungsfunktionen zeigt sich ein zum Teil deutlicher Einfluss. Position und Intensität des ersten Peak bei g_{OO} und die Intensität der ersten beiden Extrema bei g_{HH} sind von der Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen abhängig.

Die Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen um den vernachlässigten Beitrag jenseits des *cutoff* Radius um Druck und Energie bewirkt eine höhere Dichte und mit der Ausnahme von TIP4P eine negativere mittlere potenzielle Energie des Systemes. Wird die Lennard–Jones Wechselwirkung nur um die Energie korrigiert, verändern sich die radialen Verteilungsfunktionen nicht. Wird zusätzlich der Druck korrigiert, bleiben die Positionen der Peaks weiterhin gleich, die Intensitäten nehmen aber leicht ab.

Um die Temperatur und den Druck im Verlauf einer NpT–Simulation möglichst konstant zu halten, werden in der Literatur in den meisten Fällen entweder die auf dem Verfahren von BERENDSEN basierenden Algorithmen oder alternativ die beiden Algorithmen nach NOSÉ–HOOVER und PARINELLO–RAHMAN verwendet.

Im Vergleich zu der Kopplung nach BERENDSEN bewirken die Kopplungen von NOSÉ–HOOVER und PARINELLO–RAHMAN höhere Dichten, negativere potenzielle Energien, größere Schwankungen der Mittelwerte, bessere Konstanz der Temperatur und zu hohe Drücke. Außerdem sind bei den radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} die Positionen des ersten Peaks in Richtung kleinerer Abstände verschoben, und die Intensität nimmt zu. Bei g_{HH} ist die Position des ersten Peak unverändert, nur die Intensität nimmt etwas ab.

4.1.5.4 Temperaturabhängigkeit

Die eigenen Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Dichte stimmen bei SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P und TIP4P überwiegend gut mit den Literatursimulationen überein. Die einzige Ausnahme ist eine Simulationsreihe mit SPC/E [193]. Bei TIP5P ist die Abweichung der eigenen Resultate von den Literatursimulationen deutlich größer als die zu erwartende statistische Abweichung. Verglichen mit dem Experiment [337] ist die Temperaturabhängigkeit aller Modelle im Temperaturbereich von 273 K bis 373 K viel zu groß. Die Übereinstimmung von Experiment und Simulation in diesem Temperaturbereich ist bei SPC/E am besten.

Eigene Simulationen ergeben bei SPC/E und TIP4P Temperaturen für das Dichtemaximum, die mit denen aus Literatursimulationen übereinstimmen. Bei TIP3P wird weder bei den eigenen noch bei den Literatursimulationen ein Dichtemaximum beobachtet. Für MSPC/E gibt es keine vergleichbaren Literaturwerte. Bei TIP5P liegt die Temperatur des Dichtemaximums aus den eigenen Simulationen bei niedrigerer Temperatur als die Literatursimulationen. Das experimentelle Dichtemaximum wird von keiner der eigenen Simulationsreihen erfolgreich reproduziert. Die aus den Simulationen bestimmten Temperaturen liegen im Vergleich mit dem Experiment stets zu niedrig. Die Übereinstimmung mit dem Experiment wird in der Reihenfolge

SPC, MSPC/E, SPC/E, TIP4P und TIP5P besser. Bei TIP5P nimmt die Dichte unterhalb von 230 K bei einer weiteren Temperaturerniedrigung wieder zu, die Wärmekapazität C_p zeigt aber einen linearen Verlauf.

SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P zeigen bis auf eine Ausnahme eine gute Übereinstimmung der aus den Simulationen in der Literatur bestimmten Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie mit den eigenen Simulationsergebnissen. Bei SPC/E weichen die Resultate von BÀEZ und CLANCY deutlich von den eigenen ab. Für MSPC/E gibt es keine für den Vergleich geeignete Literaturdaten. Bei TIP5P ist die Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit den Simulationen von PASCHEK gut und mit denen von MAHONEY und JORGENSEN sehr schlecht. Die Temperaturabhängigkeit ist außer bei TIP5P über den gesamten untersuchten Temperaturbereich linear. TIP5P zeigt eine Abweichung von der Linearität bei Temperaturen unterhalb 260 K, aber ein lineares Verhalten von C_p .

Die Temperaturabhängigkeit der Simulationen in der Literatur von g_{OO} stimmt mit den eigenen Ergebnissen überein. Sie ist bei allen untersuchten Wassermodellen sehr ähnlich. Die Intensitäten der Peaks nehmen mit zunehmender Temperatur ab und die Position des ersten Peak verschiebt sich in Richtung größerer Abstände. Der zweite Peak beginnt oberhalb von 300 K zu verschwinden und taucht bei einigen Modellen oberhalb von 500 K in einem deutlich größeren Abstand wieder auf.

4.1.5.5 Druckabhängigkeit

Die Dichte steigt bei den eigenen und den Literatursimulationen bei Drücken oberhalb von 10 MPa deutlich an. Die Übereinstimmung der eigenen Simulationsreihe mit der von CHAU und MANCERA für SPC/E ist hervorragend. Bei TIP4P steigt die Dichte bei sehr hohen Drücken bei CHAU und MANCERA deutlich stärker an als bei der eigenen Simulationsreihe. Die Druckabhängigkeit von TIP5P bei den Simulationen von MAHONEY und JORGENSEN stimmt mit dem eigenen Resultat sehr gut überein. Allerdings sind die Dichten in der Literatur über den gesamten untersuchten Druckbereich bei MAHONEY und JORGENSEN etwas größer.

Die Simulationen zur Druckabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie in der Literatur von SPC/E, TIP4P und TIP5P zeigen übereinstimmend mit den eigenen Resultaten, dass die Energie mit steigendem Druck negativer wird. Der Effekt zeigt sich allerdings erst bei Dichten oberhalb von 50 MPa deutlich. Die Literaturdaten für TIP4P sind etwas negativer und bei TIP5P deutlich negativer als die eigenen Werte. Dagegen sind bei SPC/E die eigenen Resultate deutlich negativer als bei den Literatursimulationen.

Bei Drücken unterhalb 160 MPa bleibt die Position und Intensität des ersten

Peaks bei den eigenen und den in der Literatur beschriebenen radialen Verteilungsfunktionen (g_{OO}) von SPC/E, TIP4P und TIP5P nahezu unverändert. Die übrigen Extrema verschieben sich, wenn der Druck ansteigt in Richtung größerer Abstände. Bei Drücken oberhalb von 160 MPa nimmt die Strukturierung von g_{OO} stark ab, und die Position des ersten Peaks verschiebt sich in Richtung kleinerer Abstände.

4.2 Methan

Die Auswahl eines Wassermodells mit Lennard–Jones und Coulomb–Wechselwirkungen schränkt die Auswahl der für die Simulation eines aus Wasser und Methan bestehenden Systems stark ein. Um die nicht–bindenden Wechselwirkungen zwischen dem Methan– und den Wassermolekülen beschreiben zu können, müssen die Potenzialformen beider Modelle identisch sein.

Für die Beschreibung der Methanmoleküle werden die Modelle von PRATT und CHANDLER [266], JORGENSEN *et al.* (OPLS–UA [78]) und von MARTIN und SIEPMANN (TraPPE [265]) verwendet. Diese Modelle erfüllen die oben geforderte Bedingung, kommen mit nur einem Wechselwirkungsterm aus und sind in der Literatur relativ häufig vertreten.

4.2.1 Simulationen bei 111 K und 101,3 kPa

Die Durchführung und die genauen Simulationsparameter der ausschließlich aus Methan bestehenden Systeme sind ausführlich in dem Abschnitt 7.2.2 dargestellt. Die aus diesen Simulationen bestimmten Dichten, mittleren potenziellen Energien und radialen Verteilungsfunktionen werden in dem folgenden Abschnitt kurz dargestellt und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen.

4.2.1.1 Thermodynamik

Die Simulationen mit den drei Lennard–Jones Wechselwirkungspotenzialen (siehe Tabelle B.3) des reinen, flüssigen Methans bei 111 K und 101,3 kPa ergeben nahezu identische Werte für die mittlere potenzielle Energie (siehe Tabelle 4.21). Während die mit den Modellen OPLS–UA und TraPPE erhaltenen Dichten fast gleich sind, wird bei der Simulation mit dem Modell von PRATT und CHANDLER [266] eine deutlich höhere Dichte erhalten.

4.2.1.2 Radiale Verteilungsfunktion

Die bestimmten radialen Verteilungsfunktionen zeigen alle zwei Maxima und zwei Minima (siehe Abbildung 4.36 und Tabelle 4.22). Die Position des zweiten Mini-

Modell	Dichte $\frac{kg}{m^3}$	$E_{pot.}$ $\frac{kJ}{mol}$	Modell	Dichte $\frac{kg}{m^3}$	$E_{pot.}$ $\frac{kJ}{mol}$
OPLS-UA	422,425	-7,28786	PRATT und	432,841	-7,28410
TraPPE	422,195	-7,28091	CHANDLER		

Tabelle 4.21: Druck und mittlere potenzielle Energie von Methan bei 111 K und 101,3 kPa.

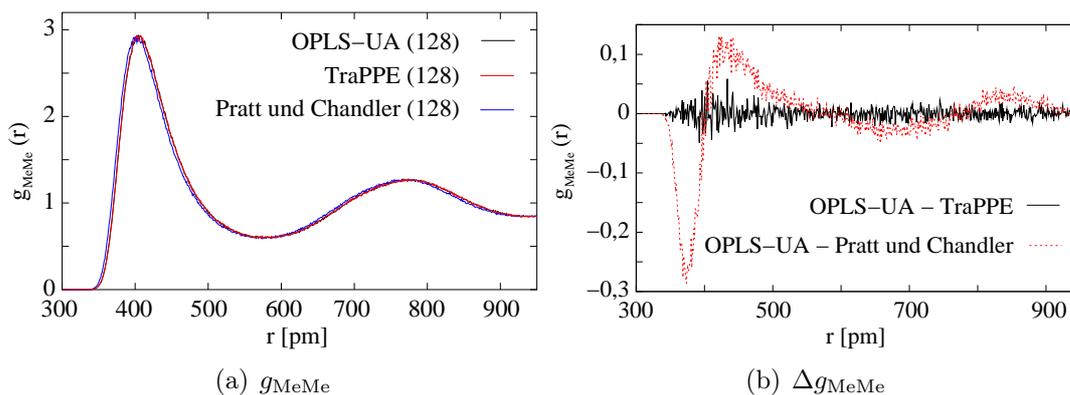


Abbildung 4.36: Radiale Verteilungsfunktionen von Methan bei 111 K und 101,3 kPa.

imum entspricht fast der Kantenlänge des simulierten Systems. Eine Auswertung des zweiten Peaks ist daher nicht sinnvoll.

Die mit den Potenzialen OPLS-UA und TraPPE erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen sind nahezu identisch. Wird das Potenzial von PRATT und CHANDLER verwendet, entsprechen die erhaltenen Intensitäten den mit den Potenzialen OPLS-UA und TraPPE erhaltenen. Die Positionen sind dagegen in Richtung kleinerer Abstände verschoben.

Modell	Maxima				Minima	
	Erstes		Zweites		Erstes	
	r pm	g(r)	r pm	g(r)	r pm	g(r)
OPLS-UA	405	2,93	776	1,26	579	0,60
TraPPE	404	2,93	776	1,26	584	0,60
PRATT und CHANDLER	402	2,92	775	1,26	573	0,60

Tabelle 4.22: Extrema der radialen Verteilungsfunktionen des Methans bei 111 K und 101,3 kPa.

Modell	Quelle	Dichte	E_{pot}
		$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{kJ}{mol}$
OPLS-UA	Konrad	422	-7,29
OPLS-UA	[78]	421	-7,24
OPLS-UA	[355]	416	
TraPPE	Diese Arbeit	422	
PRATT und CHANDLER	Diese Arbeit	433	
OPLS-AA	[355]	466	
Exp.	[78]	424	

Tabelle 4.23: Vergleich der aus eigenen Simulationen (Quelle Konrad), aus Literatursimulationen und aus dem Experiment bestimmten Dichten und mittleren potenzielle Energien des Methans.

4.2.2 Diskussion

Die Literaturwerte für die Dichte und die mittlere potenzielle Energie der aus reinem Methan bestehenden Systeme sind zusammen mit den eigenen Ergebnissen in der Tabelle 4.23 zusammengestellt.

Die Simulationen von JORGENSEN *et al.* mit OPLS-UA ergeben bei einer Temperatur von 111 K und einem Druck von 101,3 kPa für ein aus 128 Methanmolekülen bestehendes System eine Dichte von 421 kg/m³ und eine mittlere potenzielle Energie von -7,24 kJ/mol [78]. Zu einem späteren Zeitpunkt von JORGENSEN *et al.* durchgeführte Simulationen ergeben mit OPLS-UA eine Dichte von 416 kg/m³ und mit OPLS-AA 466 kg/m³ [355]. Zwar wird OPLS-UA von JORGENSEN *et al.* als dem OPLS-UA Modell als allgemein überlegen dargestellt [355], die experimentelle Dichte des Methans wird jedoch von den *United-Atom* Modellen besser reproduziert. Die eigenen Ergebnisse für das OPLS-UA Modell von 422 kg/m³ und -7,29 kJ/mol stimmen mit den Literatursimulationen von JORGENSEN *et al.* und dem experimentellen Wert von 424 kg/m³ [78] gut überein. Während die mit TraPPE erhaltene Dichte mit dem experimentellen Literaturwert gut übereinstimmt, ist der mit dem Potenzial von PRATT und CHANDLER erhaltene Wert für die Dichte im Vergleich mit dem Experiment zu groß.

Die Positionen der Maxima und Minima der radialen Verteilungsfunktion des Methans von eigenen und in der Literatur beschriebenen Simulationen mit dem OPLS-UA Modell sind in der Tabelle 4.24 zusammengestellt.

Die eigenen Ergebnisse stimmen mit denen aus Literaturdaten [78, 355] abgeschätzten Werten sehr gut überein. Die Position des ersten Maximum der eigenen Simulation liegt in der Mitte der beiden von JORGENSEN *et al.* berichteten Ergeb-

Modell	Quelle	Maxima				Minima	
		Erstes		Zweites		Erstes	
		r pm	g(r)	r pm	g(r)	r pm	g(r)
OPLS-UA	Konrad	405	2,93	776	1,26	579	0,60
OPLS-UA	[78]	407	2,86	772	1,22	586	0,59
OPLS-UA	[355]	402	2,87	--	--	576	0,61

Tabelle 4.24: Vergleich der Extrema aus eigenen und Literatursimulationen der radialen Verteilungsfunktion des Methans.

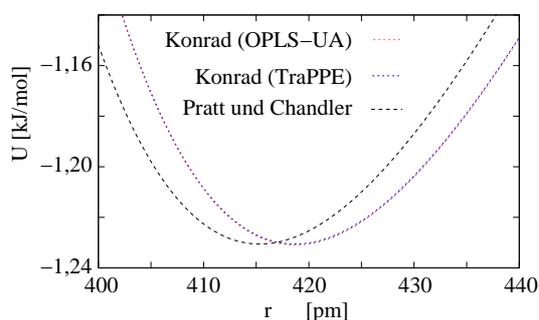


Abbildung 4.37: Methan-Methan Lennard-Jones Wechselwirkung.

nisse. Die Intensitäten sind bei der eigenen Simulation geringfügig höher als bei den Literatursimulationen. Weil in der einen Arbeit von JORGENSEN *et al.* [355] die radiale Verteilungsfunktion nur bis zu einem Abstand von 700 pm dargestellt wird, fehlt dort allerdings das zweite Maximum. Im Vergleich zu der zweiten Simulation liegt die Position des zweiten Peaks bei der eigenen Simulation bei etwas größeren Abständen und die Intensität ist bei der eigenen Simulation etwas größer.

4.2.3 Wechselwirkungsparameter

Bei OPLS-UA und TraPPE ist σ identisch und bei dem Modell von PRATT und CHANDLER und TraPPE ϵ . Durch diesen Umstand ist eine Untersuchung möglich, welchen Einfluss diese Parameter auf die Eigenschaften des simulierten Systems haben (siehe Abbildung 4.37 und Tabelle 4.25).

Modell	σ pm	ϵ kJ/mol	r_{min} pm
OPLS-UA	373	1,23092	418,678
TraPPE	373	1,23055	418,678
PRATT und CHANDLER	370	1,23055	415,311

r_{min} = Position des Potenzialminimums

Tabelle 4.25: Lennard-Jones Potenziale der Methanmodelle und Abstand des Potenzialminimums.

Die im Vergleich zu TraPPE etwas tiefere Potenzialmulde von OPLS-UA führt bei den Simulationen zu einer etwas größeren Dichte und negativerer potenzieller Energie. Der einzige größere Unterschied bei den radialen Verteilungsfunktionen der beiden Modelle besteht in der Position des ersten Minimums. Es liegt bei OPLS-UA im Vergleich mit TraPPE bei etwas kleineren Abständen. Die Erhöhung des Parameters ϵ um 0,00037 kJ/mol (0,03 %) führt zu einer Änderung der Dichte von 0,23 kg/m³ (0,05 %), der mittleren potenziellen Energie von 0,00695 kJ/mol (0,1 %) und der Position des ersten Minimum der rdf von 5 pm (0,9%).

Der im Vergleich zu TraPPE bei dem Modell von PRATT und CHANDLER kleinere Wert für σ führt zu größeren Dichten und negativeren mittleren potenziellen Energien. Die größeren Unterschiede der beiden radialen Verteilungsfunktionen dieser Modelle werden bei den Positionen der ersten beiden Extrema beobachtet. Beide sind bei Simulationen mit dem Modell von PRATT und CHANDLER in Richtung kleinerer Abstände verschoben. Die Veränderung von σ um 3 pm (0,8 %) führt zu einer Änderung der Dichte von 10,646 kg/m³ (2,5 %), der mittleren potenziellen Energie von 0,00319 kJ/mol (0,04 %), der Position des ersten Maximum von 2 pm (0,5 %) und der Position des ersten Minimum von 9 pm (1,5 %).

Wird der Einfluss der Parameter σ und ϵ auf eine Änderung des Parameters von jeweils einem Prozent umgerechnet, würde das bei σ zu einer Änderung der Dichte um 3,15 %, der mittleren potenziellen Energie um 0,05 %, der Position des ersten Maximum von 0,62 % und der Position des ersten Minimum von 1,93 % führen. Eine Veränderung des Parameters ϵ würde zu einer Änderung der Dichte um 1,82 %, der mittleren potenziellen Energie um 3,18 %, und der Position des ersten Minimum von 28,54 % führen. Damit ist der Einfluss von σ auf Dichte und Position des ersten Maximum der radialen Verteilungsfunktion größer als der von ϵ und der von ϵ auf die potenzielle Energie und die Position des ersten Minimum der radialen Verteilungsfunktion größer als der von σ .

4.2.4 Zusammenfassung

Die eigenen mit OPLS-UA durchgeführten Simulationen eines Systems aus Methan ergeben im Vergleich mit den Simulationen von JORGENSEN *et al.* eine gute Übereinstimmung der aus den Simulationen bestimmten Dichten. Für die anderen Methanmodelle gibt es in der Literatur keine aus Simulationen bestimmten Dichten.

Im Vergleich mit der experimentellen Dichte ist die Übereinstimmung der aus den Simulationen bestimmten Dichten für OPLS-UA und TraPPE sehr gut. Die mit dem Modell von PRATT und CHANDLER erhaltene Dichte ist im Vergleich mit dem Experiment zu groß. Die Verwendung eines *All-Atom* Modells am Beispiel des

OPLS-AA ergibt im Vergleich mit dem Experiment die schlechteste Übereinstimmung für die Dichte.

Der Wert für die mittlere potenzielle Energie aus den eigenen Simulationen mit OPLS-UA stimmt mit dem Simulationsergebnis von JORGENSEN *et al.* sehr gut überein.

Die aus den Simulationen erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen der drei *United-Atom* Modelle unterscheiden sich nur sehr geringfügig.

Bei den *United-Atom* Modellen führt eine Erhöhung des Wertes für den Wechselwirkungsparameter σ zu geringeren Dichten und positiveren mittleren potenziellen Energien. Die Extrema der radialen Verteilungsfunktionen verschieben sich gleichzeitig in Richtung größerer Abstände. Eine Erhöhung des Wechselwirkungsparameters ϵ führt zu größeren Dichten und negativeren potenziellen Energien. Die Extrema der radialen Verteilungsfunktion werden in Richtung kleinerer Abstände verschoben.

Der Einfluss von σ auf die Dichte und Position der Maxima ist größer als der von ϵ . Entsprechend ist der Einfluss von ϵ auf die potenzielle Energie und Position der Minima größer als der von σ .

4.3 Ergebnis

Die zahlreichen mit unterschiedlichen Simulationsparametern durchgeführten Simulationen zeigen eindeutig, dass die Simulationsergebnisse deutlich von den gewählten Methan- und Wassermodellen sowie weiteren Parametern (z. B. den Algorithmen der Software) abhängig sind.

Bei den in der Literatur veröffentlichten Simulationen sind in den meisten Fällen mehrere Simulationsparameter unterschiedlich. Diese Literaturdaten sind daher nur eingeschränkt vergleichbar, und für die Auswahl geeigneter Methan- und Wassermodelle für eine molekulardynamische Simulation der Löslichkeit von Methan in Wasser nicht geeignet.

Die hier beschriebenen Simulationen ermöglichen durch ihre sehr gute Vergleichbarkeit die Auswahl der unter diesen Bedingungen am besten geeigneten, getesteten Methan- und Wassermodelle.

Das entscheidende Kriterium für die Auswahl der Modelle für die weiteren Simulationen ist eine möglichst gute Reproduktion bekannter experimenteller Daten des reinen Wassers und des reinen Methans. Das zweite, in der Bedeutung untergeordnete Kriterium für die Auswahl der Parameter in den folgenden Simulationen ist ein möglichst geringer Bedarf an Rechenleistung.

Kapitel 5

Potenzialentwicklung

5.1 Einführung

Für die Bestimmung des Wechselwirkungspotenzials der nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Wechselwirkungszentren gibt es prinzipiell vier verschiedene Möglichkeiten:

- Anpassen der Ergebnisse aus quantenchemischen Berechnungen an eine geeignete Potenzialform.
- Berechnung mit einer Mischungsregel aus den für die einzelnen Wechselwirkungszentren bekannten Parametern.
- Anpassen der Wechselwirkungsparameter an die aus Messungen erhaltenen Wechselwirkungen.
- Zahlreiche Simulationen mit empirischen, theoretisch abgeleiteten oder zufällig ausgewählten Wechselwirkungsparametern. Der die experimentellen Vergleichsgrößen am besten reproduzierende Parametersatz wird dann ausgewählt.

Für die Standardverfahren der Quantenchemie stellt selbst ein System mit einem Methanmolekül und den mindestens notwendigen Wassermolekülen der ersten Hydrathülle (ungefähr 20 Wassermoleküle) ein gewaltiges Problem dar. Die für eine gründliche Bearbeitung dieses Problems notwendige Rechenleistung übersteigt die Möglichkeiten des Rechenzentrums Hamburg bei weitem.

Bisher ist es nicht gelungen, ein Wassermodell zu entwickeln, mit dessen Hilfe sich sämtliche thermodynamischen, kinetischen und strukturellen Eigenschaften des Wassers über einen großen Druck- und Temperaturbereich erfolgreich simulieren lassen. Daher wurde eine große Zahl an Wassermodellen für die unterschiedlichsten Anwendungszwecke entwickelt. Auch für das Methanmolekül gibt es verschiedene Modelle. Ihre Anzahl ist aber deutlich kleiner als die der Wassermodelle. Auch

für die Mischungsregeln stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl. Im voraus ist nicht ersichtlich, welche Kombination für das jeweilige Problem die geeignete ist. Problematisch dabei ist, dass sich unter den vielen möglichen Kombinationen nicht zwangsläufig auch eine geeignete befindet. Des weiteren ist die für Simulationen mit den zahlreichen möglichen Kombinationen notwendige Rechenzeit unter Umständen beträchtlich.

Bei den direkt aus Messungen erhaltenen Wechselwirkungspotenzialen handelt es sich in der Regel um Paarwechselwirkungen. Für die nicht-bindenden Wechselwirkungen in der Molekulardynamik werden aber effektive Paar-Wechselwirkungspotenziale benötigt, bei denen durch geeignete Wahl der Wechselwirkungsparameter die Mehrzentren-Wechselwirkungen *de facto* berücksichtigt werden.

Ist die Anzahl der Wechselwirkungsparameter zwischen dem Methan und dem Wasser klein, kann es durchaus sinnvoll sein, ein neues Wechselwirkungspotenzial auf der Basis von Simulationen zu entwickeln. Voraussetzung für dieses Vorgehen ist natürlich die Existenz geeigneter experimenteller Vergleichswerte, um die Qualität des verwendeten Methan-Wasser-Wechselwirkungspotenzials einschätzen zu können. In der Literatur wird bisher aufgrund eingeschränkter Computerressourcen meistens darauf verzichtet, Optimierungsalgorithmen zu verwenden. Lediglich eine kleine Zahl von ausgewählten Parametersätzen wird in der Regel getestet und derjenige mit der besten Übereinstimmung von Simulation und Experiment ausgewählt. Im Unterschied dazu beschreibt dieses Kapitel die systematische Optimierung des Methan-Wasser-Wechselwirkungspotenzials mit einem Optimierungsalgorithmus.

5.2 Auswahl der Modelle

Das maßgebliche Kriterium für die Auswahl des Wassermodells ist eine möglichst gute Übereinstimmung der Dichte und radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} von Simulation und Experiment über einen möglichst großen Temperatur- und Druckbereich. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Dichten im Temperaturbereich von 273 K bis 373 K hat von den getesteten Wassermodellen SPC/E. Aus diesem Grund wurde es trotz der etwas zu ausgeprägten Struktur der radialen Verteilungsfunktionen und der zu negativen mittleren potenziellen Energie ausgewählt.

Das im folgenden Teil des Kapitels neu parametrisierte Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial wird im Anschluss für die Untersuchung der Löslichkeit von Methan in Wasser verwendet. Die zu diesem Zweck eingesetzten Systeme beinhalten nur ein Methanmolekül. Bedingt dadurch existieren bei den Simulationen keine Methan-Methan Wechselwirkungen. Bei der Auswahl des Methanmodells ist daher

nur relevant, ob jedes Atom des Methanmoleküls ein Wechselwirkungszentrum aufweist, oder ob ein *United Atom* Ansatz gewählt wird. In Anbetracht der Tatsache, dass die *United Atom* Modelle die experimentelle Dichte des Methans besser reproduzieren als das *All Atom* Modell wird OPLS–UA ausgewählt.

Durch die Entscheidung für SPC/E und OPLS–UA existiert nur eine nichtbindende Lennard–Jones Wechselwirkung zwischen dem Methan– und den Wassermolekülen. Dieser Umstand ermöglicht eine systematische Optimierung der Wechselwirkungsparameter mit der Hilfe eines geeigneten Algorithmus bei geringem Rechenaufwand.

5.3 Experimentelle Vergleichswerte

Das Ziel ist die Untersuchung der Solvation von Methan in Wasser mit der Molekulardynamik. Als experimenteller Vergleichswert für die Optimierung der Methan–Wasser–Wechselwirkung sollte nach Möglichkeit eine mit der Solvation im Zusammenhang stehende Größe gewählt werden. Die experimentelle Henry–Konstante von Methan in Wasser erfüllt diese Voraussetzung und ist außerdem über einen großen Temperaturbereich experimentell bestimmt worden [356–358]. Sie ist besonders interessant, weil für ihre Berechnung aus Simulationen die Dichte des reinen Wassers und das Exzess chemische Potenzial des Methans notwendig sind. Von den getesteten Wassermolekülen ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Dichten bei SPC/E am besten. Wird das Methan–Wasser Potenzial durch Simulationen mit SPC/E so angepasst, dass der experimentelle Wert für die Henry–Konstante reproduziert wird, entspricht der simulierte Wert für das Exzess chemische Potenzial des Methans dem experimentellen Wert.

5.4 Potenzialentwicklung

Für die Entwicklung der Parameter eines Wechselwirkungspotenzials gibt es verschiedene Möglichkeiten. Im folgenden wird ein Optimierungsalgorithmus verwendet, um mit einer Vielzahl von einzelnen Simulationen die Parameter zu finden, mit denen ein für die Eigenschaften des untersuchten Systems wichtiger experimenteller Wert am besten reproduziert wird.

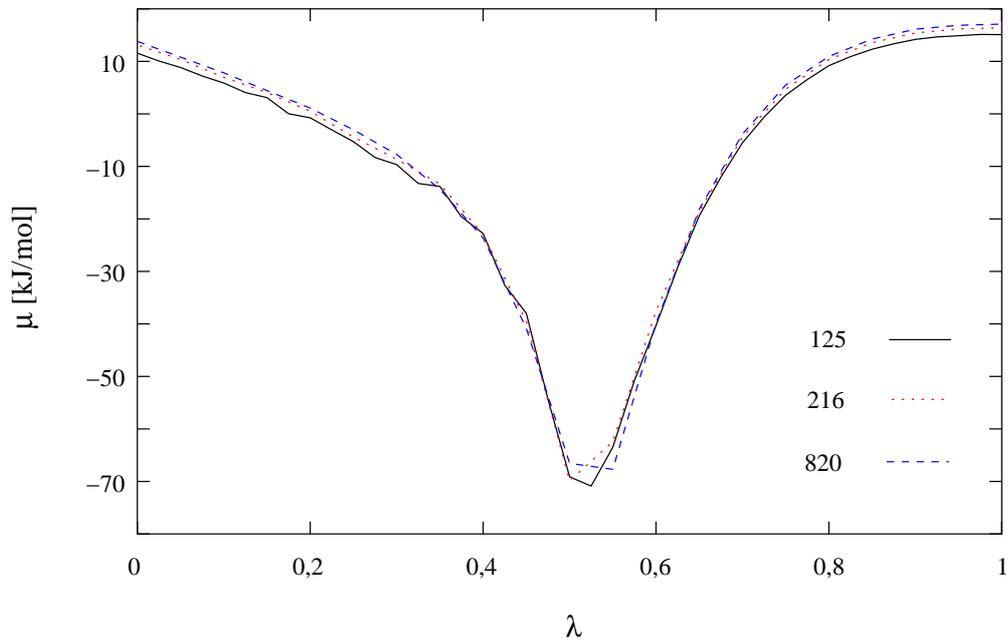
5.4.1 Optimierungsstrategie

Für die Suche nach einem geeigneten Parametersatz des (12,6) Lennard–Jones Potentials für die Beschreibung der nicht–bindenden Wechselwirkungen zwischen Methan und Wasser wird im ersten Optimierungsschritt ein in PERL geschriebener downhill–Simplex Algorithmus auf das Problem angesetzt (siehe 3.8). Mit Hilfe dieses Algorithmus wird versucht, den experimentellen Wert der Henry–Konstante von 2,580 GPa [356] bei 277 K und 100 kPa möglichst genau zu reproduzieren. Aus diesem Wert für die Henry–Konstante wird zusammen mit der aus eigenen Simulationen bei 277 K und 100 kPa mit SPC/E bestimmten Dichte des reinen Wassers von $1.005,969 \text{ kg/m}^3$ mit der Gleichung 3.103 der Zielwert für das Exzess chemische Potenzial von $-6,9065 \text{ kJ/mol}$ berechnet. Der exakte Ablauf dieser Simulationen zusammen mit den relevanten Simulationsparametern ist in dem Abschnitt 7.3 ausführlich dargestellt.

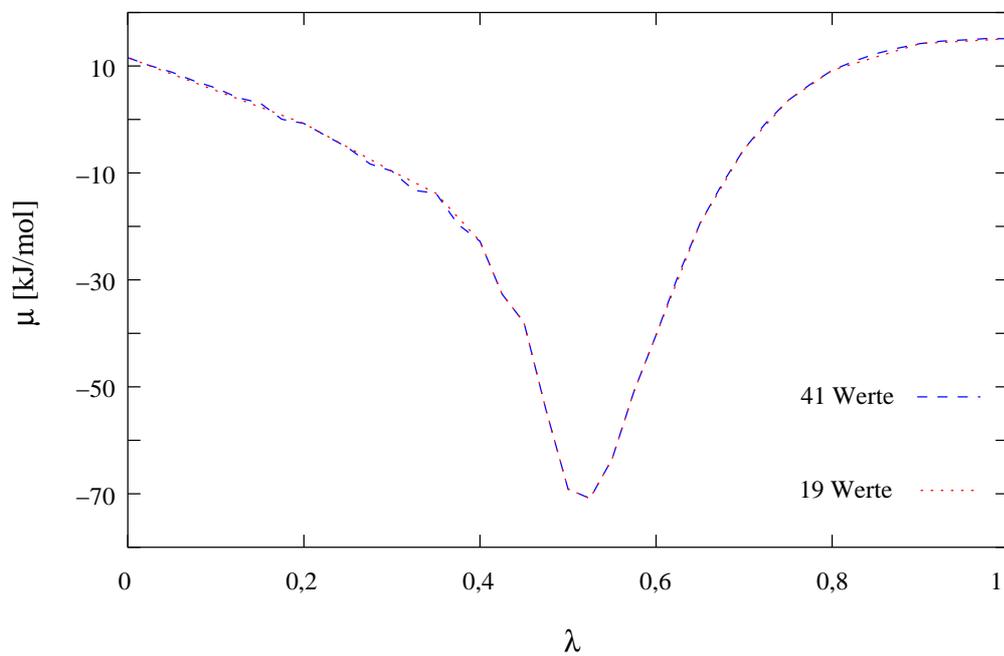
5.4.2 Systemgröße

Die für die Simulation eines Systems notwendige Rechenzeit nimmt ungefähr quadratisch mit der Anzahl der vorhandenen, nicht–bindenden Wechselwirkungen zu [60]. Die Anzahl der Wassermoleküle sollte daher auf das notwendige Minimum beschränkt werden. Während eine Simulation mit 125 Wasser– und einem Methanmolekül auf einem aktuellen Standard–PC bereits nach ungefähr 30 Minuten abgeschlossen ist, dauert eine Simulation mit 216 Wasser– und einem Methanmolekül bereits 100 Minuten und mit 820 Wasser– und einem Methanmolekül über 400 Minuten (siehe Tabelle 5.1). Simulationen mit Systemen aus 125, 216 und 820 Wassermolekülen mit jeweils einem Methanmolekül und entsprechend angepassten *cutoff* Radien zeigen, dass der Wert für das Exzess chemische Potenzial von der Systemgröße abhängig ist. Die genaue Durchführung mit sämtlichen Simulationsparametern ist in dem Abschnitt 7.3.2.1 ausführlich beschrieben.

Die numerische Integration der Kurven in der Abbildung 5.1 mit der Trapezregel ergibt Exzess chemische Potentiale für Methan in Wasser von $-10,14 \text{ kJ/mol}$ (125 Wassermoleküle), $-9,24 \text{ kJ/mol}$ (216 Wassermoleküle) und $-9,12 \text{ kJ/mol}$ (820 Wassermoleküle). Die Differenz des Exzess chemischen Potentials aus den Simulationen mit 125 Wassermolekülen zu den beiden größeren Systemen beträgt weniger als 10 %. Es ist daher wegen der großen Zeitersparnis gerechtfertigt, für die ersten Optimierungsschritte ein aus 125 Wasser– und einem Methanmolekül bestehendes System zu verwenden.



(a) Simulationen mit Systemen aus 125, 216 und 820 Wassermolekülen und jeweils einem Methanmolekül.



(b) Vergleich der Simulationsergebnisse bei der Verwendung von 19 oder 41 Werten für λ .

Abbildung 5.1: Untersuchung der mindestens notwendigen Anzahl Wassermoleküle und Werten für λ der Simulationen des Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser.

N_{Wasser}	N_{Methan}	Simulationsdauer s
125	1	1.816
216	1	5.951
820	1	24.677

Tabelle 5.1: Zeitaufwand für die Simulation mit einem konstanten Wert für λ .

5.4.3 Abschätzung der notwendigen Anzahl an Werten für λ

Die Anzahl der für die Bestimmung des Exzess chemischen Potentials durchgeführten Simulationen sollte wegen des erforderlichen Zeitaufwands möglichst klein sein. Am einfachsten ist die Vergrößerung der Schrittweite von λ . Der bei diesem speziellen Problem vorliegende Kurvenverlauf (siehe Abbildung 5.1) ermöglicht eine elegantere Lösung. Durch den in erster Näherung linearen Verlauf bei Werten für λ zwischen 0,0 – 0,4 und 0,8 – 1,0 kann in diesen Bereichen eine größere Schrittweite gewählt werden, als in dem Bereich von 0,4 – 0,8. Die Abbildung zeigt die Darstellungen einer Simulationsreihe mit 41 berechneten Mittelwerten für unterschiedliche Werte von λ und eine zweite Kurve, bei der die für den Kurvenverlauf nicht unbedingt notwendigen Mittelwerte ausgelassen sind. Übrig bleiben 19 Werte, die für die Beschreibung des aus 41 Werten erhaltenen Kurvenverlaufs unbedingt notwendig sind. Die numerische Integration der 41 Werte ergibt -10,39 kJ/mol und die der ausgewählten 19 Werte -10,42 kJ/mol für das Exzess chemische Potenzial des Methans. Die Durchführung einer Simulationsreihe mit 19 Werten für λ ist daher völlig ausreichend und kann ungefähr um den Faktor zwei schneller durchgeführt werden als eine Simulation mit 41 Werten für λ .

5.4.4 Elektrostatische Wechselwirkung

Die gewählte Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* Radius hat einen wesentlichen Einfluss auf die benötigte Rechenzeit. Die beiden in der Literatur akzeptierten Methoden für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite sind die auf die Ewald-Summation zurückgehenden Verfahren oder die Verwendung eines *Reaction-Fields*. Die Verwendung eines *Reaction-Fields* ist aus zwei Gründen den auf Ewald basierenden Verfahren vorzuziehen. Es handelt sich bei der Solvatation von Methan in Wasser um ein eher homogenes System, so dass der theoretische Ansatz eines *Reaction-Fields* eher den Eigenschaften des zu untersuchenden Systems entspricht als die Ewald-Summation oder eine ihrer moderneren Varianten. Weiterhin ist der Rechenaufwand bei Verwendung eines *Reaction-Fields* deutlich niedriger.

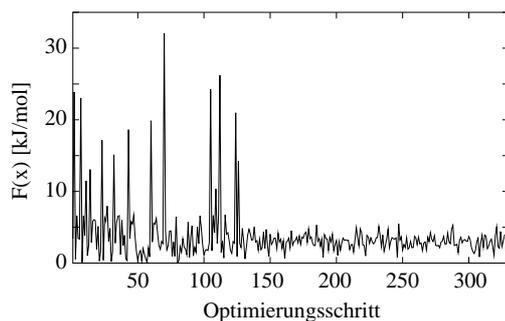


Abbildung 5.2: Verlauf der Simplex-Optimierung.

5.4.5 Ergebnis der Simplex-Optimierung

Es ist bei den gewählten Simulationsbedingungen nicht möglich, mit dem Simplex-Algorithmus den Parametersatz mit der besten Übereinstimmung von Simulationsergebnis und Zielwert für das Exzess chemische Potential des Methans in Wasser zu finden. Die statistischen Schwankungen der Ergebnisse sind aufgrund der geringen Größe des Systems (125 Wasser- und ein Methanmolekül) und des kurzen simulierten Zeitabschnitts (50 ns) zu groß (siehe Abbildung 5.2).

Es kommt durchaus vor, dass ein besserer Satz an Wechselwirkungsparametern im Einzelfall ein mit dem Zielwert schlechter übereinstimmendes Simulationsergebnis liefert. Daher wurde der Algorithmus nach etwas mehr als 200 Optimierungsschritten abgebrochen, und drei geeignete Parametersätze ausgewählt. Kriterium für die Auswahl der Parametersätze war zum einen die gute Übereinstimmung von Simulationsergebnis und experimentellem Erwartungswert, aber auch ob die Parameter bei der physikalischen Interpretation von σ als mittlerem Abstand und ϵ als Potenzialminimum mit der bisherigen Erfahrung im Widerspruch stehen. Die Werte dieser drei ausgewählten Parametersätze (P1, P2, P3) sind in der Tabelle 5.2 aufgeführt.

5.4.6 Anwendung der neuen Wechselwirkungspotenziale

Aus den mit den neuen Wechselwirkungspotenzialen bestimmten Exzess chemischen Potenzialen und den aus Simulationen bestimmten Dichten des reinen Wassers können die Henry-Konstanten im Temperaturbereich von 250 K bis 450 K berechnet werden. Die Durchführung und Parameter dieser Simulationen werden ausführlich im Abschnitt 7.3 beschrieben.

Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Werten (siehe Abbildung 5.3) zeigt, dass die Temperaturen der Maxima gut übereinstimmen. Die simulierten Werte liegen aber immer viel zu niedrig. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die mit 125 Wassermolekülen zu geringe Systemgröße bei den Simulationen zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter. Die durchgeführten Simula-

tionen zur Abhängigkeit des Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser von der Systemgröße (siehe Abschnitt 5.4.2) haben gezeigt, dass dessen Wert beim dem Übergang von einem System mit 216 Wassermolekülen zu dem kleineren von -9,24 kJ/mol auf -10,14 kJ/mol negativer wird.

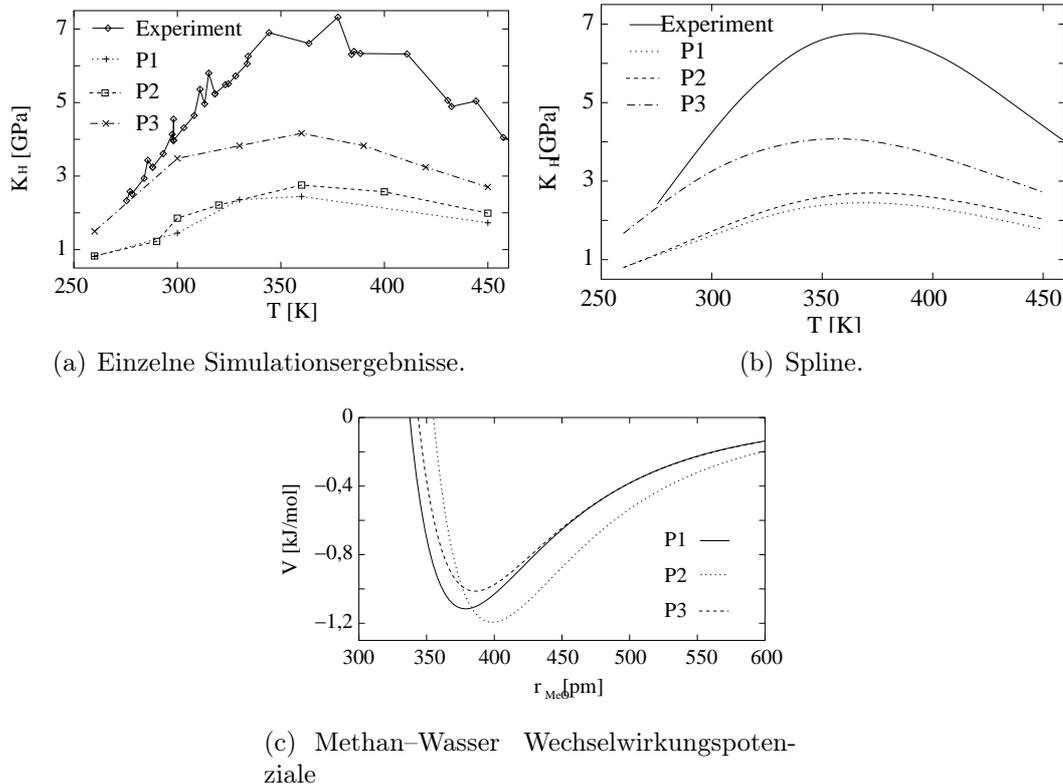
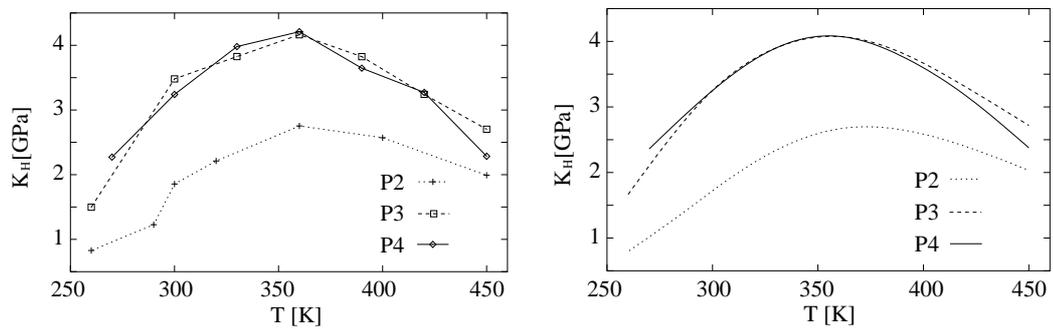


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der mit den Methan-Wasser Potenzialen P1, P2 und P3 simulierten Henry-Konstante im Vergleich mit dem Experiment [356–358].

Die gute Übereinstimmung der Maxima ist insofern erstaunlich, weil die Suche mit dem Simplex nach geeigneten Parametern für das Wechselwirkungspotenzial nur bei einer einzigen Temperatur (277 K) durchgeführt wird. Auffällig ist, dass trotz der unterschiedlichen Wechselwirkungsparameter das Maximum bei sehr ähnlichen Temperaturen liegt.

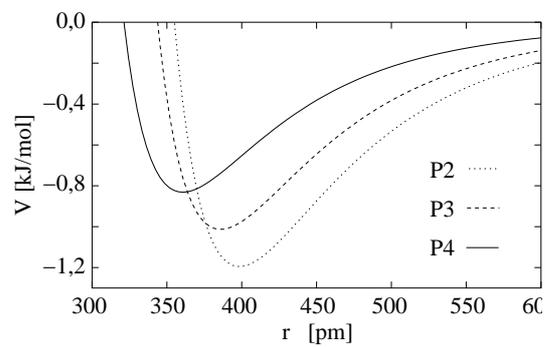
5.4.7 Weitere Optimierung der Wechselwirkungspotenziale

Um die Übereinstimmung der aus Simulationen bestimmten Henry-Konstante mit den experimentellen Werten zu verbessern, werden die Werte für ein weiteres Wechselwirkungspotenzial aus den Ergebnissen für P2 und P3 abgeschätzt. Dieses neue Wechselwirkungspotenzial (P4) zeigt allerdings im Vergleich mit dem Potenzial P3 keine Verbesserung der erhaltenen Werte (siehe Abbildung 5.4).



(a) Einzelne Simulationsergebnisse.

(b) Spline.



(c) Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale

Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der mit den Methan-Wasser Potenzialen P2, P3 und P4 simulierten Henry-Konstante im Vergleich mit dem Experiment [356–358].

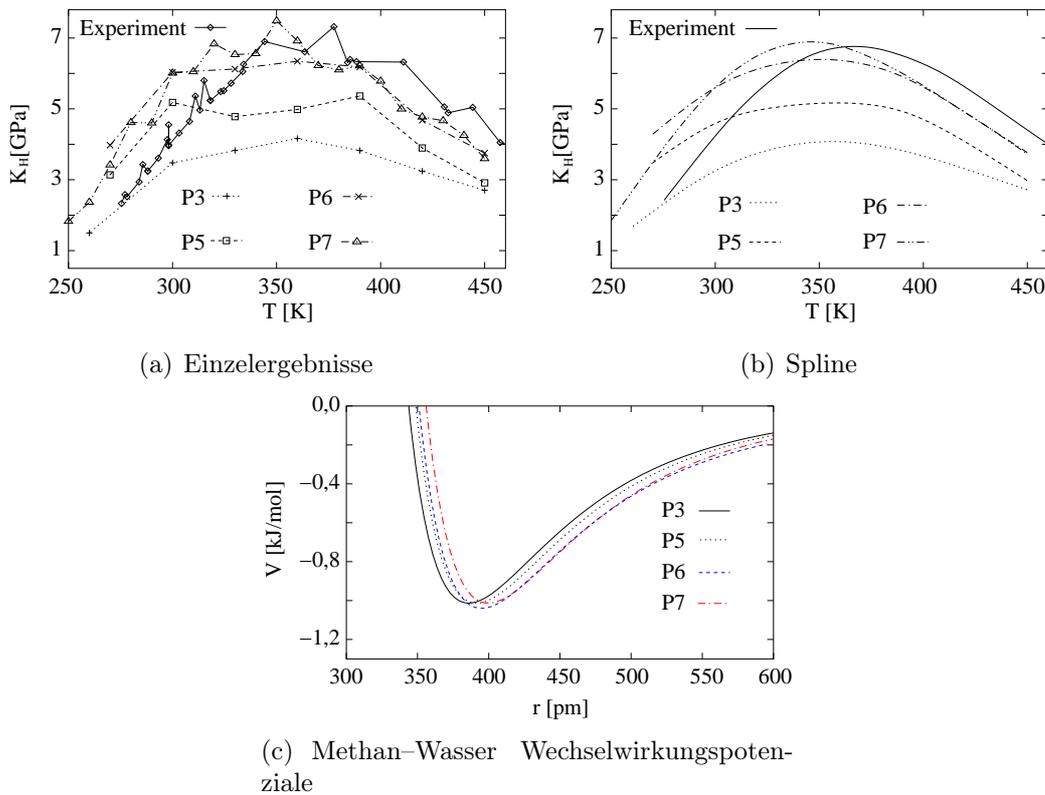


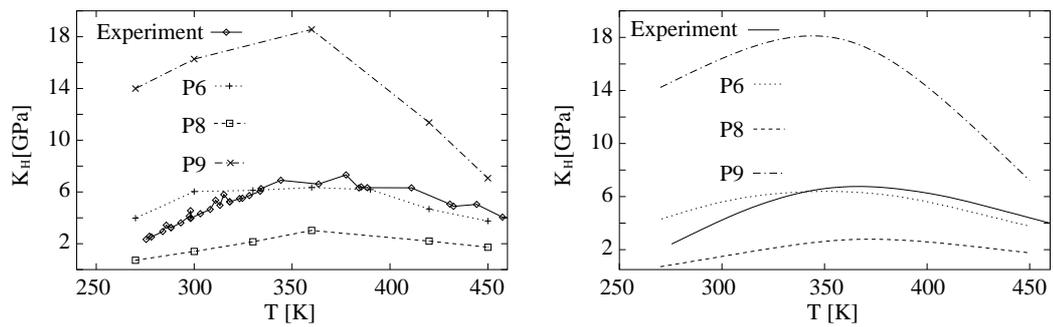
Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der mit den Methan-Wasser Potenzialen P3, P5, P6 und P7 simulierten Henry-Konstante im Vergleich mit dem Experiment [356–358].

Um die Übereinstimmung von Experiment und Simulation zu verbessern wird der Wert für σ von P3 systematisch erhöht, bis der aus den Simulationen erhaltene Kurvenverlauf so gut wie möglich das Experiment reproduziert (siehe Abbildung 5.5). Dabei zeigt sich, dass ein größerer Wert für σ höhere Werte für die Henry-Konstante bewirkt, ohne dass es zu einer Verschiebung des Temperaturmaximums kommt.

Die beste Übereinstimmung von Simulation und Experiment wird mit dem Potenzial P7 ($\sigma = 356,0$ pm) erzielt (siehe Abbildung 5.5). Der Wert für die Henry-Konstante am Maximum entspricht wie auch der Gesamtverlauf der Kurve den experimentellen Werten gut. Lediglich die Temperatur, bei der das Maximum beobachtet wird, ist mit ca. 340 K um etwa 30 K zu niedrig.

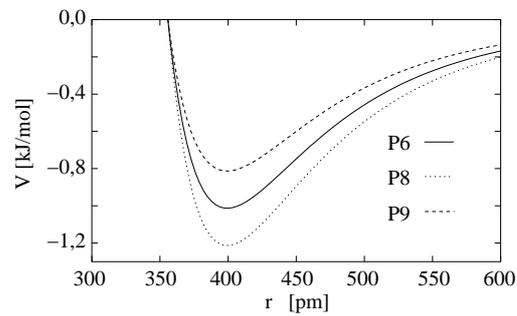
Der Versuch durch Veränderung von ϵ die Temperatur des Maximums der Henry-Konstante zu beeinflussen, wird in der Abbildung 5.6 dargestellt. Eine Änderung des Wertes für ϵ beeinflusst die Temperatur, bei der die Henry-Konstante am größten ist, nicht wesentlich.

Die Werte der Potenzialparameter für die getesteten Wechselwirkungspotenziale



(a) Einzelne Simulationsergebnisse.

(b) Spline.



(c) Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale

Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit der mit den Methan-Wasser Potenzialen P6, P8 und P9 simulierten Henry-Konstante im Vergleich mit dem Experiment [356–358].

	σ [pm]	ϵ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	μ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
P1	337,50	1,116250	-5,86
P2	355,00	1,195000	-5,34
P3	343,75	1,013125	-8,05
P4	321,25	0,831375	-7,88
P5	348,75	1,013125	-9,05
P6	355,75	1,013125	-9,43
P7	356,00	1,013125	-9,01
P8	355,75	1,213125	-5,79
P9	355,75	0,813125	-11,90
Zielwert ¹			-8,50

¹ 4,155 GPa Mittelwert aus den Literaturdaten [356, 358], Dichte 992,892 kg/m³ aus eigenen Simulationen mit 216 SPC/E Wassermolekülen.

Tabelle 5.2: Parametersätze für das Methan–Wasser Lennard–Jones Potenzial und die berechneten Exzess chemische Potentiale bei 300 K.

sind zusammen mit den Werten des Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser für 300 K in der Tabelle 5.2 zusammen gestellt. Die beste Übereinstimmung des Exzess chemischen Potentials zwischen Experiment und Simulation liegt bei den Potenzialen P3, P5 und P7 vor. Die Ergebnisse für 300 K sind bei diesen Potenzialen von ungefähr gleicher Qualität. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich betrachtet, ist allerdings das Potenzial P7 den anderen deutlich überlegen (siehe Abbildung 5.5).

5.5 Untersuchung des neuen Methan–Wasser Potentials

Wie bereits in dem Abschnitt 5.4.2 gezeigt, variieren die Ergebnisse für das Exzess chemische Potenzial stark mit der Größe des Systems. In den folgenden Abschnitten wird untersucht, wie groß der Fehler durch die bei der Optimierung verwendete geringe Systemgröße ist und ob das Potenzial P7, trotz der bei der Entwicklung gewählten Beschränkung auf SPC/E, auch mit anderen Wassermodellen verwendet werden kann.

5.5.1 Test auf Größenkonsistenz des Potentials

Um den Einfluss der Systemgröße auf die Temperaturabhängigkeit der Henry–Konstanten zu untersuchen, werden mit dem neuen Potenzial ($\sigma = 356$ pm, $\epsilon = 1,013$ kJ/mol)

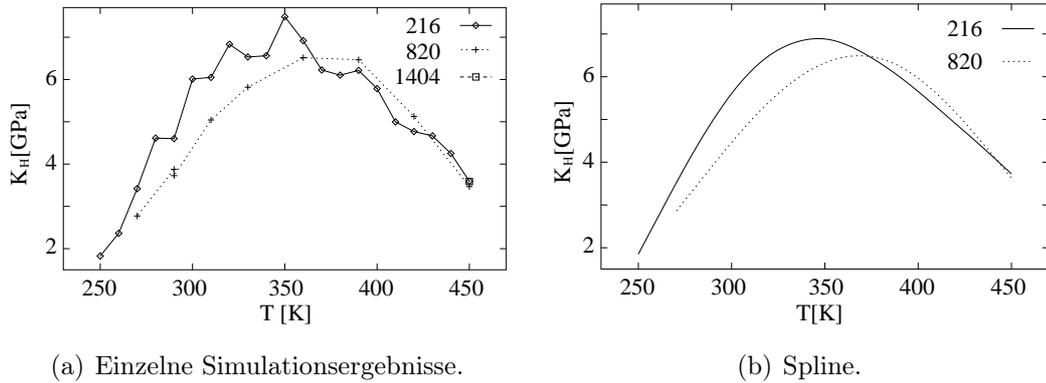


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten bei Simulationen mit Systemen aus 216, 820 und 1.404 Wasser- und einem Methanmolekül.

Simulationen mit drei Systemen unterschiedlicher Größe durchgeführt, wobei der *cutoff* Radius entsprechend der Anzahl der Wassermoleküle gewählt wird. Die übrigen Simulationsparameter sind bei den drei Systemen identisch. Jedes dieser drei Systeme enthält ein Methanmolekül. Das kleinste beinhaltet zusätzlich 216, das mittlere 820 und das größte 1.404 Wassermoleküle.

Verglichen mit den Werten der Henry-Konstante bei den Systemen aus 216 Wassermolekülen sind die Werte aus den Simulationen mit 820 Wassermolekülen bei Temperaturen bis 360 K etwas kleiner. Oberhalb dieser Temperatur ist kein signifikanter Unterschied zwischen diesen beiden Simulationsreihen vorhanden (siehe Abbildung 5.7). Nach der Interpolation der einzelnen Simulationsergebnisse mit einem Spline ist deutlich zu erkennen, dass die Position des Maximums bei einer Systemgröße von 820 Wassermolekülen im Vergleich der bei Simulationen mit 216 Wassermolekülen erhaltenen in Richtung höherer Temperaturen verschoben ist.

Die einzige mit einem System aus 1.404 Wasser- und einem Methanmolekül durchgeführte Simulation bei einer Temperatur von 450 K ergibt ein sehr ähnliches Ergebnis, wie die Simulation mit den beiden kleineren Systemen. Wegen nicht ausreichender Rechenkapazitäten musste auf weitere Simulationen mit 1.404 Wasser- und einem Methanmolekül verzichtet werden.

In der Abbildung 5.8 sind die beiden für die Berechnung der Henry-Konstante notwendigen Simulationsergebnisse Dichte des reinen Wassers (SPC/E) und Exzess chemisches Potenzial des Methans in Wasser jeweils in einem Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen. Die Dichten zeigen für beide Systemgrößen einen sehr ähnlichen Verlauf und die Werte unterscheiden sich nur wenig. Das Exzess chemische Potenzial zeigt dagegen eine deutliche Abhängigkeit von der Systemgröße. Bei den Simulationen im Temperaturbereich von 200 K bis 360 K und bei 450 K ist das

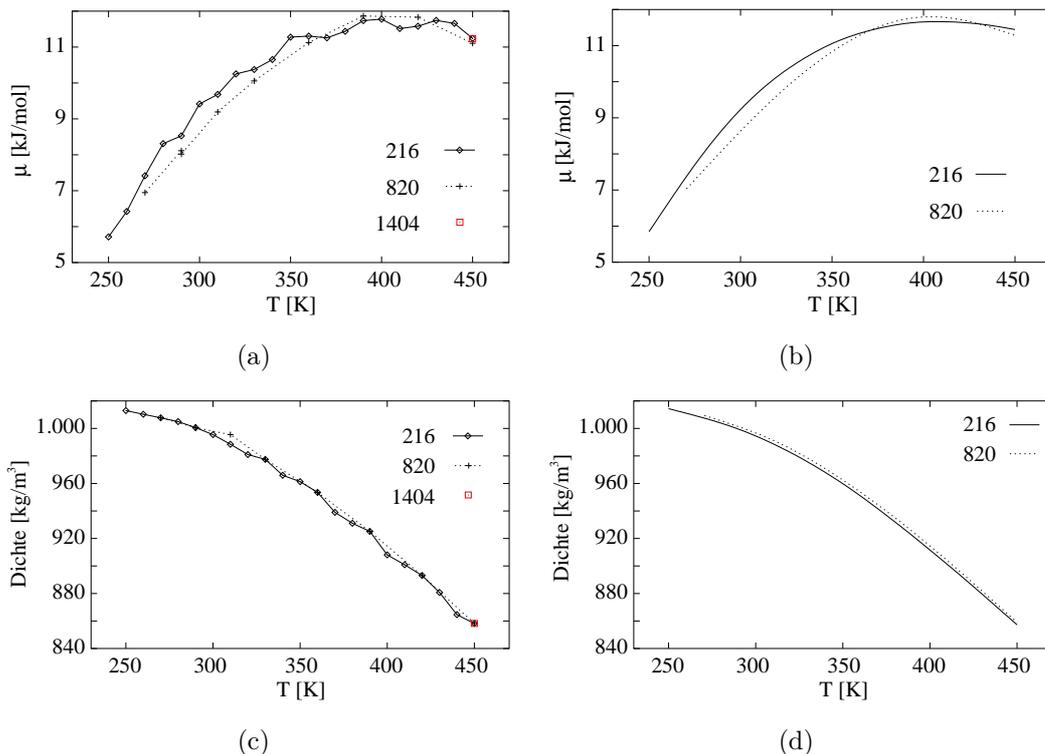


Abbildung 5.8: Effekt der Systemgröße bei Simulationen mit SPC/E.

Exzess chemische Potenzial des aus 820 SPC/E Wasser- und einem Methanmolekül bestehenden Systems kleiner als bei dem System aus 216 SPC/E Wasser- und einem Methanmolekül. Die statistischen Schwankungen der Ergebnisse werden mit zunehmender Größe des simulierten Systems kleiner. Daher ist der Temperaturverlauf des Exzess chemischen Potenzials bei Simulationen mit 820 Wassermolekülen gleichmäßiger als der bei Simulationen mit 216 Wassermolekülen. Die Ergebnisse für das System mit 1.404 SPC/E Wassermolekülen entsprechen bei der Dichte und dem Exzess chemischen Potenzial des Methans nahezu den mit 216 SPC/E erhalten Werten.

5.5.2 Test der Anwendbarkeit des Potenzials auf andere Wassermodelle

Bei den Simulationen zur Optimierung der Potenzialparameter für die Methan-Wasser Wechselwirkung wird ausschließlich SPC/E für die Beschreibung des Wassers verwendet. In diesem Abschnitt wird überprüft, ob sich dieses neue Potenzial auch für Simulationen mit anderen Wassermodellen eignet.

Simulationen des Systems aus 216 Wassermolekülen und einem Methanmolekül mit anderen Wassermodellen zeigen, dass der Wert der Henry-Konstanten wesentlich von dem verwendeten Wassermodell abhängig ist. Bis auf die Art des Wassermodells werden alle Simulationsreihen in der Abbildung 5.9 mit den gleichen Simulations-

parametern durchgeführt. Im Gegensatz zu dem in der Literatur üblichen Ansatz wird hier das Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzial nicht mit einer Mischungsregel aus dem Methan– und dem Wassermmodell berechnet. Bei dem eingesetzten Kraftfeld OPLS–UA wird das Methanmolekül als eine kugelförmige Lennard–Jones Sphäre ohne elektrostatische Wechselwirkungen beschrieben. Die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Verwendung eines anderen Wassermodells müssen daher ihre Ursache *ausschließlich* in den unterschiedlichen Wasser–Wasser Wechselwirkungen haben.

Höhe und Lage des Maximums der Henry–Konstanten sind bei den untersuchten Wassermodellen unterschiedlich. Die Lage des Maximums wird in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, TIP3P und SPC immer weiter in Richtung niedriger Temperaturen verschoben. Der maximale Wert für die Henry–Konstante nimmt in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, SPC und TIP3P ab. Die Exzess chemischen Potentiale zeigen ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von dem eingesetzten Wassermmodell. Der Betrag am jeweiligen Maximum nimmt in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, SPC und TIP3P ab. Die Temperatur des Maximums verschiebt sich in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, SPC und TIP3P in Richtung niedrigerer Temperaturen.

Besonders interessant ist der Vergleich der Ergebnisse von SPC und SPC/E. Beide Modelle haben eine identische Geometrie und identische Lennard–Jones Wechselwirkungen. Nur die Ladungen auf den Sauerstoff– und Wasserstoffatomen sind bei den Modellen vom Betrag leicht unterschiedlich (siehe Tabelle B.2). Daraus folgt, dass sich die gesamte Methan–Wasser Wechselwirkungsenergie eines Systems nicht verändert, wenn sämtliche SPC/E Moleküle durch SPC ersetzt werden, ohne die Positionen der Atome zu verändern. Die Ergebnisse für die Henry–Konstanten bei den Simulationen mit SPC oder SPC/E unterscheiden sich aber deutlich voneinander. Weil das Methanmolekül ausschließlich mit den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle wechselwirkt, muss die Anordnung der Wassermoleküle bei diesen beiden Simulationsreihen deutlich verschieden sein.

Obwohl das MSPC/E Modell nur die gleiche Geometrie besitzt wie SPC/E, aber andere Ladungen und ein geändertes Lennard–Jones Potenzial auf dem Sauerstoffatom, stimmen die Ergebnisse besser mit denen von SPC/E überein als die von SPC und SPC/E Wasser.

5.5.3 Einfluss von Dichte und Exzess chemischen Potenzial auf die Henry–Konstante

Die Parameter für das P7 Potenzial sind so gewählt, dass die experimentelle Henry–Konstante über einen Temperaturbereich von 250 K bis 450 K bei 100 kPa möglichst

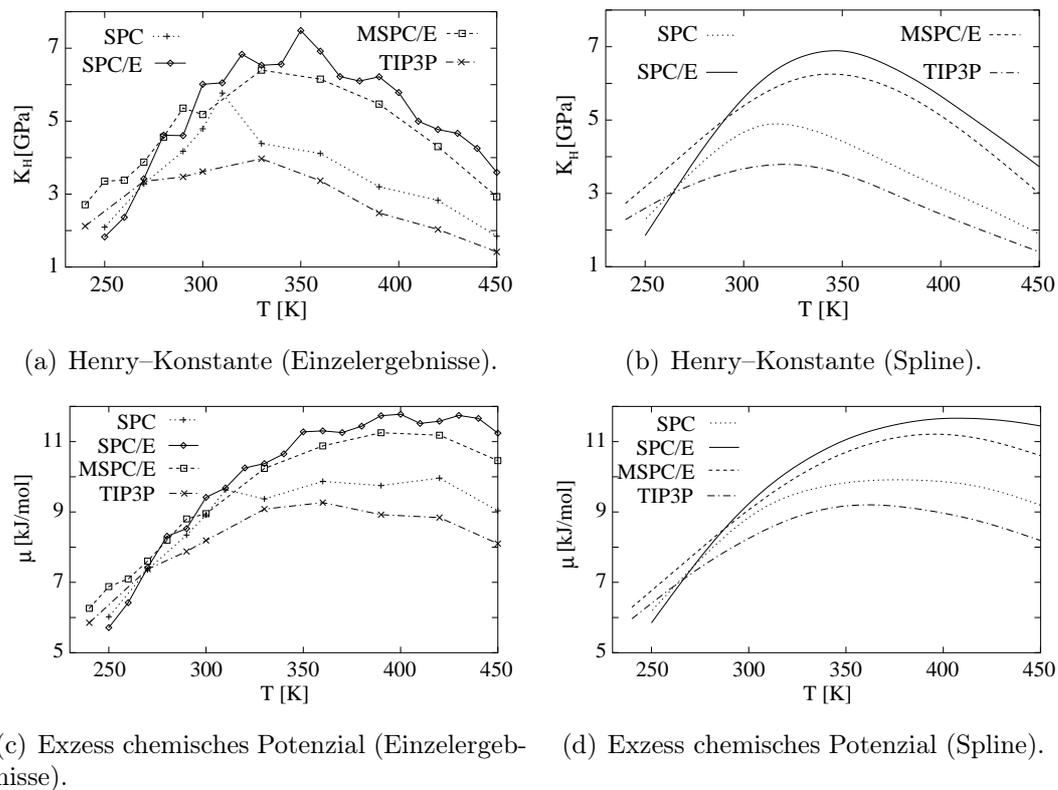


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante und des Exzess chemischen Potentials von SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P mit dem Methan-Wasser Potenzial P7.

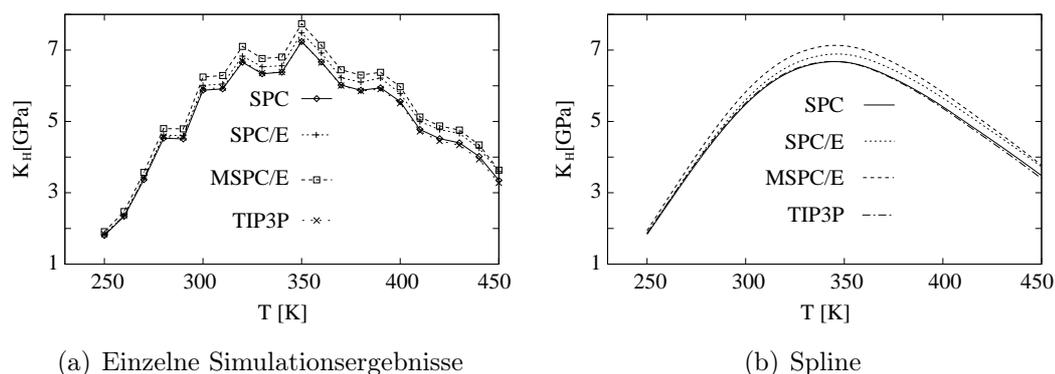


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante bei Verwendung von SPC/E für das Exzess chemische Potenzial und SPC, SPC/E, MSPC/E oder TIP3P für die Dichte.

gut reproduziert wird. Für die Berechnung der Henry-Konstante mit molekulardynamischen Simulationen muss das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser und die Dichte des reinen Wassers bestimmt werden. Um den Einfluss jeder dieser beiden Größen auf die Henry-Konstante zu zeigen, sind in der Abbildung 5.10 die Henry-Konstanten aus mit SPC/E erhaltenen Werten für μ und den aus Simulationen mit verschiedenen Wassermodellen erhaltenen Dichten berechnet. In der Abbildung 5.11 werden dagegen für die Berechnung der Henry-Konstanten immer die mit SPC/E erhaltenen Dichten verwendet, μ aber mit verschiedenen Wassermodellen bestimmt.

Es zeigt sich dabei in dem Diagramm 5.10, dass die mit den verschiedenen Wassermodellen erhaltenen Dichten keinen Einfluss auf die Temperatur des Maximums von K_H haben. Des weiteren zeigt der Vergleich, dass der Einfluss der Dichte ausgehend von niedrigen Temperaturen zunimmt, und im Bereich des Maximums der Henry-Konstanten am größten ist. Bei noch höheren Temperaturen nimmt der Einfluss der Dichte auf die Henry-Konstante wieder etwas ab, ist aber bei 450 K größer als bei 250 K.

Die Diagramme in der Abbildung 5.11 zeigen deutlich, dass die Wahl des Wassermodells für die Bestimmung von μ einen großen Einfluss auf das beobachtete Temperaturmaximum von K_H hat. Es wird für die Berechnung der Dichte des reinen Wassers bei allen Kurven für K_H der aus den Simulationen mit SPC/E erhaltene Wert verwendet. Die Methan-Wasser Wechselwirkung ist ebenfalls bei allen Simulationsreihen identisch, da im Unterschied zu dem in der Literatur üblichen Vorgehen diese Wechselwirkung nicht über eine Mischungsregel aus dem verwendeten Wassermodell und dem Methanmodell berechnet wird. Es wird stets das in diesem Kapitel bestimmte P7 Potenzial verwendet. Die sehr großen Unterschiede der in der

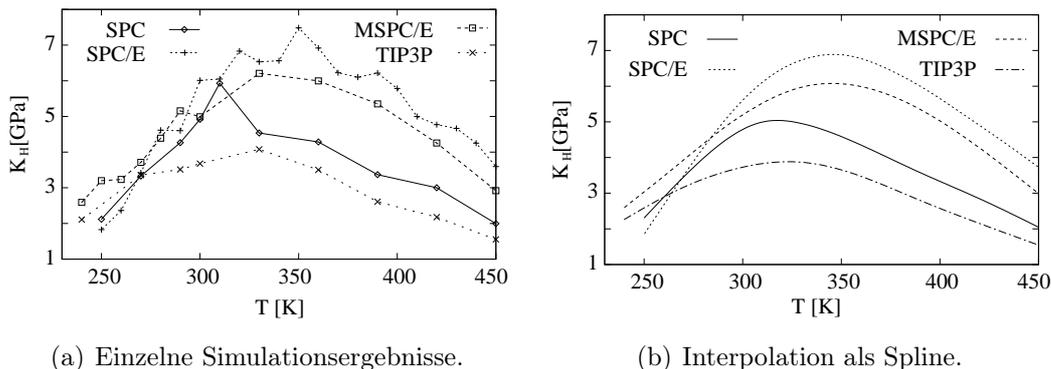


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante bei Verwendung von SPC/E für die Dichte und SPC, SPC/E, MSPC/E oder TIP3P für das Exzess chemische Potenzial.

Abbildung 5.11 dargestellten Ergebnisse können alleine auf die unterschiedlichen Wasser-Wasser Wechselwirkungen zurückgeführt werden.

5.6 Zusammenfassung

Es wird ein neues Wechselwirkungspotenzial zur Beschreibung der nicht-bindenden Wechselwirkung zwischen SPC/E und einem OPLS-UA Methanmolekül entwickelt. Das Potenzial besteht aus einem einzigen (12,6) Lennard-Jones Potenzialterm zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und dem aus nur einem kugelsymmetrischen Wechselwirkungszentrum bestehenden Methanmolekül. Das Potenzial wird durch molekulardynamische Simulationen empirisch so angepasst, dass es die experimentelle Henry-Konstante des Methans in Wasser über den Temperaturbereich von 230 K bis 450 K möglichst gut reproduziert.

Im ersten Schritt wird versucht, mit Simulationen eines Systems aus 125 SPC/E Wassermolekülen und einem OPLS-UA Methanmolekül bei 277 K und 100 kPa die experimentelle Henry-Konstante möglichst genau zu reproduzieren. Dafür wird ein downhill-Simplex Algorithmus eingesetzt, dessen Zielfunktion so formuliert ist, dass möglichst ein Exzess chemisches Potenzial für das Methans erhalten wird, aus dem sich ein dem Experiment entsprechender Wert für die Henry-Konstante ergibt. Durch die großen statistischen Schwankungen bei den erhaltenen Exzess chemischen Potenzialen des Methans gelingt es nicht, mit dem Simplex-Algorithmus ein Minimum der Zielfunktion zu finden.

Simulationen mit drei der aus dem Simplex erhaltenen Parametersätze über einen größeren Temperaturbereich mit Systemen aus 216 Wassermolekülen und einem Methanmolekül zeigen eine schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment.

Systematische Änderungen der Wechselwirkungsparameter ergeben ein Wechselwirkungspotenzial (P7), mit dem Werte für die Henry-Konstante erhalten werden, die über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 200 K bis 450 K gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Allerdings liegt die gesamte durch Simulationen bestimmte Kurve um ungefähr 30 K in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben.

Durch Variation der Wechselwirkungsparameter ϵ und σ kann der Kurvenverlauf der Henry-Konstanten nicht vollständig an den experimentellen Verlauf angepasst werden. Die Veränderung dieser Wechselwirkungsparameter bewirkt im Rahmen des statistischen Fehlers keine Veränderung des prinzipiellen Kurvenverlaufs und sind nicht in der Lage, das Temperaturmaximum der Henry-Konstanten zu beeinflussen. Die Parameter σ und ϵ haben aber einen starken Einfluss auf die Steigungen zu beiden Seiten des Maximums aus. Eine Verschiebung des Maximums hin zu anderen Temperaturen kann nur durch die Verwendung eines anderen Wassermodells erreicht werden.

Diese Beobachtung deckt sich mit den in dem Kapitel 4 erhaltenen Ergebnissen, dass die Auswahl des Wasserpotentials die Temperatur bestimmt, bei der das Maximum der Henry-Konstanten beobachtet wird.

Die Überprüfung der Größenkonsistenz mit einem aus 820 SPC/E und einem OPLS-UA Methanmolekül bestehenden Systems mit dem Methan-Wasser Potenzial P7 zeigt, dass sich das Maximum bei dem Übergang zu dem größeren System zu höheren Temperaturen verschiebt und die Werte insgesamt etwas kleiner werden. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist für das größere System besser.

Die beste Übereinstimmung von Experiment und Simulation bei der Bestimmung der Henry-Konstante wird mit SPC/E erhalten. Das Maximum verschiebt sich in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, TIP3P und SPC in Richtung niedrigerer Temperaturen. Die Höhe des Maximums nimmt in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, SPC und TIP3P ab.

Selbst bei der Verwendung von SPC treten im Vergleich zu einer Verwendung von SPC/E signifikante Unterschiede bei den erhaltenen Henry-Konstanten auf, obwohl bei diesen Modellen nur die Ladungen auf den Wasser- und Sauerstoffatomen unterschiedlich sind. Weil das verwendete Modell für das Methanmolekül aber keine Punktladungen besitzt, verändert sich die Wasser-Methan Wechselwirkung nicht, wenn anstelle von SPC/E das SPC Modell verwendet wird. Das zeigt eindeutig, dass die Struktur des Wassers um das Methanmolekül den entscheidenden Einfluss auf die Solvatation ausübt. Denn nur eine veränderte Position der Sauerstoffato-

me des Wassers kann eine so deutliche Änderung der Henry-Konstanten bewirken, wenn SPC/E und nicht SPC verwendet wird. Die Positionen der Sauerstoffatome des Wassers ergeben sich praktisch vollständig aus den Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander. Die Position des Maximums der Henry-Konstanten wird von dem verwendeten Wassermodell bestimmt.

Eine genauere Untersuchung des Einflusses von Dichte und Exzess chemischen Potenzial auf die Henry-Konstante zeigt eindeutig, dass nur das Exzess chemische Potenzial wichtig für die Temperatur des Maximums der Henry-Konstanten ist.

Kapitel 6

Solvatation von Methan in Wasser

6.1 Einleitung

Die Solvatation von Methan in Wasser ist wegen ihrer Eigenschaft, ein einfaches Modellsystem der hydrophoben Solvatation zu sein, ein Objekt regen Interesses. Eine Möglichkeit für die Untersuchung dieses Phänomens sind molekulardynamische Simulationen mit empirischen Kraftfeldern. Mit ihrer Hilfe können thermodynamische, kinetische und strukturelle Eigenschaften des Methans in Wasser untersucht werden. Diese Arbeit befasst sich ausschließlich mit der Untersuchung und Diskussion ausgewählter thermodynamischer und struktureller Eigenschaften.

6.2 Variation der Simulationsparameter

In der wissenschaftlichen Literatur ist eine große Anzahl an Publikationen über Simulationen an dem System Methan in Wasser vorhanden [39, 42, 96, 105, 169, 210, 221, 232, 237, 264, 266, 267, 271, 278, 329, 350–352, 359–383]. Die Simulationsbedingungen bei diesen Publikationen unterscheiden sich in den meisten Fällen in mehr als einem Punkt. Es ist daher nur sehr selten möglich, aus dem Vergleich dieser Ergebnisse Informationen über den Einfluss eines einzelnen Simulationsparameters auf die Eigenschaften des simulierten Systems zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher der Einfluss einer kleinen Zahl von Simulationsparametern auf die Ergebnisse untersucht. In dem Kapitel 4 wird gezeigt, dass der größte Einfluss auf die Eigenschaften eines aus reinem Wasser bestehenden Systems von der Wahl des Wassermodells ausgeht. Der Einfluss des gewählten Modells für Wasser und Methan und dem Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung wird analog der Vorgehensweise in dem Kapitel 4.1 untersucht.

Mit jeder möglichen Kombination aus den in der folgenden Auflistung der Para-

meter aufgeführten Werte wird eine Simulation durchgeführt. Die variierten Simulationsparameter sind im einzelnen:

- das Wassermodell (SPC, SPC/E, MSPC/E oder TIP3P).
- das Methanmodell (OPLS-UA oder TraPPE).
- die Methan-Wasser Wechselwirkung. Sie wird mit einer der Kombinationsregeln (Gleichungen 3.4, 3.5, 3.6, oder 3.8) berechnet.
- die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen mit einem einfachen *cutoff* oder einem *Reaction-Field*.

Weil Simulationen mit allen möglichen Parameterkombinationen durchgeführt werden, können in diesem speziellen Fall aus den Mittelwerten und den Standardabweichungen der untersuchten thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften der Systeme wichtige Erkenntnisse abgeleitet werden.

Bei den Simulationen mit dem im Kapitel 5 entwickelten Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial P7 (siehe Tabelle 5.2) werden dagegen die elektrostatischen Wechselwirkungen immer mit einem *Reaction-Field* berechnet. Die Durchführung der Simulationen ist im Abschnitt 7.5 ausführlich beschrieben.

Exemplarisch werden an dieser Stelle nur die Ergebnisse für SPC aufgeführt (siehe Tabelle 6.1). Die Resultate für die anderen Wassermodelle befinden sich im Anhang (siehe Tabellen B.25, B.26 und B.27).

6.2.1 Exzess chemisches Potenzial des Methans

In der Tabelle 6.2 wird die Abhängigkeit des Exzess chemischen Potenzials von Methan in Wasser von den Simulationsparametern ausgewertet.

Bei der Untersuchung des Einflusses der variierten Parameter auf das Exzess chemische Potenzial zeigt sich, dass:

- die Mittelwerte der Exzess chemischen Potenziale in der Reihenfolge TIP3P, SPC, SPC/E und MSPC/E zunehmen. Der Unterschied zwischen TIP3P und SPC ist allerdings nur sehr gering.
- die Verwendung eines RF anstatt des einfachen *cutoff* den Mittelwert um 4,57 kJ/mol (31 %) senkt.
- die Mittelwerte bei Verwendung der unterschiedlichen Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.4, 3.5, 3.6 und 3.8 zunehmen. Der Unterschied bei den Gleichungen 3.4 und 3.5 ist sehr klein.

Wasser	Methan	R ⁽¹⁾	K _r ⁽²⁾	$\Delta G^{(3)}$ kJ/mol	H _K GPa	N ⁽⁴⁾	r _{CO} ^{max(5)} pm	r _{CO} ^{min(6)} pm	r _{CO} ^{max(7)} pm	r _{CH} ^{max(8)} pm	r _{CH} ^{min(9)} pm	r _{CH} ^{max(10)} pm
SPC	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.4	10,54	9,186	19,0(0,3)	361	531	643	362	564	686
SPC	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.5	10,77	10,074	18,7(0,1)	367	521	651	357	564	695
SPC	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.6	12,23	18,088	19,6(0,1)	371	538	661	359	578	701
SPC	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.8	13,02	24,828	19,5(0,1)	370	535	653	366	578	703
SPC	OPLS-UA	RF	3.4	9,29	5,565	19,4(0,1)	368	541	659	368	562	693
SPC	OPLS-UA	RF	3.5	9,03	5,014	18,3(0,2)	364	527	651	362	572	701
SPC	OPLS-UA	RF	3.6	9,55	6,177	20,1(0,2)	364	537	652	361	569	699
SPC	OPLS-UA	RF	3.8	11,48	13,391	20,3(0,2)	373	546	663	365	580	701
SPC	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.4	10,96	10,871	20,1(0,2)	362	529	645	361	571	694
SPC	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.5	10,67	9,678	20,0(0,1)	364	539	651	371	566	694
SPC	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.6	12,38	19,209	20,3(0,2)	366	539	662	367	578	698
SPC	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.8	12,64	21,319	20,4(0,2)	371	542	671	371	584	704
SPC	TraPPE	RF	3.4	9,28	5,543	20,1(0,3)	364	532	676	357	574	709
SPC	TraPPE	RF	3.5	9,07	5,096	19,8(0,2)	368	541	654	371	575	703
SPC	TraPPE	RF	3.6	9,24	5,455	20,3(0,2)	363	546	646	375	576	724
SPC	TraPPE	RF	3.8	11,09	11,452	19,6(0,1)	372	539	675	369	579	695
SPC	OPLS-UA	RF	P7	8,84	4,647	21,0(0,1)	381	553	683	382	584	714

Tabelle 6.1: Freie Solvationsenthalpien und ausgewählte strukturelle Eigenschaften des Systems Methan/Wasser, (1) Verfahren zur Behandlung der Wechselwirkungen jenseits des *cutoff*, (2) Angewandte Kombinationsregel oder das neue Potenzial P7, (3) Freie Solvationsenthalpie von Methan in Wasser, (4) Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvationshülle um das Methan, (5) Lage des ersten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methanmoleküls, (6) Lage des ersten Minimums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (7) Lage des zweiten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (8) Lage des ersten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (9) Lage des ersten Minimums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (10) Lage des zweiten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans.

Parameter	Exzess chemisches Potenzial				
	μ_{\min} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	μ_{\max} $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\bar{\mu}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta\mu$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	%
SPC	8,84	13,02	10,59	1,400	13,22
SPC/E	9,26	13,58	11,23	1,350	12,02
MSPC/E	8,95	14,73	11,58	1,693	14,62
TIP3P	8,19	13,09	10,58	1,507	14,24
OPLS–UA	9,03	14,73	11,17	1,502	13,40
TraPPE	9,06	13,72	11,10	1,444	13,01
<i>cutoff</i>	10,54	14,73	12,11	1,075	8,88
RF	8,69	12,51	10,16	1,106	10,89
Gl. 3.4	9,03	11,49	10,25	0,870	8,50
Gl. 3.5	8,69	12,27	10,34	1,249	12,07
Gl. 3.6	9,24	13,49	11,42	1,366	11,97
Gl. 3.8	10,99	14,73	12,53	1,065	8,50
Experiment ¹			8,52		

¹ 4,201 GPa Mittelwert aus den Literaturdaten [356, 358], Dichte 995,65 kg/m

Empirischer Mittelwert:

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_n \mu_n}{n}$$

Empirische Varianz:

$$\Delta\mu = \frac{\sum_n (\mu_n - \bar{\mu})^2}{n-1}$$

prozentuale Abweichung:

$$\% = \frac{\Delta\mu}{\bar{\mu}} \cdot 100$$

Tabelle 6.2: Exzess chemische Potentiale des Methans in Wasser bei 300 K und 100 kPa.

- trotz der nahezu gleichen Potentiale ist der Mittelwert für TraPPE etwas höher als für OPLS–UA. Der Unterschied ist aber nicht signifikant.

Bei den Simulationen mit dem Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzial P7 werden die elektrostatischen Wechselwirkungen immer mit einem *Reaction–Field* berechnet. Ein Vergleich mit den unter Verwendung einer Kombinationsregel erhaltenen Ergebnissen ist möglich, wenn nur die mit einem RF durchgeführten Simulationen berücksichtigt werden (siehe Tabelle 6.3). Dabei zeigt sich, dass die Mittelwerte bei der Verwendung der verschiedenen Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.6 und 3.8 zunehmen. Wird dagegen das Wechselwirkungspotenzial P7 verwendet, liegt der Mittelwert deutlich niedriger als bei allen getesteten Mischungsregeln.

Die Tiefe der aus einer Anwendung der Mischungsregeln erhaltenen Methan–Wasser Wechselwirkungspotentiale nimmt in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8, 3.6 und 3.5 zu, wobei die aus der Gleichung 3.4 erhaltene Potenzialmulde die gleiche Tiefe besitzt, wie die mit der Gleichung 3.5 erhaltene. Die Potenzialmulde des P7 Potentials ist deutlich tiefer als alle aus der Anwendung der Mischungsregeln erhaltenen. Damit nimmt die Tiefe der Potenzialmulde mit der Ausnahme der Äquivalenz der Gleichungen 3.5 und 3.4 in der gleichen Reihenfolge zu, in der die für das Exzess chemische Potenzial erhaltenen Mittelwerte abnehmen. Der direkte Vergleich der aus den Mischungsregeln 3.5 und 3.4 erhaltenen Werte für $\sigma_{\text{Me},\text{O}}$ zeigt, dass bei einer Zunahme von $\sigma_{\text{Me},\text{O}}$ der für das Exzess chemische Potenzial erhaltene Mittelwert ebenfalls zunimmt.

Parameter	Exzess chemisches Potenzial				
	μ_{\min} kJ/mol	μ_{\max} kJ/mol	$\bar{\mu}$ kJ/mol	$\Delta\mu$ kJ/mol	%
Gl. 3.4	9,03	10,01	9,47	0,355	3,75
Gl. 3.5	8,69	9,81	9,23	0,430	4,66
Gl. 3.6	9,24	11,39	10,24	0,714	6,97
Gl. 3.8	10,99	12,51	11,69	0,628	5,37
P7	8,19	9,39	8,84	0,496	5,61
Experiment ¹			8,52		

¹ 4,201 GPa Mittelwert aus den Literaturdaten [356, 358], Dichte 995,65 kg/m

Empirischer Mittelwert:

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_n \mu_n}{n}$$

Empirische Varianz:

$$\Delta\mu = \frac{\sum_n (\mu_n - \bar{\mu})^2}{n-1}$$

prozentuale Abweichung:

$$\% = \frac{\Delta\mu}{\bar{\mu}} \cdot 100$$

Tabelle 6.3: Exzess chemische Potentiale des Methans in Wasser bei 300 K und 100 kPa.

6.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Das Exzess chemische Potenzial von Methan in Wasser ist experimentell nicht einfach zugänglich. Die in der Literatur beschriebenen experimentellen Daten (8,1 kJ/mol – 8,4 kJ/mol [42, 329, 378, 384, 385]) werden aus anderen experimentell zugänglichen Größen berechnet.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Werte für das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser aus Simulationen bei annähernd 300 K in den Tabellen 6.4 und 6.5 liegen im Bereich von 8,04 kJ/mol – 12,14 kJ/mol [39, 42, 105, 329, 352, 359, 361, 363, 364, 366, 368, 371, 373, 378, 379, 382]. Werden nur die Simulationen berücksichtigt, bei denen ein Druck von ungefähr 100 kPa oder eine vergleichbare Dichte verwendet wird, ändert sich der Bereich auf 8,42 kJ/mol – 12,14 kJ/mol [39, 42, 105, 329, 352, 359, 363, 364, 366, 368, 371, 373, 378, 379, 382]. Diese Werte sind im Vergleich mit den experimentellen Daten (8,1 kJ/mol – 8,4 kJ/mol) stets zu groß.

Der prinzipielle Unterschied zwischen den mit starren (8,42 kJ/mol – 12,14 kJ/mol) oder flexiblen Modellen (8,5 kJ/mol – 11,6 kJ/mol) erhaltenen Werte ist nur klein. Damit sind die mit den flexiblen Modellen erhaltenen Werte im Vergleich mit dem Experiment nicht besser als die aus Simulationen mit den starren nicht-polarisierbaren Modellen.

Der Mittelwert der Literaturdaten des Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser bei vergleichbaren Temperaturen und Drücken steigt in der Reihenfolge der Wassermodele TIP5P (8,42 kJ/mol [39]), SPC (9,17 kJ/mol [39, 42, 366, 378, 382]), SPC/E (9,53 kJ/mol [39, 379]), TIP3P (9,78 kJ/mol [39, 329, 359, 363, 371]), TIP4P (9,78 kJ/mol [39, 352, 364, 368]), SPC flex. (10,00 kJ/mol [373]) und MSPC/E (11,64 kJ/mol [105]). Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei TIP5P nur ein Lite-

raturwert berücksichtigt wird. Die zu bestimmende thermodynamische Zielgröße ist aber nicht μ , sondern die Henry-Konstante des Methans. Für deren Berechnung wird neben μ ebenfalls die Dichte des reinen Wasser benötigt (siehe Abschnitt 3.7.3). Wie diese Arbeit deutlich zeigt, reproduziert TIP5P die experimentelle Dichte im Bereich von 273 bis 373 K wesentlich schlechter als SPC/E (siehe Abschnitt 4.1.3). Es ist daher durchaus vertretbar – aufgrund fehlender Rechnerkapazitäten – bei den eigenen Simulationen nur die Wassermodelle SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P zu verwenden.

Die Mittelwerte der eigenen Simulationen für das Exzess chemische Potenzial von Methan in Wasser nehmen in der Reihenfolge TIP3P, SPC, SPC/E und MSPC/E zu (Tabelle 6.2). Die Reihenfolge der Mittelwerte aus den eigenen Simulationen unterscheidet sich damit sehr von der aus den Literaturdaten abgeleiteten Reihenfolge. Weil die Simulationsparameter bei den Literaturdaten aber zum Teil sehr unterschiedlich sind, ist die aus den Literatursimulationen abgeleitete Reihenfolge nicht aussagekräftig. Im direkten Vergleich mit den experimentellen Daten liegen die Werte aus den eigenen und den Literatursimulationen stets bei zu großen Werten.

Werden die Mittelwerte der Literaturergebnisse für das jeweilige Wassermodell mit den Mittelwerten der eigenen Resultate verglichen (siehe Tabellen 6.2, 6.4 und 6.5), zeigt sich nur bei MSPC/E eine sehr gute Übereinstimmung. Bei den Modellen SPC, SPC/E und TIP3P liegen die eigenen Mittelwerte um bis zu 1,7 kJ/mol über den aus den Literatursimulationen berechneten Mittelwerten. Grund dafür ist wahrscheinlich, dass die stets höhere Werte liefernden Kombinationsregeln Gleichung 3.6 und Gleichung 3.8 in der Literatur nicht verwendet werden. Die Literatursimulationen erfolgen nahezu ausschließlich mit der Lorentz–Berthelot Mischungsregel (Gleichung 3.4).

Da die Simulationsergebnisse durchgängig zu hoch sind, sollten also diejenigen Simulationsbedingungen bevorzugt ausgewählt werden, bei denen die niedrigsten Werte für das Exzess chemische Potenzial erhalten werden. Bei den Wasserpotenzialen wäre das entweder TIP3P oder SPC. Die Ergebnisse für die beiden verwendeten Methanpotenziale unterscheiden sich nicht signifikant. Soll eine der untersuchten Mischungsregeln eingesetzt werden, sind die Gleichungen 3.4 und 3.5 zu bevorzugen. Im Vergleich mit dem im Kapitel 5 neu entwickelten Methan–Wasser Potenzial P7 sind die angewandten Mischungsregeln deutlich schlechter. Der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt, dass die beste Reproduktion des Experiments mit dem P7 Potenzial gelingt. Bei der Wahl der Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen großer Reichweite liefert die Verwendung eines RF die kleineren Werte und sollte daher bevorzugt werden.

Wasser	N	Methan	N	Quelle	MC/MD	Ensemble	Algorithmus	T		ρ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	μ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
								K	MPa		
SPC	223	OPLS-UA	1	[378]	MD	NpT	SCI	298	0,1		9,03
SPC	256	UA ⁽²⁾	1	[39] ⁽¹⁾	MD	NpT	Widom	300	0,1		9,39
SPC	256	UA ⁽²⁾	1	[366]	MD	NEV	Widom	300		998	9,55
SPC	≈ 3000	GROMOS96	1	[42] ⁽¹⁾	MD	NPT	TI	293	0,1		9,2
SPC				[382]	MD		TI	298	0,1		8,7
SPC/E	256	UA ⁽²⁾	1	[39] ⁽¹⁾	MD	NpT	Widom	300	0,1		9,71
SPC/E	500	UA ⁽²⁾	1	[39] ⁽¹⁾	MD	NpT	Widom	300	0,1		9,56
SPC/E	512	OPLS-UA	1	[379]	MD	NpT	Widom	300	0,1		9,4
SPC/E	864	UA ⁽²⁾	1	[39] ⁽¹⁾	MD	NpT	Widom	300	0,1		9,45
SPC/E	256	TraPPE	1	[361]	MC	NpT	Widom	300	0,03		8,04
MSPC/E	200	TraPPE	1	[105]	MC	NpT	SPD	300	0,002		9,50
MSPC/E	200	TraPPE	1	[105]	MC	NpT	DPD	300	0,002		8,17
MSPC/E	200	TraPPE	1	[105]	MC	NVT	DPD	300		1,062	11,64
SPC flex	107	OPLS-UA	1	[373]	MD	NVT	EE	300			10,4
SPC flex	107	OPLS-UA	1	[373]	MD	NpT	EE	300			10,6
SPC flex	255	OPLS-UA	1	[373]	MD	NVT	EE	300			8,9
SPC flex	255	OPLS-UA	1	[373]	MD	NpT	EE	300			9,0
SPC flex	255	5 Zentren	1	[373]	MD	NVT	EE	300			11
SPC flex	255	5 Zentren	1	[373]	MD	NVT	EE	300			11,6
SPC flex	511	OPLS-UA	1	[373]	MD	NVT	EE	300			8,5

⁽¹⁾ Simulationen mit GROMACS, ⁽²⁾ ($\sigma = 0,3730$, $\epsilon = 1,226384620$)

MC = Monte Carlo, MD = Molekulardynamik, SCI = *single-charging integral*, TI = Thermodynamische Integration, SPD = *staged particle deletion*, DPD = *direct particle deletion*, EE = *Expanded Ensemble*.

Tabelle 6.4: Aus in der Literatur beschriebenen Simulationen bestimmte Exzess chemische Potenziale des Methans in Wasser.

Wasser	N	Methan	N	Quelle	MC/MD	Ensemble	Algorithmus	T	p	ρ	μ
								K	MPa	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
TIP3P ⁽¹⁾	256	UA ⁽²⁾	1	[39]	MD	NpT	Widom	300	0,1		9,33
TIP3P	298	OPLS-UA	1	[371]	MD	NpT	FEP	305	0,1		8,83
TIP3P	400	5 Zentren	1	[359]	MD	NpT	Slow Growth	300	0,1		8,79
TIP3P	522	OPLS-AA	1	[329]	MD	NpT	TI	298	0,1		9,20
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		10,59
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		11,30
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		8,79
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		9,46
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		9,09
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		10,89
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		8,96
TIP3P	(3)	5 Zentren	1	[363]	MD	NpT	FEP	300	0,1		12,14
TIP4P ⁽¹⁾	256	UA ⁽²⁾	1	[39]	MD	NpT	Widom	300	0,1		9,78
TIP4P	250	OPLS-UA	1	[368]	MC	SpT		298	0,1		9,50
TIP4P	396	OPLS-UA	1	[352]	MC	NpT	Test Particle	298	0,1		9,79
TIP4P	512	OPLS-AA	1	[364]	MC	NpT	FEP	298	0,1		10,065
TIP5P ⁽¹⁾	256	UA ⁽²⁾	1	[39]	MD	NpT	Widom	300	0,1		8,42

⁽¹⁾ Simulationen mit GROMACS, ⁽²⁾ ($\sigma = 0,3730$, $\epsilon = 1,226384620$), ⁽³⁾ Im Artikel nicht beschrieben.
 MC = Monte Carlo, MD = Molekulardynamik, FEP = *free energy perturbation*, TI = Thermodynamische Integration.

Tabelle 6.5: Aus in der Literatur beschriebenen Simulationen bestimmte Exzess chemische Potenziale des Methans in Wasser.

Parameter	Henry-Konstante					Empirischer Mittelwert: $\bar{H} = \frac{\sum_n H_n}{n}$
	H_{\min} MPa	H_{\max} MPa	\bar{H} MPa	ΔH MPa	%	
SPC	5,014	24,828	11,3091	6,38	56,4	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta H}{\bar{H}} \cdot 100$
SPC/E	5,630	31,818	14,7785	7,80	52,8	
MSPC/E	6,586	52,541	19,2673	12,68	65,8	
TIP3P	4,399	25,671	11,5851	6,55	56,5	

Tabelle 6.6: Henry-Konstanten des Methans bei 300 K und 100 kPa.

6.2.3 Henry-Konstante

Aus den simulierten Exzess chemischen Potenzialen des Methans in Wasser kann bei bekannter Dichte des reinen Wassers mit der Gleichung 3.101 die Henry-Konstante berechnet werden. Die Dichten werden aus eigenen MD Simulationen erhalten und entsprechen den im Kapitel 4 diskutierten Werten.

Die Reihenfolgen der Mittelwerte der verschiedenen Kombinationsregeln und der elektrostatischen Wechselwirkungen müssen die gleichen sein wie bei dem Exzess chemischen Potenzial. Nur bei der Reihenfolge der Wassermodele könnte sich durch die Einbeziehung der simulierten Dichten die Reihenfolge ändern. Die Wassermodele ergeben in der Reihenfolge SPC, TIP3P, SPC/E und MSPC/E immer größere Henry-Konstanten, wobei der Unterschied zwischen den Modellen SPC und TIP3P nur sehr klein ist. Die Schwankungsbreite der Ergebnisse ist bei dem SPC/E am geringsten, bei SPC und TIP3P leicht und bei MSPC/E deutlich größer.

In der Abbildung 5.10 ist der Einfluss der Dichte auf die Henry-Konstante dargestellt. Sie hat einen deutlichen Einfluss auf den bei der jeweiligen Temperatur erhaltenen Wert, aber keinen auf die Temperatur des Maximums.

6.2.4 Radiale Verteilungsfunktionen von Methan in Wasser

Um den Einfluss der variierten Simulationsparameter auf strukturelle Eigenschaften des Systems zu untersuchen, werden die radialen Verteilungsfunktionen g_{MeO} und g_{MeH} bestimmt, und ihre Abhängigkeit von den Simulationsparametern ausgewertet.

6.2.4.1 Prinzipielle Form von $g_{\text{MeO}}(r)$ und $g_{\text{MeH}}(r)$

Der Graph (Abbildung 6.1) zeigt den typischen Verlauf der radialen Verteilungsfunktionen ($g_{\text{MeO}}(r), g_{\text{MeH}}(r)$) einer MD Simulation von Methan in Wasser bei 300 K und 100 kPa. Die rdf g_{MeO} ist deutlich stärker strukturiert als g_{MeH} . Sie weisen beide jeweils zwei Maxima und ein Minimum auf. Die Intensität des zweiten Minimums ist deutlich geringer als die des ersten. Das erste Maximum von g_{MeO} liegt bei etwas

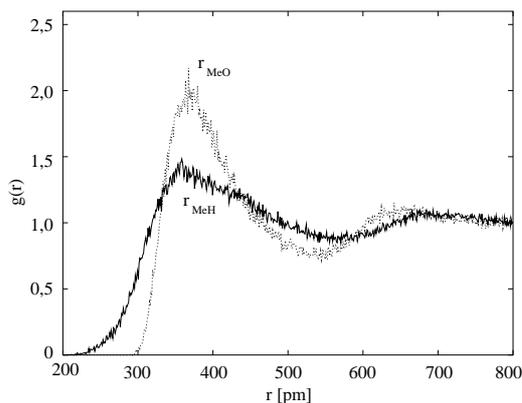


Abbildung 6.1: Prinzipielle Form der radialen Verteilungsfunktionen $g_{\text{MeO}}(r)$ und $g_{\text{MeH}}(r)$ von Methan in Wasser.

größeren Abständen als das erste Maximum bei g_{MeH} . Die weiteren Extrema liegen bei g_{MeO} bei deutlich kleineren Abständen als die entsprechenden Extrema von g_{MeH} .

6.2.4.2 Ergebnisse für $g_{\text{MeO}}(r)$

Die Intensitäten und Positionen der Extrema dieser radialen Verteilungsfunktion sind zum Teil deutlich von den Simulationsbedingungen abhängig. Im folgenden werden die erkannten Abhängigkeiten dargestellt.

6.2.4.2.1 Erstes Maximum Die aus den Simulationen bestimmten Positionen und Intensitäten des ersten Maximum sind in den Tabellen 6.7 und 6.8 zusammengestellt. Dabei zeigt sich für die Position, dass

- der Mittelwert in der Reihenfolge der Wassermodelle SPC, TIP3P, SPC/E und MSPC/E leicht zunimmt.
- die prozentuale Abweichung bei den Wassermodellen in der Richtung SPC, MSPC/E, SPC/E und TIP3P zunimmt.
- der Mittelwert bei OPLS-UA etwas kleiner und die prozentuale Abweichung deutlich größer ist als bei TraPPE.
- die Position bei Verwendung eines *cutoff* bei deutlich kleineren Werten liegt und die prozentuale Abweichung größer ist als bei Verwendung eines RF.
- der Mittelwert bei der Verwendung der Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4 3.8 und 3.6 zunimmt.
- die prozentuale Abweichung bei der Verwendung der Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8, 3.4, 3.6 und 3.5 steigt.

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	
SPC	361	381	367,59	5,051	1,37	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
SPC/E	359	381	369,76	6,842	1,85	
MSPC/E	356	383	369,94	5,728	1,55	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
TIP3P	352	381	368,24	7,344	1,99	
OPLS-UA	352	377	367,81	6,040	1,64	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
TraPPE <i>cutoff</i>	357	380	368,38	5,072	1,38	
RF	356	380	370,03	5,121	1,39	Tabelle 6.7: Erstes Maximum der g_{MeO} des Methans bei 300 K und 100 kPa.
Gl. 3.4	359	377	367,06	5,118	1,39	
Gl. 3.5	352	374	364,50	5,727	1,57	
Gl. 3.6	363	380	371,31	5,186	1,40	
Gl. 3.8	360	375	369,27	3,880	1,05	

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	
Gl. 3.4	364	373	369,25	2,964	0,80	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
Gl. 3.5	356	374	366,25	5,574	1,52	
Gl. 3.6	363	380	372,88	6,244	1,67	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
Gl. 3.8	367	375	371,75	2,765	0,74	
P7	381	383	381,50	1,000	0,26	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$

Tabelle 6.8: Erstes Maximum der g_{MeO} des Methans bei 300 K und 100 kPa.

Werden für den Vergleich der verschiedenen Kombinationsregeln mit dem neuen Potenzial nur die Simulationen herangezogen, bei denen die elektrostatischen Wechselwirkungen mit einem *Reaction-Field* berechnet werden, ergeben sich die folgenden Zusammenhänge (siehe Tabelle 6.8). Der Wert für die Position des ersten Maximum nimmt dann bei der Verwendung einer der untersuchten Mischungsregeln in der Reihenfolge 3.5, 3.4, 3.8 und 3.6 zu. Der Mittelwert bei der Verwendung des Potentials P7 liegt bei deutlich größeren Abständen als bei der Verwendung einer Mischungsregel. Die prozentuale Abweichung nimmt bei den Kombinationsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8, 3.4, 3.5 und 3.6 sehr deutlich zu. Die prozentuale Abweichung bei der Verwendung von P7 liegt wesentlich niedriger.

6.2.4.2.2 Erstes Minimum Die statistische Auswertung der Position des ersten Minimums (siehe Tabelle 6.9) in Abhängigkeit von den Simulationsparametern zeigt, dass

- die Mittelwerte bei den verschiedenen Wassermodellen in der Reihenfolge TIP3P,

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	
SPC	521	553	537,41	7,79	1,45	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum n r}{n}$
SPC/E	517	555	537,88	9,02	1,68	
MSPC/E	527	548	535,44	7,31	1,37	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
TIP3P	501	546	532,69	11,24	2,11	
OPLS–UA	501	555	534,34	9,21	1,72	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
TraPPE	517	549	536,88	8,28	1,54	
<i>cutoff</i>	501	549	532,81	9,27	1,74	Tabelle 6.9: Erstes Minimum der g_{MeO} des Methans bei 300 K und 100 kPa.
RF	526	555	538,41	7,39	1,37	
Gl. 3.4	501	555	533,38	11,71	2,19	
Gl. 3.5	517	541	529,60	6,63	1,25	
Gl. 3.6	528	548	540,31	4,85	0,90	
Gl. 3.8	528	549	539,31	6,13	1,14	

MSPC/E, SPC und SPC/E ansteigen.

- die prozentuale Abweichung in der Reihenfolge der Wassermodelle MSPC/E, SPC, SPC/E und TIP3P ansteigt.
- die Mittelwerte von OPLS–UA und TraPPE unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers identisch sind.
- der Mittelwert bei Verwendung eines einfachen *cutoff* kleiner ist und eine größere prozentuale Abweichung aufweist als bei Verwendung eines RF.
- bei Verwendung einer Mischungsregel der Mittelwert in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.8 und 3.6 zunimmt.
- die prozentuale Abweichung bei der Verwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.6, 3.8, 3.5 und 3.4 ansteigt.

Werden für den Vergleich der verschiedenen Kombinationsregeln mit dem neuen Potenzial nur die Simulationen herangezogen, bei denen die elektrostatischen Wechselwirkungen mit einem *Reaction–Field* berechnet werden, ergeben sich die folgenden Zusammenhänge (siehe Tabelle 6.10). Der Mittelwert für die Position nimmt bei der Verwendung einer Kombinationsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.8 und 3.6 zu. Der aus den Simulationen mit P7 erhaltene Wert liegt im Vergleich dazu bei größeren Werten. Die prozentuale Abweichung nimmt bei der Verwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.6, 3.5, 3.8 und 3.4 zu. Die prozentuale Abweichung bei den Simulationen mit P7 liegt zwischen denen mit den Gleichungen 3.5 und 3.8.

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
Gl. 3.4	530	555	540,13	8,69	1,61	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
Gl. 3.5	526	541	531,38	5,37	1,01	
Gl. 3.6	535	548	541,63	4,27	0,79	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
Gl. 3.8	528	547	540,50	6,53	1,21	
P7	540	553	546,75	5,852	1,07	

Tabelle 6.10: Erstes Minimum der g_{MeO} des Methans bei 300 K und 100 kPa.

6.2.4.2.3 Zweites Maximum In der Tabelle 6.11 befinden sich die aus den Simulationen bestimmten Werte für die Position des zweiten Maximum. In dieser Tabelle zeigt sich, dass

- der Mittelwert bei den verschiedenen Wassermodellen in der Reihenfolge MSPC/E, SPC/E, SPC und TIP3P zunimmt.
- die prozentuale Abweichung bei den Wassermodellen in der Reihenfolge TIP3P, MSPC/E, SPC/E und SPC zunimmt.
- die Position bei der Verwendung des Methanmodells OPLS-UA immer bei einem größeren Mittelwert liegt und die prozentuale Abweichung kleiner ist als bei TraPPE.
- der Mittelwert bei der Verwendung eines RF deutlich höher und die prozentuale Abweichung etwas kleiner ist als bei einem einfachen *cutoff*.
- der Mittelwert für die Position bei Anwendung der verschiedenen Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.6 und 3.8 größer wird.
- die prozentuale Abweichung bei den Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.6, 3.8 und 3.4 ansteigt.

Für einen besseren Vergleich werden wie bei den bisherigen Auswertungen nur die Simulationen herangezogen, bei denen die elektrostatischen Wechselwirkungen mit einem *Reaction-Field* berechnet werden (siehe Tabelle 6.12). Die Mittelwerte für die Positionen des zweiten Maximum in Abhängigkeit von der für die nicht-bindenden Wechselwirkungen verwendeten Mischungsregel nimmt in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.6, 3.8 und 3.4 zu. Der Mittelwert aus den Simulationen mit dem neuen Potenzial ist deutlich höher. Die prozentualen Abweichungen steigen dabei in der Reihenfolge 3.5, 3.6, 3.8 und 3.4 an. Die Abweichung der Simulationen mit P7 liegt zwischen den mit den Gleichungen 3.6 und 3.8 erhaltenen Werten.

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	
SPC	643	676	657,06	10,27	1,56	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
SPC/E	629	674	656,00	11,40	1,74	
MSPC/E	637	682	651,50	11,25	1,73	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
TIP3P	649	679	661,60	8,79	1,33	
OPLS-UA	637	682	657,09	10,09	1,54	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
TraPPE	629	679	656,00	11,70	1,78	
<i>cutoff</i>	629	679	653,62	10,95	1,68	
RF	644	682	659,47	10,09	1,53	Tabelle 6.11: Zweites Maximum der g_{MeO} des Methans bei 300 K und 100 kPa.
Gl. 3.4	637	682	656,20	14,63	2,23	
Gl. 3.5	629	671	652,56	8,93	1,37	
Gl. 3.6	641	679	656,56	9,19	1,40	
Gl. 3.8	644	679	660,69	9,74	1,47	

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	
Gl. 3.4	644	682	663,88	13,30	2,00	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
Gl. 3.5	649	671	656,50	6,80	1,03	
Gl. 3.6	646	668	658,25	8,91	1,35	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
Gl. 3.8	644	675	659,25	10,67	1,62	
P7	658	683	671,00	10,424	1,55	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$

Tabelle 6.12: Zweites Maximum der g_{MeO} des Methans bei 300 K und 100 kPa.

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	
SPC	357	375	365,13	5,49	1,50	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
SPC/E	351	375	365,31	6,71	1,84	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
MSPC/E	357	377	366,06	5,46	1,49	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
TIP3P	359	393	370,19	10,55	2,85	
OPLS-UA	357	398	367,66	8,79	2,39	
TraPPE	351	375	365,69	5,83	1,60	
<i>cutoff</i>	351	378	364,59	5,93	1,63	
RF	357	398	368,75	8,32	2,26	Tabelle 6.13: Erstes Maximum der g_{MeH} des Methans bei 300 K und 100 kPa.
Gl. 3.4	357	375	365,63	5,15	1,41	
Gl. 3.5	351	371	362,19	5,66	1,56	
Gl. 3.6	359	388	368,88	7,81	2,12	
Gl. 3.8	360	398	370,00	8,66	2,34	

6.2.4.3 Ergebnisse für $g_{\text{MeH}}(r)$

Die Intensitäten und Positionen der Extrema dieser radialen Verteilungsfunktion sind ebenfalls zum Teil deutlich von den Simulationsbedingungen abhängig. Im folgenden werden die erkannten Abhängigkeiten dargestellt.

6.2.4.3.1 Erstes Maximum Die Auswertung der Position des ersten Maximum aller durchgeführten Simulationen in Abhängigkeit einiger Simulationsparameter ist in der Tabelle 6.13 dargestellt. Es zeigt sich dabei, dass

- der Mittelwert in Abhängigkeit von dem Wassermodell in der Reihenfolge SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P zunimmt.
- die prozentuale Abweichung der Wassermodelle in der Reihenfolge MSPC/E, SPC, SPC/E und TIP3P zunimmt.
- der Mittelwert bei der Verwendung des Methanmodells TraPPE und die prozentuale Abweichung kleiner ist als bei der Verwendung von OPLS-UA.
- der Mittelwert und die prozentuale Abweichung bei der Verwendung einer RF deutlich größer sind als bei der Verwendung eines einfachen *cutoff*.
- der Mittelwert bei der Verwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.6 und 3.8 größer wird.
- die prozentuale Abweichung in der Reihenfolge der Gleichungen 3.4, 3.5, 3.6 und 3.8 ansteigt.

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
Gl. 3.4	357	372	366,13	5,06	1,38	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
Gl. 3.5	357	371	364,00	5,18	1,42	
Gl. 3.6	361	388	371,50	8,47	2,28	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
Gl. 3.8	365	398	373,38	10,76	2,88	
P7	377	393	384,00	6,68	1,74	

Tabelle 6.14: Erstes Maximum der g_{MeH} des Methans bei 300 K und 100 kPa.

Weil bei den Simulationen mit dem eigenen Potenzial die elektrostatischen Wechselwirkungen stets mit einem *Reaction-Field* berechnet werden, ist ein Vergleich mit den Mischungsregeln nur sinnvoll, wenn dort ebenfalls nur die mit einem *Reaction-Field* durchgeführten Simulationen berücksichtigt werden (siehe Tabelle 6.14). Bei der Verwendung einer Mischungsregel nimmt der Wert für die Position des ersten Maximum dann in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.6 und 3.8 zu. Der Wert für die Position ist bei der Verwendung des eigenen Potenzials im Vergleich zu den bei der Anwendung einer Mischungsregel erhaltenen Werte deutlich erhöht. Die prozentuale Abweichung nimmt in der Reihenfolge der Gleichungen 3.4, 3.5, 3.6 und 3.8 zu. Die prozentuale Abweichung der mit dem eigenen Potenzial erhaltenen Werte liegt zwischen denen mit den Gleichungen 3.5 und 3.6 erhaltenen.

6.2.4.3.2 Erstes Minimum Die statistische Auswertung der Position des ersten Minimum (siehe Tabelle 6.15) in Abhängigkeit von den Simulationsparametern zeigt, dass

- die Mittelwerte der untersuchten Wassermodele in der Reihenfolge TIP3P, MSPC/E, SPC und SPC/E zunehmen.
- die prozentuale Abweichung der untersuchten Wassermodele in der Reihenfolge SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P zunimmt.
- der Mittelwert bei dem Methanmodell OPLS-UA kleiner und die prozentuale Abweichung größer ist als bei TraPPE.
- der Mittelwert bei der Verwendung eines RF deutlich größer und die prozentuale Abweichung wesentlich kleiner ist als bei der Verwendung eines *cutoff*.
- die Mittelwerte bei der Anwendung verschiedener Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.6 und 3.8 zunehmen.

Parameter	Minimal	Maximal	\bar{r}	Δr	%	
	pm	pm	pm	pm		
SPC	562	584	573,13	6,57	1,15	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
SPC/E	557	583	575,63	6,89	1,20	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
MSPC/E	554	582	569,63	9,13	1,60	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
TIP3P	526	579	558,94	14,70	2,63	
OPLS-UA	526	583	568,44	12,67	2,23	
TraPPE	543	584	570,22	10,50	1,84	
<i>cutoff</i>	526	584	565,72	13,25	2,34	
RF	552	583	572,94	8,38	1,46	Tabelle 6.15: Erstes Minimum der g_{MeH} des Methans bei 300 K und 100 kPa.
Gl. 3.4	551	582	568,63	10,20	1,79	
Gl. 3.5	526	581	561,73	14,21	2,53	
Gl. 3.6	541	581	572,38	10,56	1,84	
Gl. 3.8	561	584	573,94	8,24	1,44	

Parameter	Minimal	Maximal	\bar{r}	Δr	%	
	pm	pm	pm	pm		
Gl. 3.4	559	582	572,88	8,66	1,51	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
Gl. 3.5	552	581	569,63	10,28	1,80	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
Gl. 3.6	569	581	575,38	4,60	0,80	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
Gl. 3.8	561	583	573,88	9,42	1,64	
P7	584	592	587,75	3,50	0,60	

Tabelle 6.16: Erstes Minimum der g_{MeH} des Methans bei 300 K und 100 kPa.

- die prozentualen Abweichungen bei der Anwendung der Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8, 3.4, 3.6 und 3.5 zunehmen.

Werden nur die Simulationen betrachtet, bei denen die elektrostatischen Wechselwirkungen mit einem *Reaction-Field* berechnet wird (siehe Tabelle 6.10) zeigt sich, dass der Wert des Minimum in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.8 und 3.6 zunimmt. Der mit dem eigenen Potenzial erhaltene Mittelwert liegt deutlich höher als die mit den Mischungsregeln erhaltenen. Die prozentuale Abweichung nimmt bei der Verwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.6, 3.4, 3.8 und 3.5 zu. Die mit dem eigenen Potenzial erhaltene prozentuale Abweichung liegt niedriger als die mit den Mischungsregeln erhaltenen.

6.2.4.3.3 Zweites Maximum In der Tabelle 6.11 zeigt sich für die Position des zweiten Maximums, dass

- der Mittelwert bei den untersuchten Wassermolekülen in der Reihenfolge MSPC/E, TIP3P, SPC und SPC/E zunimmt.

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	
SPC	686	724	700,00	8,43	1,20	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
SPC/E	674	724	700,44	12,02	1,72	
MSPC/E	682	715	697,19	9,91	1,42	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
TIP3P	683	712	699,25	7,96	1,14	
OPLS–UA	674	724	698,56	9,66	1,38	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$
TraPPE	682	724	699,88	9,57	1,37	
<i>cutoff</i>	683	724	696,66	8,70	1,25	
RF	674	724	701,78	9,82	1,40	Tabelle 6.17: Zweites
Gl. 3.4	686	724	699,44	9,64	1,38	Maximum der g_{MeH} des
Gl. 3.5	674	708	693,69	9,26	1,34	Methans bei 300 K und
Gl. 3.6	685	724	704,81	10,00	1,42	100 kPa.
Gl. 3.8	682	707	698,94	6,25	0,89	

- die prozentuale Abweichung bei den Wassermodellen in der Reihenfolge TIP3P, SPC, MSPC/E und SPC/E zunimmt.
- der Mittelwert bei dem Methanmodell OPLS–UA kleiner und die prozentuale Abweichung etwas größer ist als bei dem Modell TraPPE.
- der Mittelwert und die prozentuale Abweichung bei der Verwendung eines RF größer sind als bei der Verwendung eines *cutoff*.
- der Mittelwert bei Verwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8, 3.4, 3.6 und 3.5 größer wird.
- die prozentuale Abweichung bei Verwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8, 3.5, 3.4 und 3.6 größer wird.

Werden für den Vergleich der Mischungsregeln mit dem eigenen Potenzial nur die mit einem *Reaction-Field* durchgeführten Simulationen berücksichtigt (siehe Tabelle 6.12), steigt der Mittelwert für das zweite Maximum bei den untersuchten Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.8 und 3.6 an. Der aus den Simulationen mit dem neuen Potenzial bestimmte Mittelwert liegt deutlich höher als die mit den Mischungsregeln erhaltenen. Die prozentuale Abweichung nimmt bei den unterschiedlichen Mischungsregeln in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8, 3.6, 3.4 und 3.5 zu. Die prozentuale Abweichung des neuen Potenzials liegt zwischen den Werten, die für die Gleichungen 3.4 und 3.5 der Mischungsregeln erhalten werden.

Parameter	Minimal pm	Maximal pm	\bar{r} pm	Δr pm	%	Empirischer Mittelwert: $\bar{r} = \frac{\sum_n r}{n}$
Gl. 3.4	688	711	700,25	8,45	1,21	Empirische Varianz: $\Delta r = \frac{\sum_n (r_n - \bar{r})^2}{n-1}$
Gl. 3.5	674	708	696,00	11,66	1,68	
Gl. 3.6	699	724	710,38	8,11	1,14	prozentuale Abweichung: %
Gl. 3.8	695	707	700,50	5,18	0,74	
P7	708	731	719,00	10,10	1,40	$\% = \frac{\Delta r}{\bar{r}} \cdot 100$

Tabelle 6.18: Zweites Maximum der g_{MeH} des Methans bei 300 K und 100 kPa.

6.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Abbildung 6.1 zeigt den typischen Verlauf der radialen Verteilungsfunktionen ($g_{\text{MeO}}(r)$ und $g_{\text{MeH}}(r)$) einer Simulation von Methan in Wasser bei 300 K und 100 kPa. In der Literatur werden eine große Zahl von vergleichbaren Simulationen beschrieben [96, 169, 210, 221, 232, 264, 266, 267, 271, 278, 350, 360, 362, 365, 369, 370, 374–376, 381, 383].

Die Position des Maximum von $g_{\text{MeO}}(r)$ liegt für die verschiedenen Potentiale und Mischungsregeln bei den eigenen Simulationen im Bereich von 352 pm bis 375 pm (siehe Tabellen 6.1, B.25, B.26 und B.27). Die Literatursimulationen ergeben Werte im Bereich von 335 pm – 408 pm (siehe Tabelle 6.19). Bei Verwendung des neuen Potentials liegen die eigenen Ergebnisse im Bereich von 381 pm bis 383 pm. Die eigenen Simulationen liegen damit deutlich innerhalb der Spanne der aus Literatursimulationen erhaltenen Werte. Die Mittelwerte der Literatursimulationen sind übereinstimmend mit den eigenen Simulationen bei TIP3P (373 pm) größer als bei SPC (342 pm). Der bei 291 K von SOPER *et al.* experimentell bestimmte Wert liegt mit 344 pm [386] niedriger als die eigenen Ergebnisse und im unteren Bereich der Literaturdaten.

Das folgende Minimum liegt bei den eigenen Simulationen im Bereich von 501 pm bis 555 pm und bei Verwendung des neuen Potentials bei 540 pm – 553 pm. Die Literatursimulationen ergeben Werte im Bereich von 487 pm bis 602 pm (siehe Tabelle 6.19). Der experimentelle Wert liegt mit 490 pm [386] im unteren Bereich der Werte aus Literatursimulationen und niedriger als die Resultate der eigenen Simulationen. Während bei den Literatursimulationen die Mittelwerte für die Position des ersten Minimum in der Reihenfolge SPC (496 pm), TIP3P (539 pm) und SPC/E (548 pm) zunehmen, nimmt der Mittelwert bei den eigenen Simulationen in der Reihenfolge TIP3P, SPC und SPC/E zu.

Das zweite Maximum ist schwach ausgeprägt und liegt bei den Literatursimulationen in einem Bereich von 623 pm bis 708 pm (siehe Tabelle 6.19). Der experimen-

telle Wert beträgt 622 pm [386]. Die eigenen Ergebnisse stimmen mit Werten von 629 pm bis 682 pm gut mit den Literatursimulationen überein. Der experimentelle Vergleichswert liegt allerdings bei kleineren Werten als die Ergebnisse aus den eigenen und den Literatursimulationen. Im Unterschied zu den Literatursimulationen, bei denen der Mittelwert für die Position des zweiten Maximum in der Reihenfolge SPC (632 pm), SPC/E (643 pm) und TIP3P (662 pm) zunimmt, lautet die entsprechende Reihenfolge bei den eigenen Simulationen SPC/E, SPC und TIP3P.

Nach dem zweiten Maximum geht der Wert der radialen Verteilungsfunktion schnell gegen den für ein völlig unstrukturiertes Medium zu erwartenden Wert ($g_{\text{MeO}} = 1$). Das legt die Vermutung nahe, dass der strukturelle Effekt des Methanmoleküls weitgehend auf die erste Solvatationshülle beschränkt ist. Es deutet sich aber die Existenz einer, wenn auch nur schwach strukturierten, zweiten Solvatationshülle an.

Die Struktur der radialen Verteilungsfunktion $g_{\text{MeH}}(r)$ ist nicht so ausgeprägt wie die von $g_{\text{MeO}}(r)$. Das erste Maximum liegt mit Werten von 351 pm bis 398 pm in der Tendenz bei etwas größeren Abständen als das erste Maximum von $g_{\text{MeO}}(r)$ (352 pm – 383 pm). Dieser Umstand ist ein Indiz dafür, dass die meisten Wasserstoffatome der Wassermoleküle sich entweder in der ersten Solvatationshülle befinden oder in Richtung der Flüssigkeit zeigen [387]. Das zweite Maximum bei 674 pm bis 731 pm deutet auf eine sehr schwach ausgeprägte zweite Solvatationshülle hin. Die Position deutet an, dass hier ebenfalls die (allerdings sehr kleine) Bevorzugung existiert, die Wasserstoffatome des Wassermoleküls von dem Methan abgewandt auszurichten.

6.2.6 Koordinationszahl

In der Tabelle 6.20 sind die Ergebnisse für die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Methanmoleküls zusammengefasst. Ihre Definition erfolgt über die radiale Verteilungsfunktion g_{MeO} . Alle Wassermoleküle, deren Sauerstoffatome sich in einem Abstand von 0 pm bis zu dem Wert für die Position des ersten Minimum zu dem Methanmolekül befinden, gehören zu der ersten Koordinationssphäre.

Die Auswertung zeigt, dass

- die Anzahl der Wassermoleküle im zeitlichen Mittel in der Reihenfolge der Wassermodelle TIP3P, SPC, SPC/E und MSPC/E zunimmt.
- die prozentuale Abweichung der Anzahl der Wassermoleküle in der Reihenfolge TIP3P, SPC/E, MSPC/E und SPC zunimmt.
- der Mittelwert und die prozentuale Abweichung bei dem Methanmodell OPLS-UA geringfügig niedriger sind als bei TraPPE.

Wasser	N	Methan	N	Quelle	T K	p MPa	ρ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Maxima		Minima			
								Erstes pm	Zweites pm	Erstes pm	Erstes pm		
SPC	-	OPLS-UA	-	[372]	298		997	335	2,13	624	1,15	493	0,75
SPC	-	OPLS-UA	-	[372]	298		997	348	2,26	640	1,14	487	0,80
SPC	499	5 Zentren	1	[271]	300			344	2,03	631	1,16	509	0,76
SPC/E	\approx 500	5 Zentren	1	[169]	298	0,1		372	1,94	643	1,07	548	0,72
TIP3P	508	OPLS-UA	10	[365]	300	0,1		386	1,77	670	1,07	555	0,79
TIP3P	522	OPLS-AA	1	[329]	298	0,1		371	1,77	654	1,08	532	0,80
TIP3P	-	5 Zentren (WEINER <i>et al.</i>)	1	[363]	300	0,1		365	1,81			525	0,75
TIP3P	-	5 Zentren (CORNELL <i>et al.</i>)	1	[363]	300	0,1		371	1,70			542	0,78
TIP4P	252	OPLS-UA	4	[264]	293		980	367	1,94	650	1,11	538	0,75
TIP4P	256	OPLS-UA	4	[377]	297		980	358	2,02	640	1,16	530	0,77
CI	124	5 Zentren (HM)	1	[380]	298		1.000	362	2,82	623	2,10	514	0,34
CI	124	5 Zentren (MO)	1	[380]	298		1.000	375	2,21	681	1,19	581	0,63
CI	124	5 Zentren (MP)	1	[380]	298		1.000	374	2,53	635	1,24	531	0,58
CI	100	5 Zentren	1	[376]	298	0,1		408	2,57	708	1,25	602	0,56
Experimentell				[386]	291			344	2,38	622	1,19	490	0,73

Tabelle 6.19: In der Literatur beschriebene Extrema der radialen Verteilungsfunktion $g_{\text{MeO}}(r)$ von Methan in Wasser.

Parameter	K_{\min}	K_{\max}	K	ΔK	%	
SPC	18,3	21,0	19,79	0,675	3,41	Empirischer Mittelwert: $\bar{K} = \frac{\sum_n K_n}{n}$
SPC/E	19,4	21,5	20,32	0,600	2,95	Empirische Varianz: $\Delta K = \frac{\sum_n (K_n - \bar{K})^2}{n-1}$
MSPC/E	19,5	21,7	20,76	0,660	3,18	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta K}{K} \cdot 100$
TIP3P	18,3	20,1	19,32	0,523	2,71	
OPLS-UA	18,3	21,2	20,00	0,719	3,59	
TraPPE	18,8	21,7	20,17	0,763	3,78	
<i>cutoff</i>	18,3	21,4	20,04	0,779	3,89	Tabelle 6.20: Anzahl der
RF	18,3	21,7	19,95	0,802	4,02	Wassermoleküle in der
Gl. 3.4	18,3	21,7	19,74	0,812	4,11	ersten Solvatationssphäre
Gl. 3.5	18,3	20,7	19,56	0,710	3,63	um ein Methanmolekül bei
Gl. 3.6	19,1	21,5	20,31	0,637	3,13	300 K und 100 kPa.
Gl. 3.8	19,3	21,7	20,36	0,709	3,48	

- der Mittelwert bei der Verwendung eines *Reaction-Fields* etwas niedriger und die prozentuale Abweichung etwas größer ist als bei der Verwendung eines *cutoff*.
- der Mittelwert bei Anwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.6 und 3.8 zunimmt.
- die prozentuale Abweichung in der Reihenfolge 3.6, 3.8, 3.5 und 3.4 ansteigt.

Werden für den besseren Vergleich mit Simulationen, bei denen das neue Methan-Wasser Potenzial eingesetzt wird, nur die mit einem *Reaction-Field* für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen durchgeführten Simulationen mit den Mischungsregeln berücksichtigt, ergeben sich die Werte der Tabelle 6.21. Der Mittelwert für die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre steigt bei der Anwendung einer Mischungsregel in der Reihenfolge der Gleichungen 3.5, 3.4, 3.6 und 3.8 an. Die Werte für die Gleichungen 3.6 und 3.8 sind dabei nahezu identisch. Der mit Simulationen des neuen Potentials erhaltene Mittelwert ist etwas größer, als die mit den Mischungsregeln erhaltenen. Die prozentuale Abweichung bei der Anwendung einer Mischungsregel nimmt in der Reihenfolge der Gleichungen 3.6, 3.8, 3.5 und 3.4 zu. Die prozentuale Abweichung des neuen Potentials liegt zwischen denen für die Gleichungen 3.8 und 3.4.

6.2.7 Diskussion der Ergebnisse

Die aus den eigenen Simulationen bestimmte Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre einer Lösung von Methan in Wasser stimmt mit einem Wert

Parameter	K_{\min}	K_{\max}	K	ΔK	%	
Gl. 3.4	19,1	21,7	19,83	0,846	4,27	Empirischer Mittelwert: $\bar{K} = \frac{\sum_n K_n}{n}$
Gl. 3.5	18,3	20,1	19,34	0,607	3,14	Empirische Varianz: $\Delta K = \frac{\sum_n (K_n - \bar{K})^2}{n-1}$
Gl. 3.6	19,9	21,5	20,31	0,587	2,89	prozentuale Abweichung: $\% = \frac{\Delta K}{K} \cdot 100$
Gl. 3.8	19,3	21,7	20,33	0,812	3,99	
P7	19,7	21,5	20,93	0,850	4,06	

Tabelle 6.21: Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationssphäre um ein Methanmolekül bei 300 K und 100 kPa.

von 18 – 22 Wassermolekülen sehr gut mit der aus Literatursimulationen bestimmten Anzahl von 18 – 23 Wassermolekülen überein. Verglichen mit dem im Experiment bestimmten Wert von 16 [386] für die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationssphäre des flüssigen Wassers ist die Anzahl der Wassermoleküle der eigenen und der Literatursimulationen zu groß. Das sich im zeitlichen Mittel 20 Wassermoleküle in der ersten Solvatationshülle befinden deutet an, dass diese Hülle wie ein unregelmäßiger pentagonaler Dodekaeder geformt sein könnte.

Der Mittelwert für die Anzahl der Wassermoleküle in der Solvatationshülle um ein Kryptonatom bei den molekulardynamischen Simulationen der Solvatationshülle um ein Kryptonatom in Wasser von von LAVIOLETTE und COPELAND beträgt 18 Wassermoleküle. Die Autoren erhalten eine breite Verteilung (18 – 24) für die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationshülle um das Kryptonatom, bei der die einem pentagonalen Dodekaeder entsprechende Anzahl von 20 Wassermolekülen nicht besonders häufig beobachtet wird. Des weiteren haben die Autoren bei Ihren Simulationen in keinem Fall die Ausbildung einer Solvatationshülle beobachtet, die in ihrer Struktur einem pentagonalen Dodekaeder entspricht.

Die in den eigenen Simulationen erhaltene, im Vergleich mit dem Experiment große Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationssphäre ähnelt der physikalischen Interpretation der Löslichkeit von unpolaren Stoffen in Wasser von FRANK und EVANS [4]. Die Autoren haben in einem 1945 erschienenen Artikel aus thermodynamischen Daten die Theorie entwickelt, dass die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen um einen gelösten unpolaren Stoff zunehmen, und sich ein quasi-feste Struktur ausbildet, die sie als *microscopic iceberg* bezeichnen. Bei dieser Struktur könnte es sich durchaus um die erste Solvatationshülle in Form eines unregelmäßig geformten pentagonalen Dodekaeder handeln.

Wird aus den nur in geringer Zahl vorhandenen Literaturdaten versucht, eine Abhängigkeit der Mittelwerte der Koordinationszahl von dem verwendeten starren

nicht-polarisierbaren Wassermmodell zu bestimmen, nimmt der Wert in der Reihenfolge TIP4P (19,6), SPC (20,0) und SPC/E (21,6) zu. Bei den eigenen Simulationen ist die Reihenfolge TIP3P (19,3), SPC (19,8), SPC/E (20,3) und MSPC/E (20,8). Beide Reihen haben gemeinsam, dass die mittlere Koordinationszahl bei den Simulationen mit SPC etwas kleiner ist als bei SPC/E. Die mit dem experimentellen Wert von 16 Wassermolekülen am besten übereinstimmenden Werte werden bei einer Verwendung der Mischungsregel 3.5, den Potenzialen OPLS-UA und TIP3P und der Verwendung eines *Reaction-Field* erhalten (siehe Abschnitt 6.2.6).

6.3 Temperaturabhängigkeit

Für das bessere Verständnis der Solvataion ist es notwendig, deren Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Um die Thermodynamik der Löslichkeit besser zu verstehen, wird die Henry-Konstante des Methans in Wasser untersucht. Weiterhin kann aus den durch Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmten Exzess chemischen Potenzialen die Exzessenthalpie und die Exzessentropie der Solvataion von Methan in Wasser abgeleitet werden.

Die Veränderungen in der Struktur des Wassers in der unmittelbaren Umgebung des Methans in Abhängigkeit von der Temperatur werden mit Hilfe der radialen Verteilungsfunktionen und der Bestimmung der Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Solvataionshülle untersucht.

6.3.1 Exzess chemisches Potenzial

Aus molekulardynamischen Simulationen kann die für eine Untersuchung der Solvataion wichtige Henry-Konstante aus der Dichte des reinen Wassers und dem Exzess chemischen Potenzial von Methan in Wasser mit der Gleichung 3.101 berechnet werden. Die Untersuchung des Einflusses von Dichte und Exzess chemischen Potenzial auf die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten (siehe Abschnitt 5.5.3) zeigt, dass die Temperatur bei der das Maximum der Henry-Konstanten beobachtet wird, durch den Temperaturverlauf des Exzess chemischen Potenzials bestimmt wird. Es ist daher notwendig, die Temperaturabhängigkeit des Exzess chemischen Potenzials von Methan in Wasser zu untersuchen.

6.3.1.1 Ergebnisse

6.3.1.1.1 SPC In der Abbildung 6.2 sind die bei 250 K bis 450 K aus Simulationen mit SPC berechneten Exzess chemischen Potenziale dargestellt.

Ausgehend von 250 K nimmt das Exzess chemische Potenzial von Methan ins

Wasser	N	Methan	N	MC/MD	Ensemble	T K	p MPa	ρ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Quelle	N
SPC	215		1	MD	NVT	300		1.000	[360]	21
SPC	256		1	MD	NEV	300		996	[366]	19
SPC/E	500		1	MD	NpT	298	0,1		[169]	21,6
TIP4P	127	OPLS-UA	1	MC	NpT	297			[362]	18,42
TIP4P	216	OPLS-UA	1	MC	NpT	298	0,1		[367]	20,3
TIP4P	252	OPLS-UA	4	MD	NVT	283		980	[264]	20
PSPC	215		1	MD	NVT	300		1.000	[360]	20
POL3	500		1	MD	NpT	298	0,1		[169]	20,2
CI	100		1	MC	NpT	298	0,1		[376]	23
Experiment									[386]	16

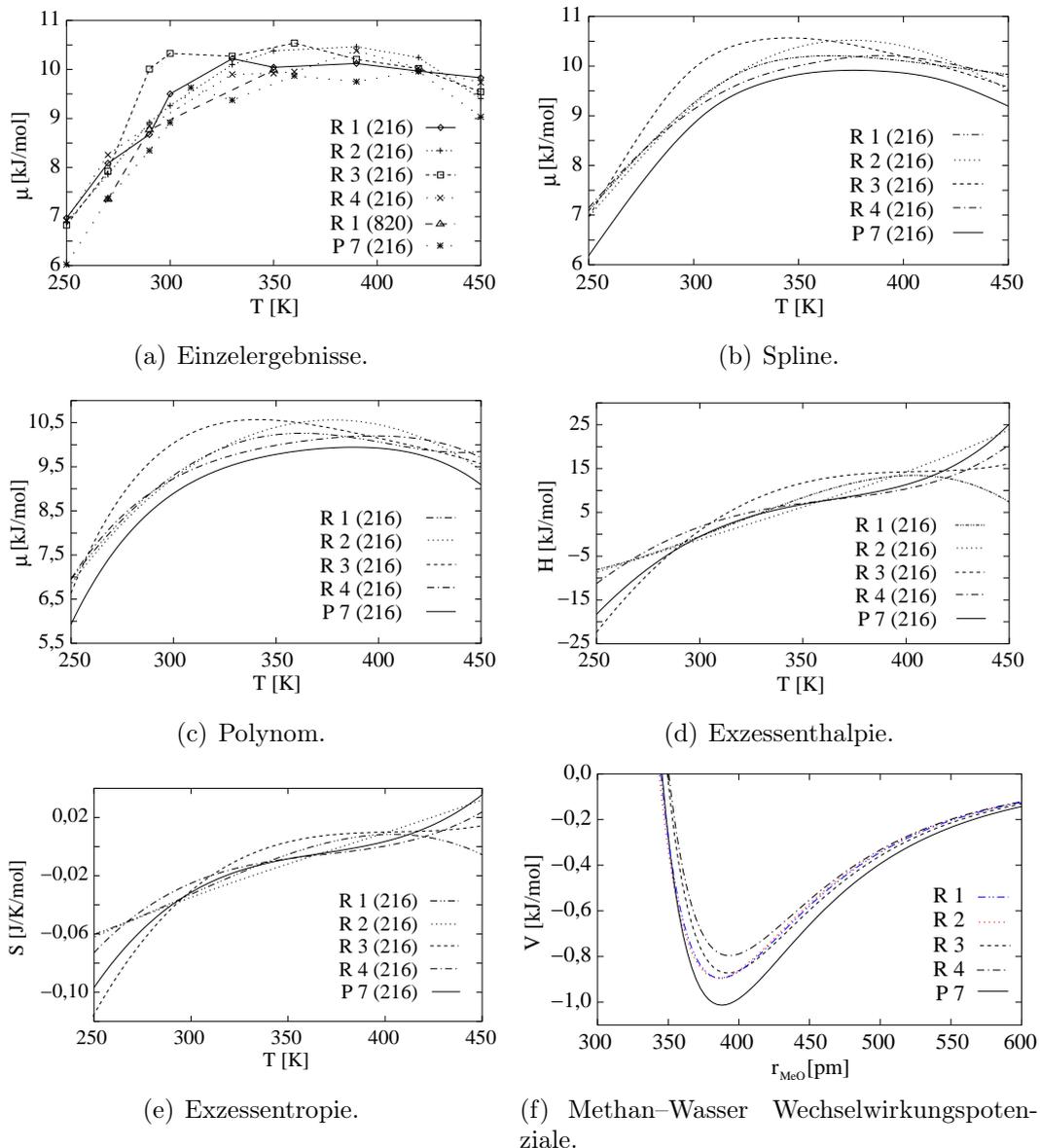
Tabelle 6.22: In der Literatur beschriebene Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatations-
sphäre eines Methanmoleküls.

Wasser zunächst bei allen Simulationsreihen zu. Es durchläuft bei den bis 450 K weitergeführten Simulationsreihen ein Maximum im Bereich von 340 K bis 400 K. Bei dem Vergleich des Einflusses der verschiedenen Kombinationsregeln zeigt sich, dass die Werte für das Exzess chemische Potenzial im Temperaturbereich von 273 K bis 373 K in der Reihenfolge 3.8, 3.4, 3.5 und 3.6 zunehmen. Die mit P7 erhaltenen Werte sind stets niedriger. Die Abweichung der Ergebnisse bei der Simulationsreihe R3 von den übrigen Simulationsergebnissen im Bereich von 300 K ist ein rein statistischer Effekt.

Wird ein Spline für den jeweiligen Kurvenverlauf eingezeichnet, zeigt sich, dass sich die Lage des Maximums bei der Verwendung unterschiedlicher Kombinationsregeln für die nicht-bindenden Wechselwirkungen in der Reihenfolge der Gleichungen 3.6, 3.4, 3.5 und 3.8 in Richtung größerer Temperaturen verschiebt. Werden nur die Messwerte betrachtet (linkes Diagramm) zeigt sich, dass die Maxima alle bei annähernd gleicher Temperatur liegen dürften. Die mit P7 erhaltenen Werte liegen, bis auf die beiden Ausreißer bei 290 K und 300 K, deutlich niedriger als die bei Verwendung einer Mischungsregel erhaltenen Simulationsergebnisse.

Bei der Exzessenthalpie in Diagramm 6.2 fällt auf, dass der Kurvenverlauf bei Verwendung der Kombinationsregel 3.4 von den übrigen abweicht. Weil die Werte für die Exzessenthalpie zwischen 400 K und 450 K nahezu identisch sind, besitzt das entsprechende Polynom einen Wendepunkt. Dieser ist aber nur ein durch die Auswertung bedingtes Artefakt. Die Temperatur, bei der die Polynome ihren Nullpunkt haben, ist deutlich von der gewählten Kombinationsregel abhängig. Die Position verschiebt sich in der Reihenfolge der Gleichungen 3.8 (291 K), 3.6 (297 K), 3.4 (303 K) und 3.5 (308 K) um insgesamt 17 K in Richtung höherer Temperaturen. In der gleichen Reihenfolge nehmen die Werte für $\sigma_{Me,O}$ der mit den Mischungsregeln berechneten Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale ab. Die Temperatur des Nullpunktes der Exzessenthalpie liegt bei der Verwendung des Potentials P7 (302 K) zwischen den mit der Mischungsregel 3.6 oder 3.4 erhaltenen Werten. $\sigma_{Me,O}$ ist bei P7 aber deutlich größer, als bei den aus den Mischungsregeln berechneten Methan-Wasser Potenzialen. Würde die Temperatur des Nullpunktes streng von dem Wert für $\sigma_{Me,O}$ abhängig sein, müsste der Wert für die Temperatur kleiner sein.

Die Kurve von 3.5 zeigt eine weitgehend lineare Temperaturabhängigkeit, während bei den übrigen Kurven die Steigung bei zunehmender Temperatur zunächst ab und bei höheren Temperaturen zunimmt. Auch in diesem Fall ist der Grund für den abweichenden Kurvenverlauf ein durch die Auswertung bedingtes Artefakt. Die beiden deutlich nach oben abweichenden Werte bei 300 K und 270 K verändern die Form des angepassten Polynoms wesentlich.



Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale

R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4,

R2: Mischungsregel nach Gleichung 3.5,

R3: Mischungsregel nach Gleichung 3.6,

R4: Mischungsregel nach Gleichung 3.8 und

P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit des mit SPC bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser.

Der Kurvenverlauf für die Exzessentropie entspricht dem bereits für die Exzessenthalpie beschriebenen. Der Nullpunkt liegt je nach Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzial bei Temperaturen von 341 K – 399 K. Werden nur die Mischungsregeln betrachtet, steigt die Temperatur des Nullpunktes der Exzessentropie in der Reihenfolge der Gleichungen 3.6 (341 K), 3.4 (363 K), 3.5 (378 K) und 3.8 (399 K) an. Der mit dem Potenzial P7 erhaltene Nullpunkt liegt mit einer Temperatur von 389 K zwischen den mit den Gleichungen 3.5 oder 3.8 erhaltenen Temperaturen für den Nullpunkt der Exzessentropie. Zwischen den Nullpunkten der Exzessentropie und den Parametern der Methan–Wasser Potenziale ist kein eindeutiger Zusammenhang zu erkennen.

Werden die Potenzialformen aus den verschiedenen Mischungsregeln und dem eigenen Potenzial für die Lennard–Jones Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und des Methanmoleküls verglichen, (siehe Abbildung 6.2) zeigt sich, dass die Lage des Minimums sich in Richtung zunehmender Abstände in der Reihenfolge Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, P7, Gleichung 3.6 und Gleichung 3.8 verschiebt. Der Wert des Minimums wird dabei in der Reihenfolge Gleichung 3.8, Gleichung 3.6, (Gleichung 3.4, Gleichung 3.5), P7 immer negativer. Die Potenzialformen für die Gleichungen 3.4 und 3.5 unterscheiden sich nur sehr geringfügig (siehe Tabelle 6.26).

6.3.1.1.2 SPC/E Ausgehend von tiefen Temperaturen nimmt der Wert für das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser bei allen Simulationsreihen bis zu einer Temperatur von 380 K beständig zu (siehe Diagramm 6.3), durchläuft ein Maximum und nimmt wieder leicht ab. Die Darstellung des Exzess chemischen Potenzials als Spline lässt einen größeren Unterschied zwischen den einzelnen Simulationsreihen vermuten, als es die einzelnen Simulationsergebnisse zeigen. Die Temperatur des Maximums für das Exzess chemische Potenzial steigt bei der Interpolation in Form eines Splines in der Reihenfolge TraPPE (393 K), OPLS–UA (395 K), P7 mit 820 Wassermolekülen (404 K) und P7 mit 216 Wassermolekülen (408 K) um insgesamt 15 K.

Eine Betrachtung der Einzelergebnisse zeigt, dass die Werte oberhalb von 370 K bei allen Simulationsreihen innerhalb der statistisch zu erwartenden Abweichungen identisch sind. Unterhalb dieser Temperatur sind allerdings die mit dem Methan–Wasser Potenzial P7 erhaltenen Ergebnisse niedriger als bei einer Anwendung der Mischungsregel nach Gleichung 3.4. Wird die Anzahl der Wassermoleküle bei den Simulationen mit dem Potenzial P7 von 216 auf 820 Wassermoleküle erhöht, werden bei 270 K bis 360 K kleinere Werte für μ erhalten. Bedingt durch den hohen

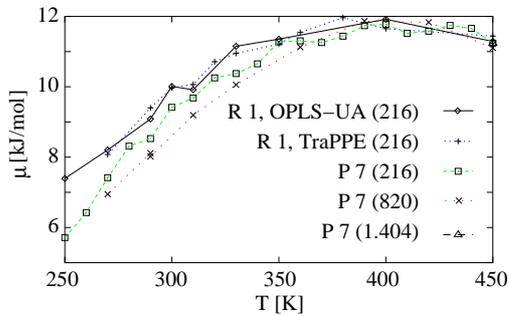
Wert für μ bei 250 K der Simulationsreihe mit OPLS–UA und fehlender Ergebnisse im unteren Temperaturbereich der Simulationsreihe P7 (820) unterscheiden sich die Steigungen der Polynome im unteren Temperaturbereich von den beiden anderen deutlich. Wird der bei 250 K ermittelte Wert nicht berücksichtigt, sind die Ergebnisse für die mit der Mischungsregel nach Gleichung 3.4 verwendeten Methanmodelle OPLS–UA und TraPPE über den gesamten Temperaturbereich unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers identisch.

In der Abbildung 6.3 sind die aus dem Exzess chemischen Potenzial abgeleiteten Werte für die Exzessenthalpie und die Exzessentropie dargestellt. Die Zahlenwerte der dargestellten Polynome befinden sich in der Tabelle 6.23. Wie bei dem Polynom von μ entspricht die Temperaturabhängigkeit der Exzessenthalpie und Exzessentropie bei den Simulationen mit dem OPLS–UA Methanpotenzial oder mit dem P7 Potenzial (820 Wassermoleküle) nicht der erwarteten Temperaturabhängigkeit. Der Verlauf der Exzessentropie und der Exzessenthalpie bei den Simulationen mit dem Potenzial P7 und dem TraPPE Methanpotenzial sind sehr ähnlich. Sie zeigen, dass die Exzessenthalpie und die Exzessentropie bei 250 K zunächst negativ sind und bei einem Anstieg der Temperatur kontinuierlich positiver werden.

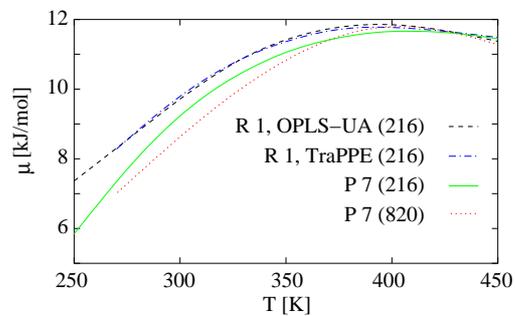
Der Nullpunkt der Exzessenthalpie verschiebt sich bei den Simulationsreihen in der Reihenfolge TraPPE (319 K), P7 mit 216 Wassermolekülen (330 K), OPLS–UA (332 K) und P7 mit 820 Wassermolekülen (358 K) in Richtung höherer Temperaturen. Bei der Exzessentropie steigt die Temperatur des Nullpunktes dagegen in der Reihenfolge OPLS–UA (387 K), TraPPE (401 K), P7 mit 820 Wassermolekülen (407 K) und P7 mit 216 Wassermolekülen (411 K) an.

Die Lennard–Jones Potenziale zwischen den Sauerstoffatomen sind bei SPC und SPC/E identisch. Die Wechselwirkungsparameter der Methanmodelle OPLS–UA und TraPPE ähneln sich so sehr, dass in der Abbildung 6.3 kein Unterschied zwischen den beiden mit der Mischungsregel 3.4 berechneten Lennard–Jones Potenzialen zu erkennen ist (siehe Tabelle 6.26). Das P7 Potenzial ist im Vergleich zu den beiden mit der Mischungsregel nach Gleichung 3.4 berechneten Potenzialen deutlich negativer, und das Minimum ist in Richtung größerer Abstände verschoben.

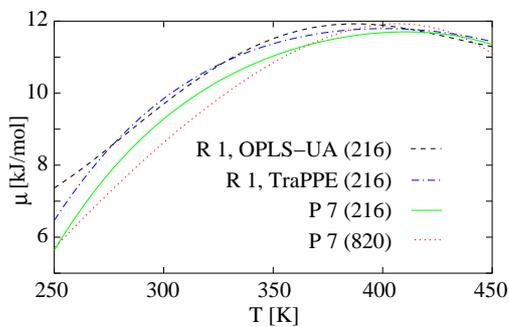
6.3.1.1.3 MSPC/E Die Temperaturen und Werte des Maximums von μ sind bei beiden Simulationsreihen nahezu identisch (siehe Diagramm 6.4). Bei Temperaturen unterhalb des Maximums sind die Werte aus Simulationen mit dem P7 Potenzial etwas kleiner. Bedingt durch die unterschiedlichen Steigungen beider Kurven ist das Maximum nach der Interpolation der Einzelergebnisse in Form eines Splines bei dem P7 Potenzial (395 K) im Vergleich mit der zweiten Simulationsreihe (389 K) in



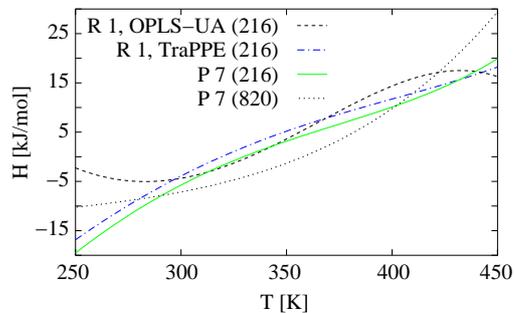
(a) Einzelergebnisse.



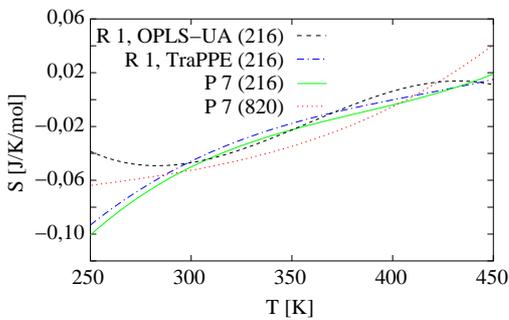
(b) Spline.



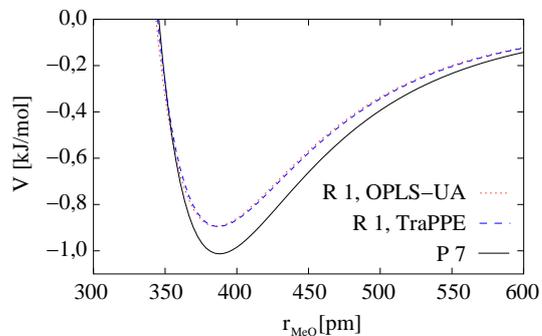
(c) Polynom.



(d) Exzessenthalpie.



(e) Exzessentropie.



(f) Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale.

Verschiedene Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale

R 1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4,

P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit des mit SPC/E bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser.

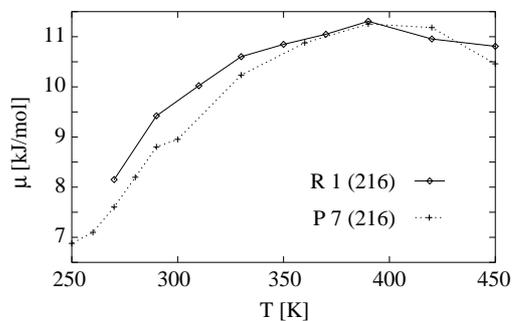
Richtung höherer Temperatur verschoben.

Die Aufspaltung des Exzess chemischen Potentials in die Beiträge Exzessenthalpie und Exzessentropie ist in der Abbildung 6.4 dargestellt. Die Zahlenwerte der Polynome befinden sich in der Tabelle 6.23. Die beiden Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Exzessenthalpie zeigen beide im Temperaturbereich von 260 K bis 450 K eine kontinuierliche Änderung in Richtung positiver Werte. Sie unterscheiden sich allerdings deutlich in ihren Steigungen. Während bei Verwendung der Mischungsregel (Gleichung 3.4) die Steigung bei steigender Temperatur bis ca 350 K immer weiter zunimmt und dann unverändert bleibt, nimmt die Steigung bei Verwendung des P7 Potentials zunächst ab, durchläuft aber einen Wendepunkt. Die Nullpunkte liegen bei 308 K (P7) und 333 K (Mischungsregel).

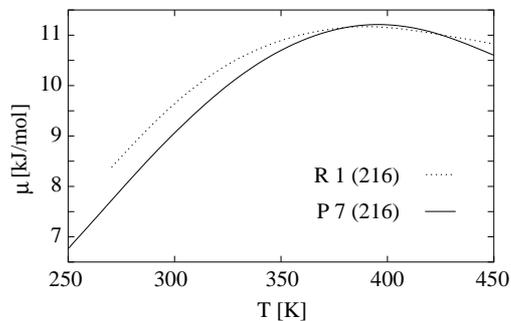
Die Kurvenverläufe für die Exzessentropie entsprechen denen für die Exzessenthalpie. Die Nullpunkte liegen allerdings bei 356 K für das Methan–Wasser Potential P7 und bei 388 K wenn die Mischungsregel 3.4 für die Berechnung der Methan–Wasser Wechselwirkung verwendet wird.

Die Position des Minimums der Lennard–Jones Potentiale zwischen dem Sauerstoffatom von MSPC/E und dem UA–Methanmolekül (siehe Abbildung 6.4) befindet sich bei Verwendung der Mischungsregel nach Gleichung 3.4 bei etwas niedrigeren Abständen und ist nicht so negativ wie bei dem P7 Potential.

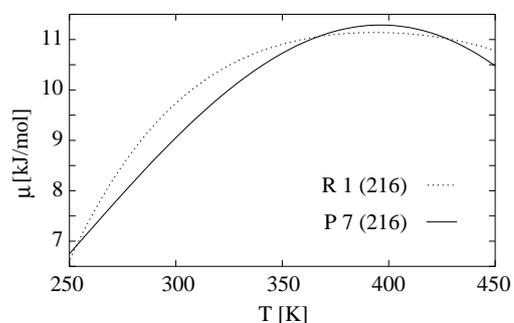
6.3.1.1.4 TIP3P Die Kurvenverläufe sind bei allen aufgetragenen Simulationsreihen weitgehend identisch. Ausgehend von 200 K nimmt das Exzess chemische Potential bei steigender Temperatur zu und durchläuft, bis auf die Simulationsreihe bei der ein einfacher *cutoff* verwendet wird, ein Maximum im Bereich von 330 K bis 400 K (siehe Diagramm 6.5). Die Simulationsreihen bei denen nur das verwendete Methanpotential und damit die Methan–Wasser–Wechselwirkung geringfügig unterschiedlich ist, zeigen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich keinen statistisch relevanten Unterschied. Die mit einem *cutoff* durchgeführten Simulationen liegen über den gesamten Temperaturbereich bei deutlich höheren Werten, und die mit dem eigenen Potential durchgeführten Simulationen bei etwas kleineren. Es deutet sich an, dass durch die Wahl eines anderen Verfahrens für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen die Kurven nicht nur in Richtung höherer oder niedrigerer Werte verschoben werden, sondern dass sich die Position des Maximums ebenfalls verändert. Werden die Exzess chemischen Potentiale bei den verschiedenen Temperaturen in Form eines Splines aufgetragen, verschiebt sich das Maximum bei Simulationen mit verschiedenen Wechselwirkungspotentialen zwischen den Wasser– und Methanmolekülen von 354 K (OPLS–UA), über 362 K (P7) bis 368 K (TraPPE).



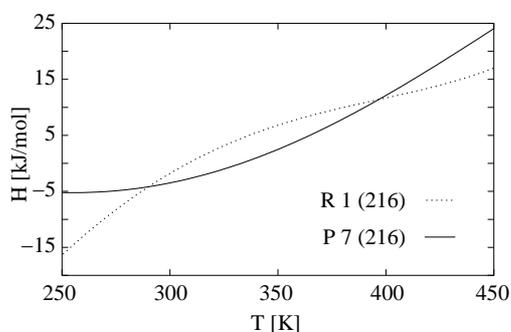
(a) Einzelergebnisse.



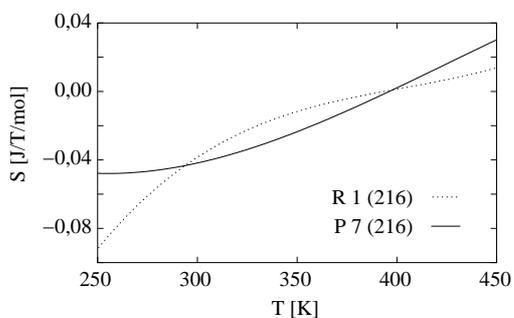
(b) Spline.



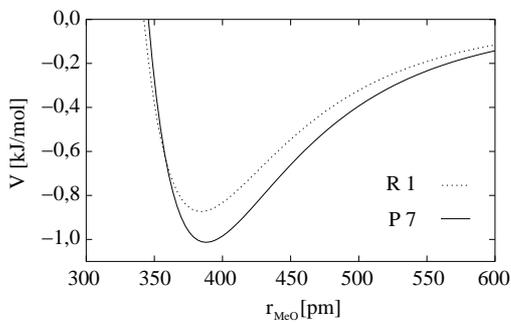
(c) Polynom.



(d) Exzessenthalpie.



(e) Exzessentropie.



(f) Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale.

Verschiedene Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale

R 1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4,

P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit des mit MSPC/E bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser.

Bei der Verwendung eines *cutoff* Radius anstelle des bei den anderen Simulationsreihen eingesetzten *Reaction-Field* liegt das Maximum bei 407 K.

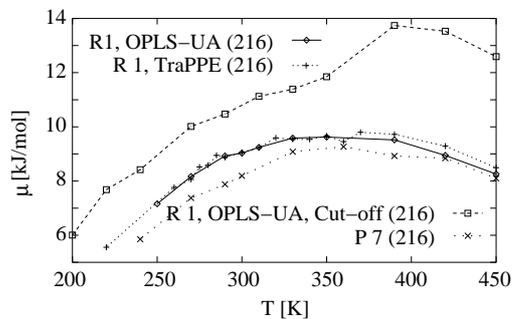
Eine Aufspaltung des Exzess chemischen Potentials (6.23) in Beiträge für Exzessenthalpie und Exzessentropie wird in der Abbildung 6.5 und die Werte der Polynome in der Tabelle 6.23 dargestellt. Die Polynome der Exzessenthalpie zeigen, bis auf das mit einem einfachen *cutoff* erhaltene, einen ähnlichen Verlauf. Das abweichende Verhalten wird durch die im Vergleich mit den übrigen Werten dieser Simulationsreihe etwas zu großen Werte für μ bei 390 K und 420 K, sowie die im Vergleich zu den anderen Simulationsreihen auftretende Verschiebung des Maximum in Richtung höherer Temperaturen verursacht. Die Nullpunkte der Kurven für die Temperaturabhängigkeit der Exzessenthalpie liegen in Richtung zunehmender Temperaturen in der Reihenfolge der Simulationsreihen OPLS-UA mit einfachem *cutoff* (267 K), TraPPE (272 K), OPLS-UA (280 K) und P7 (294 K).

Die Kurvenverläufe für die Exzessentropie sind mit denen für die Exzessenthalpie beobachteten identisch. Die einzige Ausnahme ist die mit einem einfachen *cutoff* durchgeführte Simulationsreihe. Die Temperatur, bei denen der Wert der Exzessentropie Null beträgt, nimmt in der Reihenfolge OPLS-UA (327 K), TraPPE (330 K), P7 (342 K) und 448 K bei der Verwendung eines einfachen *cutoff* zu.

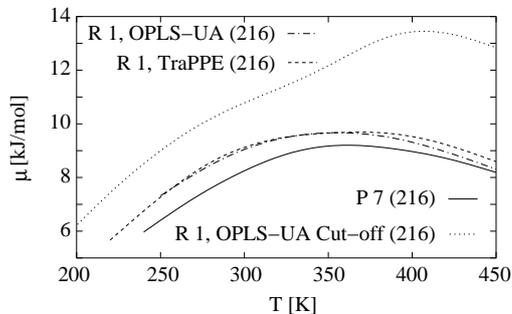
In der Abbildung 6.5 sind die verschiedenen Lennard-Jones Potentiale für die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom von TIP3P und dem UA-Methan graphisch aufgetragen. Die Position des Potenzialminimums und dessen Tiefe werden in der Tabelle 6.27 angegeben. Die Position des Minimums ist bei dem OPLS-UA und dem TraPPE Modell identisch, nur die Tiefe ist bei OPLS-UA etwas größer. Bei dem P7 Potenzial ist die Position des Minimums im Vergleich zu den beiden anderen Potentzialen deutlich in Richtung größerer Abstände verschoben und negativer.

6.3.1.2 Diskussion der Ergebnisse

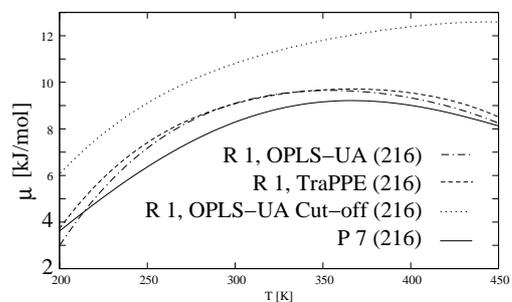
6.3.1.2.1 SPC Ausgehend von tiefen Temperaturen stimmen die von PASCHEK [39] aus Simulationen erhaltenen Werte für das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser mit den eigenen Ergebnissen sehr gut überein (siehe Abbildung 6.6). Während das Exzess chemische Potenzial bei PASCHEK bis zu einer Temperatur von 370 K kontinuierlich zunimmt, durchläuft es bei den eigenen Simulationen ein Maximum. Besonders interessant ist der Unterschied der Ergebnisse von PASCHEK mit der eigenen Simulationsreihe, bei der die Mischungsregel nach Gleichung 3.4 für die Berechnung der Methan-Wasser Wechselwirkung verwendet wird. Die verwendete Software ist bei diesen Simulationen identisch. Die drei wesentlichen Unterschiede sind: verschiedene Algorithmen zur Berechnung der elektrostatischen



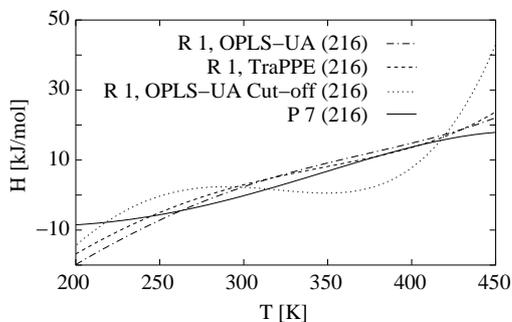
(a) Einzelergebnisse.



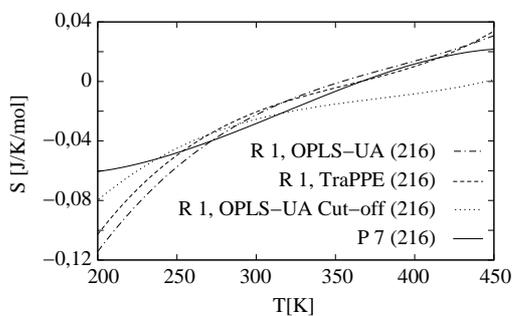
(b) Spline.



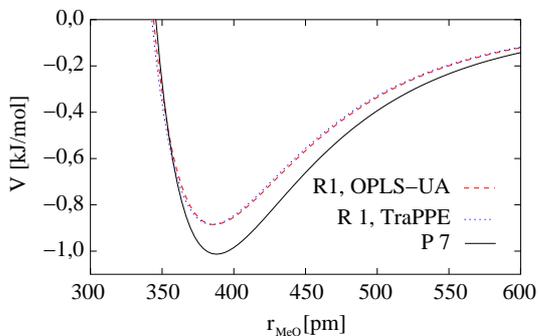
(c) Polynom.



(d) Exzessenthalpie.



(e) Exzessentropie.



(f) Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale.

Verschiedene Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale

R 1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und

P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.5: Aus den eigenen Simulationen erhaltene Temperaturabhängigkeit des mit TIP3P bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser.

Wasser	N ⁽¹⁾	Methan	$K_r^{(2)}$	Coul. ⁽³⁾	a	b	c	d	e
SPC	216	OPLS-UA	3.4	RF	9,936	-0,28515	0,0021845	-5,51544e-06	4,59618e-09
SPC	216	OPLS-UA	3.5	RF	-38,887	0,36308	-0,0010168	1,41981e-06	-9,39974e-10
SPC	216	OPLS-UA	3.6	RF	-207,871	2,17082	-0,0080434	1,32045e-05	-8,14272e-09
SPC	216	OPLS-UA	3.8	RF	-141,019	1,57171	-0,0062368	1,11683e-05	-7,59150e-09
SPC	216	OPLS-UA	P7	RF	-196,316	2,15372	-0,0085608	1,53338e-05	-1,04251e-08
SPC/E	216	OPLS-UA	P7	RF	-117,173	1,17742	-0,0042130	7,01704e-06	-4,57510e-09
SPC/E	820	OPLS-UA	P7	RF	-21,317	0,19865	-0,0006527	1,58188e-06	-1,68160e-09
SPC/E	216	TraPPE	3.4	RF	-94,245	0,91668	-0,0030497	4,68682e-06	-2,83748e-09
SPC/E	216	OPLS-UA	3.4	RF	119,664	-1,48654	0,0069384	-1,35170e-05	9,44444e-09
MSPC/E	216	OPLS-UA	3.5	RF	-119,457	1,21904	-0,0043414	7,02066e-06	-4,36405e-09
MSPC/E	216	OPLS-UA	P7	RF	20,161	-0,27781	0,0014897	-2,78124e-06	1,63650e-09
TIP3P	216	TraPPE	3.4	RF	-69,085	0,77862	-0,0029878	5,31737e-06	-3,71425e-09
TIP3P	216	OPLS-UA	3.4	RF	-68,214	0,71983	-0,0025356	4,11355e-06	-2,65452e-09
TIP3P	216	OPLS-UA	3.4	<i>cutoff</i>	-42,248	0,49202	-0,0017757	3,01583e-06	-1,99490e-09
TIP3P	216	OPLS-UA	P7	RF	-2,174	-0,06281	0,0008280	-2,19002e-06	1,71832e-09

Tabelle 6.23: An die eigenen Simulationsergebnisse angepasstes Polynom ($\mu_{ex} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$) für die Temperaturabhängigkeit des Exzess chemischen Potentials. (1) der Wassermoleküle, (2) Angewandte Kombinationsregel oder das neue Potenzial P7 und (3) Verfahren zur Behandlung der Wechselwirkungen jenseits des *cutoff*.

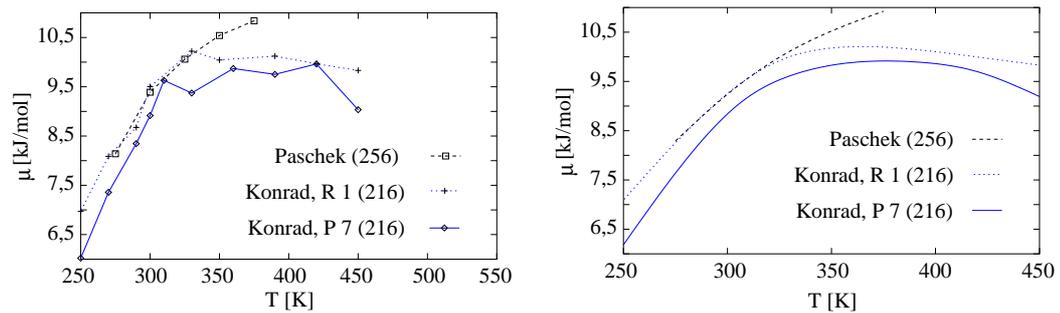
Wechselwirkungen langer Reichweite und des Exzess chemischen Potentials sowie unterschiedliche Systemgrößen. Das System bei PASCHEK ist mit 256 Wassermolekülen etwas größer als das eigene (216 Wassermoleküle). Wird der reine Einfluss der Systemgröße auf das chemische Potential betrachtet (siehe Abbildung 5.7) zeigt sich, dass der Unterschied für das Exzess chemische Potential bei einer Simulationsreihe mit 216 und einer mit 820 Wassermolekülen wesentlich geringer ist als der Unterschied zwischen den eigenen Ergebnissen und denen von PASCHEK.

PASCHEK verwendet mit PME das in der Literatur bei weitem am häufigsten eingesetzte Verfahren, um die elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite zu berücksichtigen. Der zweite wesentliche Unterschied bei den eigenen Simulationen im Vergleich mit denen von PASCHEK ist der Algorithmus zur Bestimmung von μ . Während bei den eigenen Simulationen der in GROMACS implementierte TI-Algorithmus verwendet wird, hat PASCHEK einen eigenen auf dem Widom Formalismus beruhenden Algorithmus verwendet, um die Energien zu berechnen. Mit den zur Verfügung stehenden Informationen ist es nicht möglich, zu erkennen wie sich diese beiden Unterschiede jeweils auf die Simulationsergebnisse auswirken.

Die Position des Minimums der Lennard-Jones Wechselwirkungspotenziale ist bei P7 im Vergleich zu dem von PASCHEK eingesetzten Potential in Richtung größerer Abstände verschoben und die Potentialmulde ist deutlich tiefer.

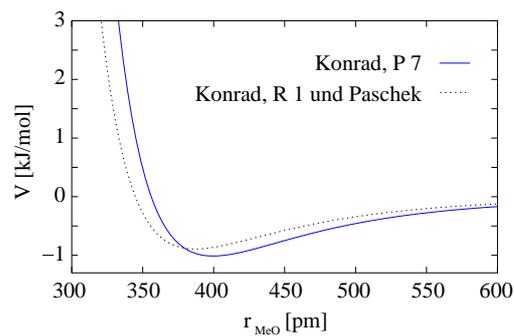
6.3.1.2.2 SPC/E Für SPC/E existiert eine große Zahl vergleichbarer Literatursimulationen [39, 351, 361] (siehe Abbildung 6.7), deren Kurvenverlauf recht ähnlich ist. Das Datenmaterial von PASCHEK erstreckt sich über einen zu kleinen Temperaturbereich, um verlässliche Aussagen über die Existenz und Position eines Maximums des Exzess chemischen Potentials machen zu können. Wird angenommen, dass es sich bei dem Wert für 400 K bei GOMES *et al.* [361] um einen statistischen Ausreißer handelt, liegt das Maximum des Exzess chemischen Potentials immer im Bereich von 400 K. Die drei von PASCHEK durchgeführten Simulationsreihen mit SPC/E unterscheiden sich nur in der Anzahl der Wassermoleküle von einander [39]. Dabei zeigt sich in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen, dass der Wert des Exzess chemischen Potentials kleiner wird, wenn die Anzahl der Wassermoleküle erhöht wird. Im Unterschied zu den Simulationen von PASCHEK wird bei den eigenen Simulationen aber nicht nur die Anzahl der Wassermoleküle erhöht, sondern gleichzeitig auch der *cutoff* Radius von 0,9 nm auf 1,2 nm vergrößert.

Die eigenen Simulationen (216 Wassermoleküle) mit der Mischungsregel (3.4) zeigen bis zu einer Temperatur von 350 K eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von PASCHEK. Ist die Temperatur größer, liegen die eigenen Ergebnisse zu-



(a) Einzelergebnisse.

(b) Spline.



(c) Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale.

Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale
 R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.
 In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit des mit SPC bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser im Vergleich mit Literaturdaten [39].

nehmend bei geringeren Werten als die Literaturdaten. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Simulationsreihen ist einmal die Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkung und das Verfahren zur Bestimmung von μ . PASCHEK verwendet einen Widom Algorithmus, während bei den eigenen Simulationen immer die TI verwendet wird. Bei Widom wird das Methan in freie Plätze zwischen den Wassermolekülen eingesetzt und die daraus resultierende Änderung der potenziellen Energie des Systems berechnet. Wird die Temperatur des Systems größer, nimmt die Dichte des Wassers ab. Es sollten dann mehr für die Insertation eines Methanmoleküls geeignete Plätze gefunden werden. Daher ist zu erwarten, dass die Unterschiede der mit Widom oder der TI berechneten Werte für das Exzess chemischen Potenzial eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Außerdem ist das Methanmolekül bereits so groß, dass PASCHEK es für notwendig erachtet, explizit zu beweisen, dass dieses Verfahren für das Methanmolekül noch erlaubt ist [39].

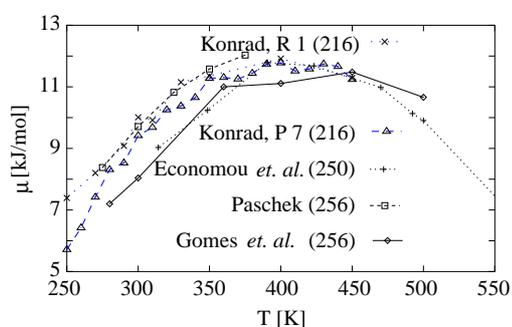
Die eigenen mit 216 Wassermolekülen erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit denen von PASCHEK [39] überein. Bei den eigenen mit 820 Wassermolekülen erhaltenen Ergebnissen ist die Übereinstimmung mit den übrigen Literaturwerten [351, 361] sehr gut.

Die Abbildung 6.7 zeigt sehr deutlich, dass die Wechselwirkungsparameter der in der Literatur eingesetzten Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale [39, 351, 361] sehr ähnlich sind. Im Unterschied dazu liegt das Potenzialminimum bei dem neuen P7 Potenzial bei größeren Abständen und ist zusätzlich negativer.

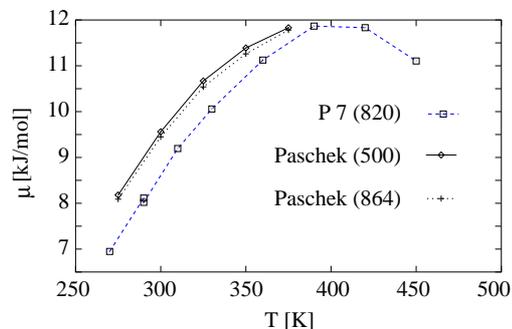
6.3.1.2.3 MSPC/E Die in der Literatur veröffentlichten Werte für das Exzess chemische Potenzial des Methans bei unterschiedlichen Temperaturen stimmen außergewöhnlich gut mit den eigenen Resultaten überein (siehe Abbildung 6.8). Sie zeigen übereinstimmend eine Zunahme des Exzess chemischen Potentials wenn die Temperaturen bis auf 370 K erhöht werden. Nach dem Durchlaufen eines Maximums im Bereich von 370 K bis 400 K nehmen die Exzess chemischen Potenziale des Methans in Wasser bei steigenden Temperaturen wieder ab.

Werden die Lennard–Jones Potenziale verglichen (siehe Abbildung 6.8) zeigt sich, dass auch hier das Minimum bei dem P7 Potenzial im Vergleich mit den aus Mischungsregeln berechneten Methan–Wasser Potenzialen negativer ist und bei größeren Abständen liegt.

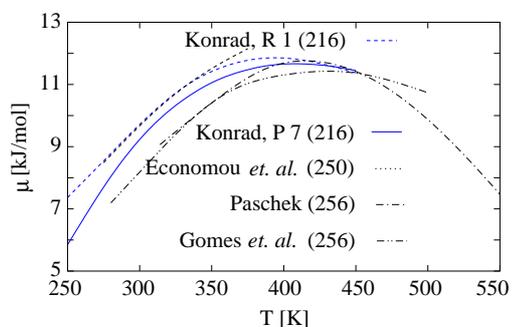
6.3.1.2.4 TIP3P In der Abbildung 6.9 sind zwei der eigenen Simulationsreihen für die Temperaturabhängigkeit von μ im Vergleich mit den von PASCHEK publizierten Werten dargestellt. Der im Vergleich mit den eigenen Simulationen kleinere



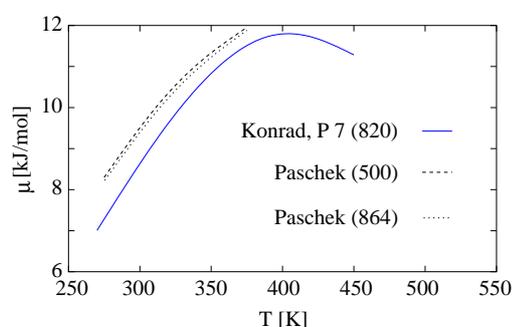
(a) Einzelergebnisse



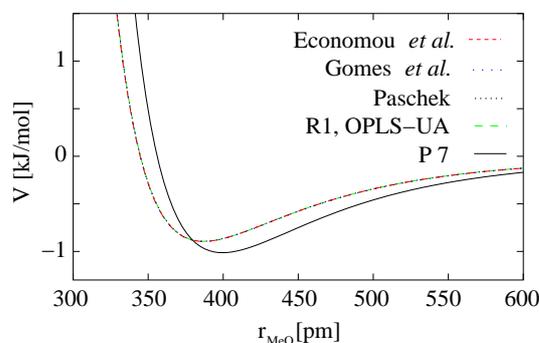
(b) Einzelergebnisse



(c) Spline



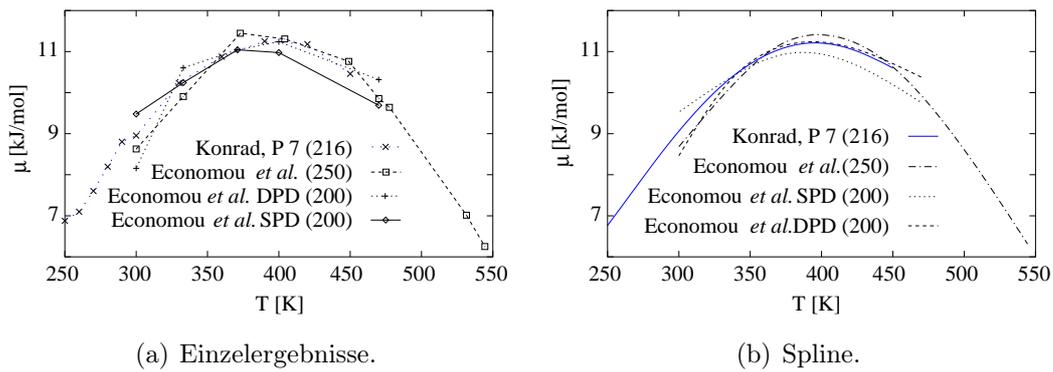
(d) Spline



(e) Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale

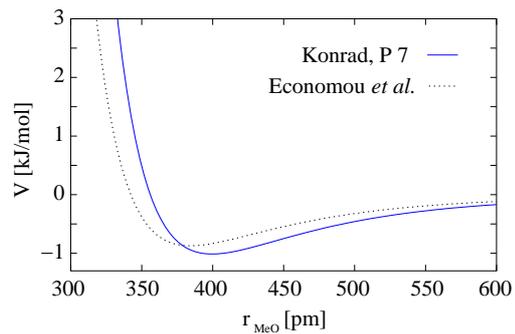
Verschiedene Methan-Wasser Wechselwirkungspotenziale
 R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.
 In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit des mit dem SPC/E Wassermolekülmodell bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan im Vergleich mit Literaturdaten [39, 351, 361].



(a) Einzelergebnisse.

(b) Spline.

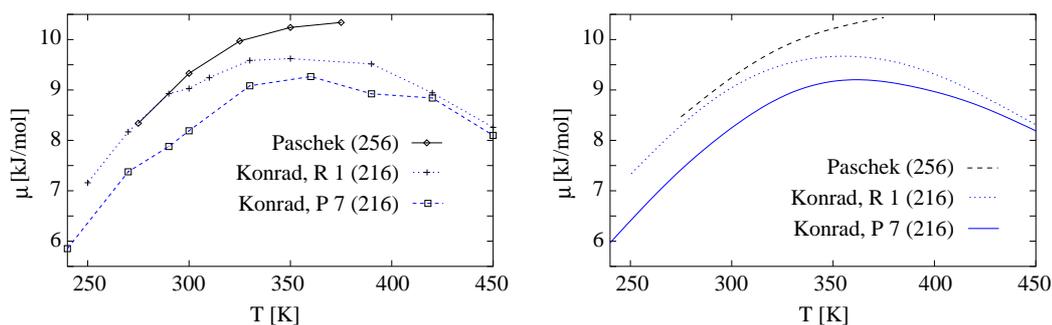


(c) Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale.

Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale P7: siehe Tabelle 5.2.

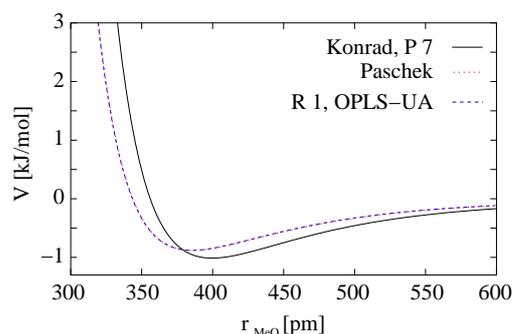
In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.8: Temperaturabhängigkeit des mit MSPC/E Wassermmodell bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser im Vergleich mit Literaturdaten [105, 351].



(a) Einzelergebnisse.

(b) Spline.



(c) Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale.

Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale

R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit des mit TIP3P bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser im Vergleich mit Literaturdaten [39].

Temperaturbereich bei PASCHEK erlaubt es nicht, aus den Literatursimulationen eindeutig zu erkennen, ob und bei welcher Temperatur μ ein Maximum zeigt. Bei der Simulationsreihe R 1 wird die gleiche Mischungsregel (Gleichung 3.4) verwendet wie von PASCHEK. Der einzige wesentliche Unterschied dieser beiden Simulationsreihen besteht in der Verwendung unterschiedlicher Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite und dem Algorithmus zur Bestimmung von μ . Während die Simulationsergebnisse bei 270 K und 300 K noch sehr gut übereinstimmen, wird der Unterschied zwischen beiden Simulationsreihen wie bei den Simulationen mit SPC und SPC/E mit zunehmender Temperatur immer größer.

In der Abbildung 6.9 sind die verschiedenen Methan–Wasser Potenziale graphisch dargestellt. Das bei PASCHEK und bei R 1 verwendete Potenzial ist identisch. Das Minimum von P7 ist im Vergleich dazu negativer und in Richtung größerer Abstände

verschoben. Die beiden eigenen Simulationsreihen deuten an, dass eine Veränderung des Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzials die Position des Maximum von μ nicht signifikant beeinflusst. Die Kurven für μ verschieben sich als ganzes in Richtung größerer oder kleinerer Werte.

6.3.2 Henry–Konstante

Aus den simulierten Exzess chemischen Potenzialen des Methans ins Wasser kann bei bekannter Dichte des reinen Wassers bei gleichem Druck und Temperatur mit der Gleichung 3.101 die Henry–Konstante berechnet werden. Die Dichten werden aus MD Simulationen erhalten und entsprechen den im Kapitel 4 diskutierten Werten. Da die Dichte des reinen Wassers einen Einfluss auf die berechneten Henry–Konstanten hat (siehe Abbildung 5.10), wird die Abhängigkeit der Dichte von einer großen Anzahl der Simulationsparametern in dem Abschnitt 4.1 ausführlich diskutiert.

Wird lediglich das Methanmodell und/oder die Methan–Wasser–Wechselwirkung bei einer Simulationsreihe geändert, entsprechen die Unterschiede denen für die Exzess chemischen Potenziale erhaltenen. Nur wenn sich durch die Verwendung eines anderen Wassermodells oder anderer Simulationsparameter die Dichte des reinen Wassers verändert, können die relativen Ergebnisse der Simulationsreihen für die Exzess chemischen Potenziale und die Henry–Konstanten Unterschiede aufweisen.

6.3.2.1 Ergebnisse der eigenen Simulationen

6.3.2.1.1 SPC Das linke Diagramm in der Abbildung 6.10 zeigt die erhaltenen Henry–Konstanten, und das rechte die aus den Einzelwerten interpolierten Splines. Die bei den verschiedenen Simulationsreihen höchsten Einzelwerte für die Henry–Konstante werden im Temperaturbereich von 300 K bis 330 K erhalten. Werden die Simulationsergebnisse mit einem Spline interpoliert, verschieben sich die Maxima im Vergleich zu den Einzelwerten bei den Simulationen mit dem neuen Potenzial und bei Verwendung der Mischungsregel Gleichung 3.6 in Richtung größerer Temperaturen. Bei den drei anderen Simulationsreihen verschieben sich die Maxima in Richtung kleinerer Temperaturen.

6.3.2.1.2 SPC/E Die höchsten Werte für die Henry–Konstante liegen bei den in dem linken Diagramm der Abbildung 6.11 dargestellten Simulationsreihen bei 320 K bis 360 K. Bei der Darstellung als Spline (rechte Abbildung) verschiebt sich das Maximum im Vergleich zu den Einzelergebnissen bei den Simulationen mit P7 (216 Wassermoleküle) in Richtung kleinerer Temperaturen und bei den anderen Spli-

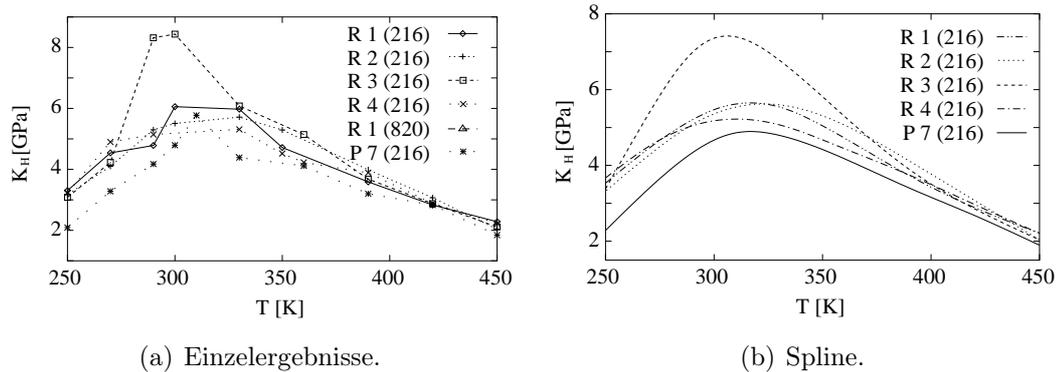
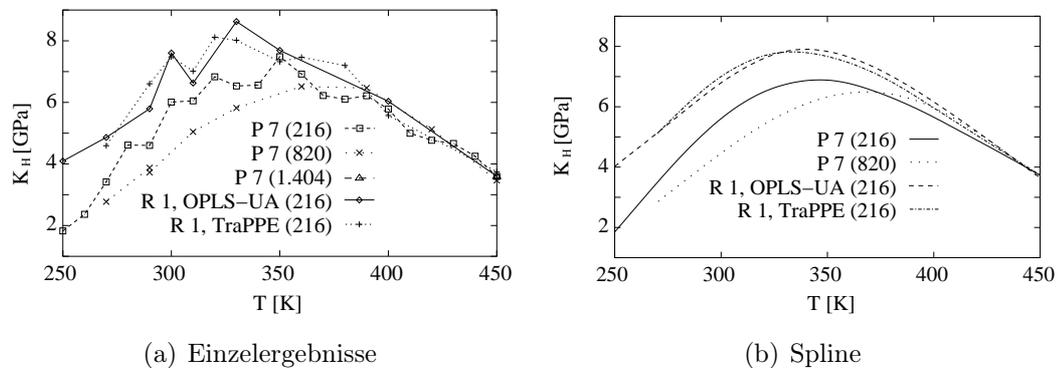


Abbildung 6.10: Temperaturabhängigkeit der mit SPC bestimmten Henry-Konstanten von Methan in Wasser.



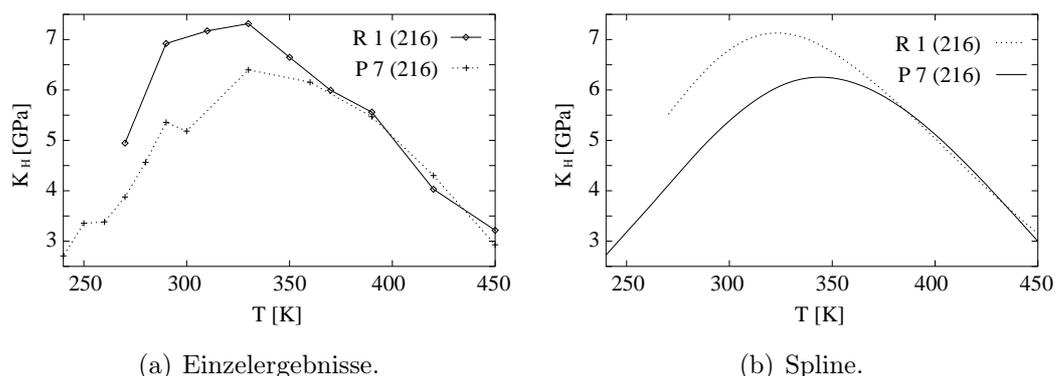
Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale
 R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.
 In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.11: Temperaturabhängigkeit der mit dem SPC/E Wassermolekül bestimmten Henry-Konstanten von Methan.

nes in Richtung größerer Temperaturen. Der Unterschied der bei den Simulationsreihen beobachteten Temperaturen für das Maximum wird kleiner.

6.3.2.1.3 MSPC/E Bei den beiden Simulationsreihen in der Abbildung 6.12 liegen die höchsten Einzelergebnisse bei 330 K. Die Auftragung als Spline im rechten Diagramm verschiebt das Maximum im Vergleich zu den Einzelergebnissen bei Simulationen mit dem Potenzial P7 in Richtung höherer und bei den Simulationen mit der Mischungsregel (R 1) in Richtung kleinerer Temperaturen.

6.3.2.1.4 TIP3P Bei den verschiedenen Simulationsreihen werden die höchsten Einzelergebnisse bei 270 K bis 330 K erhalten (siehe Abbildung 6.13). Das zweite Maximum bei der Simulationsreihe mit der Kombinationsregel R1, OPLS–UA und 216 Wassermolekülen wird durch das Simulationsergebnis bei 390 K verursacht. Es



(a) Einzelergebnisse.

(b) Spline.

Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale

R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.12: Temperaturabhängigkeit der mit MSPC/E bestimmten Henry–Konstanten von Methan in Wasser.

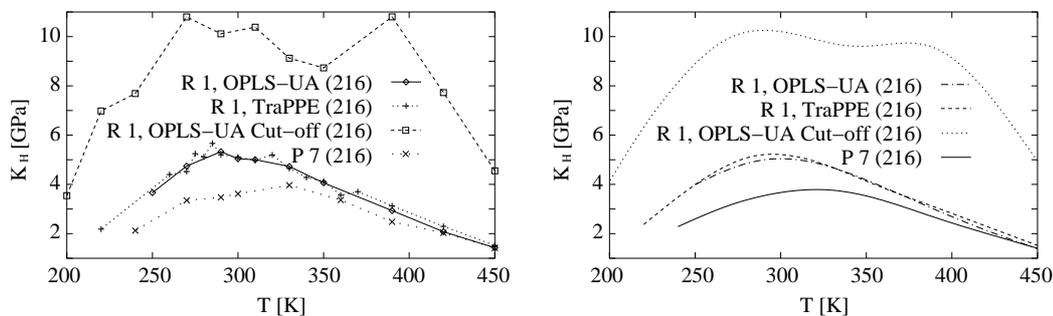
ist ein rein statistischer Effekt ohne physikalische Relevanz. Bei der Interpolation mit einem Spline verschieben sich die Maxima bei den Simulationen mit P7 in Richtung kleinerer Temperatur und bei den anderen Simulationsreihen in Richtung größerer Temperaturen.

6.3.2.2 Diskussion

6.3.2.2.1 SPC Im Vergleich mit den experimentellen Werten sind alle aus Simulationen abgeleiteten Kurven in Richtung kleinerer Werte und geringerer Temperaturen verschoben. Der prinzipielle Kurvenverlauf der experimentellen Daten wird aber durch die Simulationen korrekt reproduziert.

Die Temperatur, bei der für die jeweiligen Simulationsreihen das Maximum der Henry–Konstanten erreicht wird, ist für die eigenen Simulationen und die von PASCHEK beschriebenen Simulationen nahezu identisch. Die Position des Maximums der Henry–Konstanten ist im Vergleich mit dem experimentellen Kurvenverlauf um etwa 50 K in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben. Bei der Simulationsreihe R 1 wird die gleiche Mischungsregel für die Berechnung der Methan–Wasser Wechselwirkung verwendet wie bei PASCHEK. Bis zu einer Temperatur von 330 K stimmen die erhaltenen Ergebnisse sehr gut überein. Bei höheren Temperaturen sind eigenen Werte zunehmend kleiner als die bei PASCHEK.

6.3.2.2.2 SPC/E Werden die aus den Exzess chemischen Potenzialen und der Dichte des reinen Wassers berechneten Henry–Konstanten der eigenen und Literatursimulationen [1, 39, 351, 361] zusammen mit experimentellen Daten graphisch



(a) Einzelergebnisse.

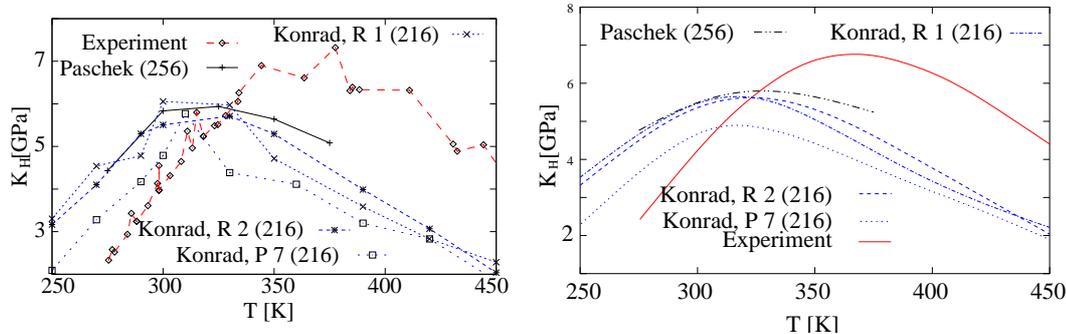
(b) Spline.

Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale

R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.13: Temperaturabhängigkeit der mit TIP3P bestimmten Henry–Konstanten von Methan in Wasser.



(a) Einzelne Simulationsergebnisse.

(b) Spline.

Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale

R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4, R2: Mischungsregel nach Gleichung 3.5, und P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.14: Temperaturabhängigkeit der mit SPC bestimmten Henry–Konstanten von Methan in Wasser im Vergleich mit Literaturdaten [39].

aufgetragen, ergeben sich die in der Abbildung 6.15 dargestellten Diagramme.

Die Simulationen von PASCHEK zeigen, dass die Systemgröße einen deutlichen Einfluss auf die thermodynamischen Daten hat. Die Lage des Maximums ist zwar anders als bei den eigenen Simulationen (siehe Abschnitt 5.5.1) unabhängig von der Systemgröße, die Kurve verschiebt sich aber bei Zunahme der Anzahl an Wassermolekülen in Richtung kleinerer Werte.

Die eigenen mit 216 Wassermolekülen und der Lorentz–Berthelot Mischungsregel (Gleichung 3.4) durchgeführten Simulationen stimmen unter Berücksichtigung der statistischen Schwankungen bis zu einer Temperatur von 330 K mit denen von PASCHEK (256 Wassermoleküle) sehr gut überein. Die gute Übereinstimmung dieser Ergebnisse hat ihre Ursache nicht nur in der Verwendung von weitgehend gleichen Simulationsparametern, sondern auch einer Verwendung der gleichen Software (GROMACS).

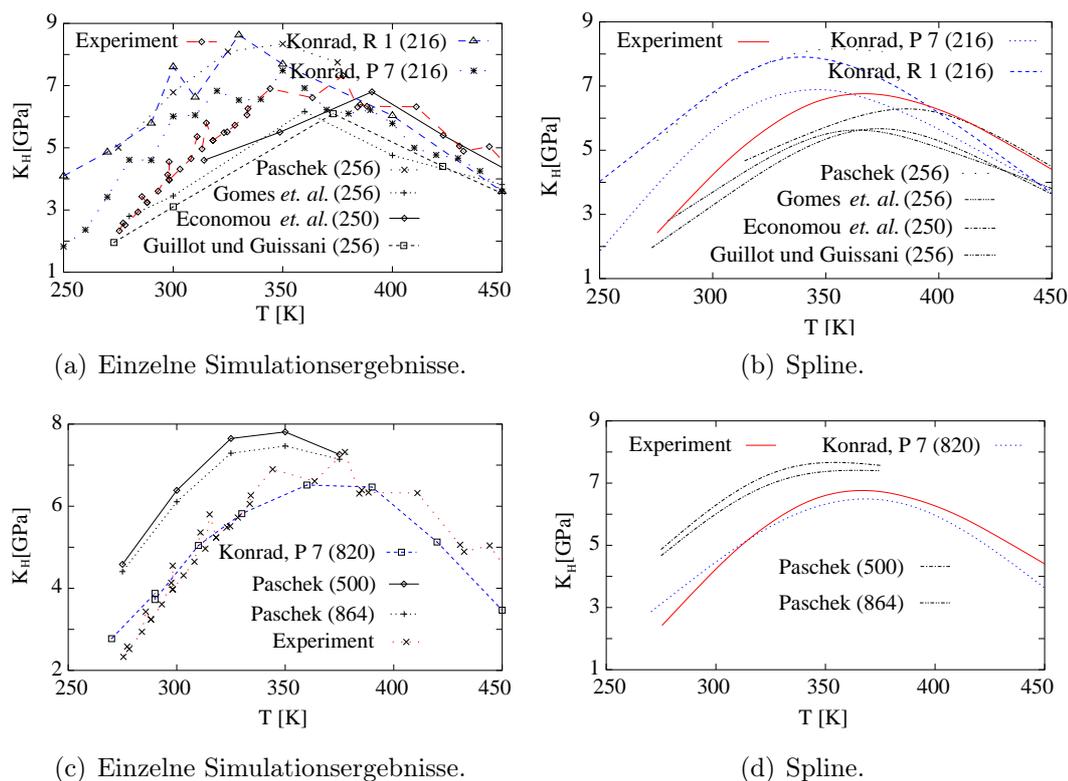
Die in der Literatur beschriebenen MD Simulationen [39] ergeben im Vergleich mit dem Experiment zu hohe Werte und ein zu kleineren Temperaturen hin verschobenes Maximum. Im Gegensatz dazu sind die in der Literatur beschriebenen mit MC bestimmten Daten im Vergleich mit dem Experiment zu klein [1, 351, 361]. Die völlig andere Simulationstechnik scheint bei der Verwendung identischer Kraftfelder zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen zu führen.

Die eigenen Simulationen mit dem neuen Potenzial P7 stimmen bei einem System aus einem Methan- und 820 Wassermolekülen mit dem Experiment deutlich besser überein als sämtliche Literatursimulationen. Dieses Ergebnis ist insofern nicht verwunderlich, weil das P7 Potenzial speziell für dieses Problem parametrisiert ist (siehe Kapitel 5).

6.3.2.2.3 MSPC/E Die Werte der Henry–Konstanten von Methan in Wasser aus eigenen und in der Literatur beschriebenen Simulationen [351] im Vergleich mit experimentellen Werten sind in der Abbildung 6.16 dargestellt.

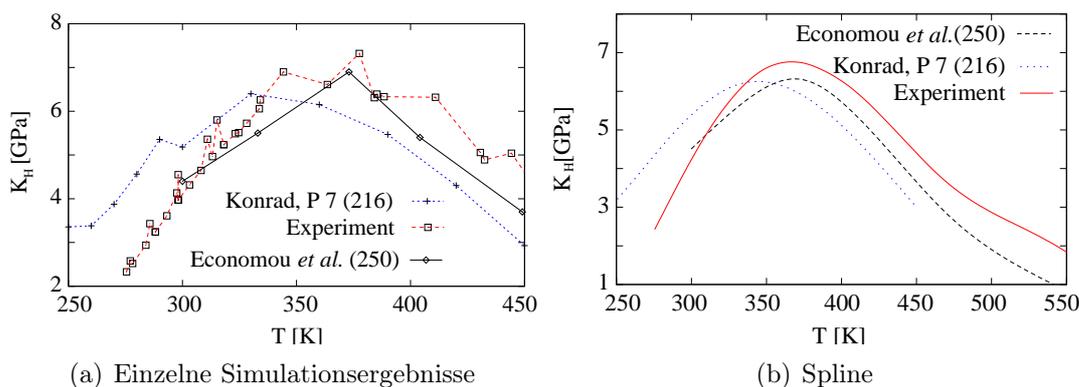
Der Kurvenverlauf der experimentellen Werte stimmt mit den in der Literatur beschriebenen und den eigenen Simulationsergebnissen gut überein. Während das Maximum der Simulationen von ECONOMOU *et al.* bei der gleichen Temperatur wie im Experiment liegt, ist es bei den Simulationen mit P7 um ungefähr 30 K in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben. Im Vergleich mit dem Experiment liefern die Simulationen von ECONOMOU *et al.* und die eigenen zu niedrige Werte für die Henry–Konstante.

Im Unterschied zu den bisherigen Ergebnissen, dass die Temperatur des Maximums sich bei einer Veränderung der Wechselwirkungsparameter der Lennard–Jones



Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale
 R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.
 In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.15: Temperaturabhängigkeit der mit SPC/E bestimmten Henry–Konstanten von Methan in Wasser im Vergleich mit Literaturdaten [39, 351, 361].



Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale

P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.16: Temperaturabhängigkeit des mit dem MSPC/E Wassermodell bestimmten Henry–Konstanten von Methan im Vergleich mit Literaturdaten [351].

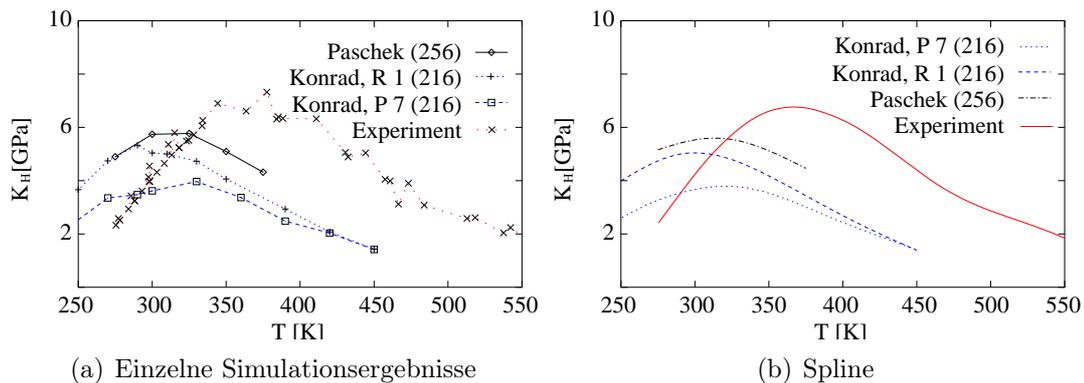
Wechselwirkung zwischen Wasser und Methan nicht verändert, unterscheiden sich die Temperaturen des Maximums bei den eigenen Simulationen und denen von ECONOMOU *et al.* deutlich. Der Grund dafür sind vermutlich die sehr unterschiedlichen Simulationsbedingungen. Während bei den eigenen Simulationen die Molekulardynamik verwendet wird, sind es bei ECONOMOU *et al.* Monte Carlo Simulationen.

6.3.2.2.4 TIP3P Die erhaltenen Werte für die Henry–Konstante des Methans in Wasser sind im Vergleich mit einer in der Literatur beschriebenen Simulationsreihe von PASCHEK und den in der Literatur vorhandenen experimentellen Daten in der Abbildung 6.17 dargestellt.

Die aus den Simulationen erhaltenen Kurven zeigen alle den gleichen Verlauf mit einem Maximum bei ungefähr 320 K. Im Vergleich mit den experimentellen Werten ist damit das Maximum um ungefähr 50 K in Richtung kleinerer Temperaturen verschoben.

Die experimentelle Kurve liegt bei höheren Werten als die aus den Simulationen bestimmten Kurven. Dabei liegt die von PASCHEK erhaltene Kurve etwas besser als die eigenen.

Wird bei den eigenen Simulationen durch Anwendung der Mischungsregel nach Gleichung 3.5 das gleiche Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzial verwendet wie von PASCHEK, ergeben beide Simulationsreihen bis zu einer Temperatur von 280 K nahezu gleiche Werte. Erst bei höheren Temperaturen weichen die Ergebnisse beider Simulationsreihen immer weiter voneinander ab. Dieser Effekt, der ebenfalls bei den



Verschiedene Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale

R1: Mischungsregel nach Gleichung 3.4 und P7: siehe Tabelle 5.2.

In Klammern die Anzahl der Wassermoleküle des Systems.

Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit des mit dem TIP3P Wassermmodell bestimmten Henry-Konstanten von Methan im Vergleich mit Literaturdaten [39].

vergleichbaren Simulationen mit den Modellen SPC und SPC/E beobachtet werden kann, wird im Abschnitt 6.3.1.2.4 diskutiert.

6.4 Zerlegung des Exzess chemischen Potentials

Aus den an die einzelnen Simulationsergebnissen angepassten Polynome für die Temperaturabhängigkeit des Exzess chemischen Potentials (siehe Tabelle 6.23) können die Exzessenthalpie und die Exzessentropie für eine bestimmte Temperatur berechnet werden. In der Tabelle 6.24 sind die Ergebnisse für 298 K eingetragen. Bei den eigenen Simulationen liegen die Werte für H_{298K} zwischen 3,02 kJ/mol und -7,30 kJ/mol. Für S_{298K} liegen die Werte im Bereich von -21,35 J/K/mol und -53,08 J/K/mol. In der Literatur wird von Werten für die Exzessenthalpie bei 298 K zwischen -2,35 kJ/mol und -8,34 kJ/mol [232, 267, 352, 364] und für die Exzessentropie bei 298 K zwischen -40,70 J/K/mol bis -124,76 J/K/mol [232, 267, 352, 364] berichtet. Der experimentelle Vergleichswert beträgt -13,80 kJ/mol für die Exzessenthalpie und -134,44 J/K/mol für die Exzessentropie [388]. Damit sind die eigenen Werte für die Exzessenthalpie im Vergleich mit den Literatursimulationen zu positiv. Der experimentelle Vergleichswert ist deutlich negativer als die eigenen und die aus Literatursimulationen bestimmten Werte. Die Simulationsergebnisse in der Literatur für die Exzessentropie sind deutlich negativer als die eigenen Simulationsergebnisse, aber im Vergleich mit dem Experiment etwas zu positiv.

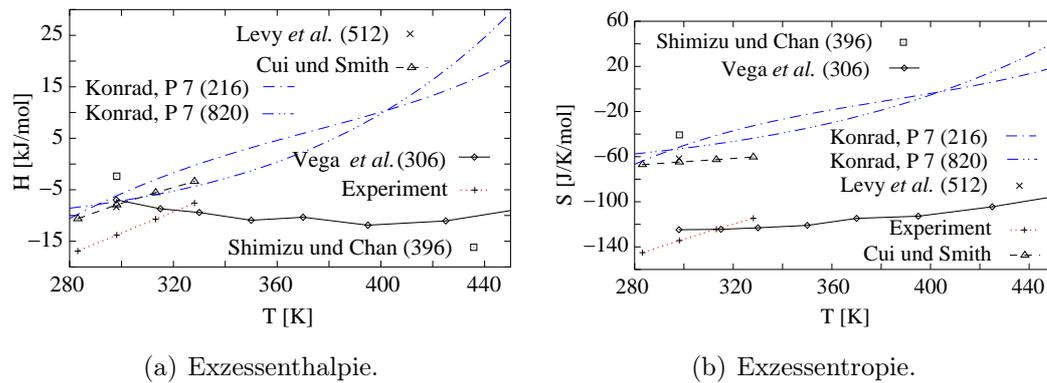


Abbildung 6.18: In der Literatur [232, 267, 352, 364, 388] berichtete Werte für die Zerlegung des Exzess chemischen Potentials in Exzessenthalpie und Exzessentropie.

In der Abbildung 6.18 ist die Temperaturabhängigkeit der aus den Exzess chemischen Potentials abgeleiteten Exzessenthalpien und Exzessentropien aus den eigenen Simulationen mit SPC/E und P7 den Literaturdaten gegenüber gestellt.

Abgesehen von der Simulationsreihe bei VEGA *et al.* wird die Exzessenthalpie bei Literatursimulationen [267], den experimentellen Werten [388] und der eigenen Vergleichsreihe mit steigender Temperatur positiver. Während die Übereinstimmung der Ergebnisse von CUI und SMITH und denen von LEVY *et al.* mit den eigenen Simulationen (P7(820)) sehr gut ist, liegt der von SHIMIZU und CHAN erhaltene Wert bei zu positiven Werten. Die experimentellen Vergleichswerte von WILHELM *et al.* sind bis auf das Ergebnis einer Simulation in dem Artikel von VEGA *et al.* stets negativer als die Simulationsergebnisse.

Die Exzessentropie wird bei dem Experiment und den Simulationen mit steigender Temperatur stetig positiver. Die Temperaturabhängigkeit ist bei den experimentellen Daten bei vergleichbarer Temperatur deutlich größer als bei den Simulationen. Die eigenen Simulationsergebnisse liegen im Vergleich mit denen von LEVY *et al.* und von CUI und SMITH nur etwas zu positiv. Die Simulationsergebnisse von VEGA *et al.* [232] liegen jedoch bei deutlich negativeren Werten und stimmen im Bereich um 300 K gut mit den experimentellen Daten überein.

Wasser	N	Methan	N ⁽¹⁾	LJ ⁽²⁾	C ⁽³⁾	$\mu^{(4)}$	$H^{(5)}$	$S^{(6)}$
						$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$
SPC	216	OPLS-UA	1	3.4	RF	9,23	-0,87	-33,90
SPC	216	OPLS-UA	1	3.5	RF	9,17	-1,50	-35,80
SPC	216	OPLS-UA	1	3.6	RF	9,97	0,18	-32,86
SPC	216	OPLS-UA	1	3.8	RF	9,18	1,33	-26,33
SPC	216	OPLS-UA	1	P7	RF	8,83	-1,01	-28,70
SPC/E	216	OPLS-UA	1	P7	RF	9,17	-6,19	-51,60
SPC/E	820	OPLS-UA	1	P7	RF	8,52	-7,30	-53,08
SPC/E	216	TraPPE	1	3.4	RF	9,75	-4,35	-47,33
SPC/E	216	OPLS-UA	1	3.4	RF	9,61	-4,52	-47,40
MSPC/E	216	OPLS-UA	1	3.4	RF	9,66	-2,26	-39,99
MSPC/E	216	OPLS-UA	1	P7	RF	8,97	-3,64	-42,33
TIP3P	216	TraPPE	1	3.4	RF	9,04	2,68	-21,35
TIP3P	216	OPLS-UA	1	3.4	RF	9,05	2,04	-23,51
TIP3P	216	OPLS-UA	1	3.4	<i>cutoff</i>	10,76	3,02	-25,97
TIP3P	216	OPLS-UA	1	P7	RF	8,23	-0,44	-29,12
Exp. [388]						26,28	-13,80	-134,44

⁽¹⁾ Anzahl der Moleküle, ⁽²⁾ Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial (Gleichung der angewandten Mischungsregel oder das neue Potenzial P7), ⁽³⁾ Verfahren zu Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen, ⁽⁴⁾ Exzess chemisches Potenzial, ⁽⁵⁾ Exzessenthalpie, ⁽⁶⁾ Exzessentropie.

Tabelle 6.24: Aus den Polynomen in der Tabelle 6.23 berechnete thermodynamische Daten bei 298 K und 100 kPa.

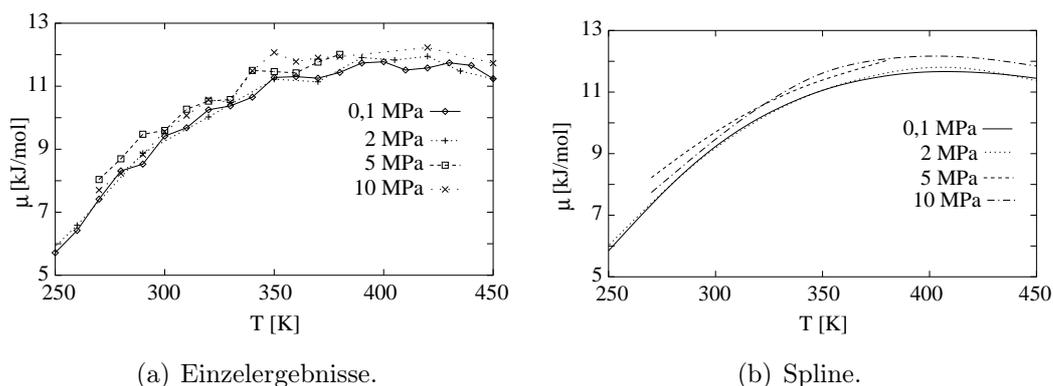


Abbildung 6.19: Druckabhängigkeit des mit SPC/E bestimmten Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser.

6.5 Druckabhängigkeit

6.5.1 Exzess chemisches Potenzial

Die bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen bei ansonsten identischen Parametern aus den Simulationen berechneten Exzess chemischen Potentiale im Bereich von 250 K bis 450 K werden in den beiden Diagrammen der Abbildung 6.19 dargestellt. Die Simulationsergebnisse bei 0,1 MPa und 2 MPa weisen keinen signifikanten Unterschied auf. Erst die bei 5 MPa und 10 MPa erhaltenen Exzess chemischen Potentiale sind im Mittel etwas größer als die bei den niedrigeren Drücken.

6.5.2 Henry–Konstante

Die Druckabhängigkeit der Henry–Konstanten wird für das Beispiel des SPC/E Wassers mit dem Potenzial P7 beispielhaft untersucht (siehe Abbildung 6.20). Die Lage des Maximums der Henry–Konstanten ist nahezu unabhängig von dem in diesen Simulationsreihen untersuchten Druckbereich von 0,1 MPa bis 10 MPa. Bei den Simulationen mit 0,1 MPa und 2 MPa zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Erst bei noch höheren Drücken zeigt sich, dass der Wert für die Henry–Konstante bei steigendem Druck tendenziell größer wird.

6.6 Quantenchemisch bestimmte Methan–Wasser Lennard–Jones Potentiale

In der Abbildung 6.21 sind aus quantenchemischen Berechnungen abgeleitete Lennard–Jones Potentiale für die Methan–Wasser Wechselwirkung dargestellt. Die Potenzialparameter sind in der Tabelle 6.25 eingetragen. Im Vergleich dazu sind die aus den Kombinationsregeln berechneten Wechselwirkungsparameter gemeinsam mit dem

6.6. QUANTENCHEMISCH BESTIMMTE METHAN–WASSER LENNARD–JONES POTENZIALE

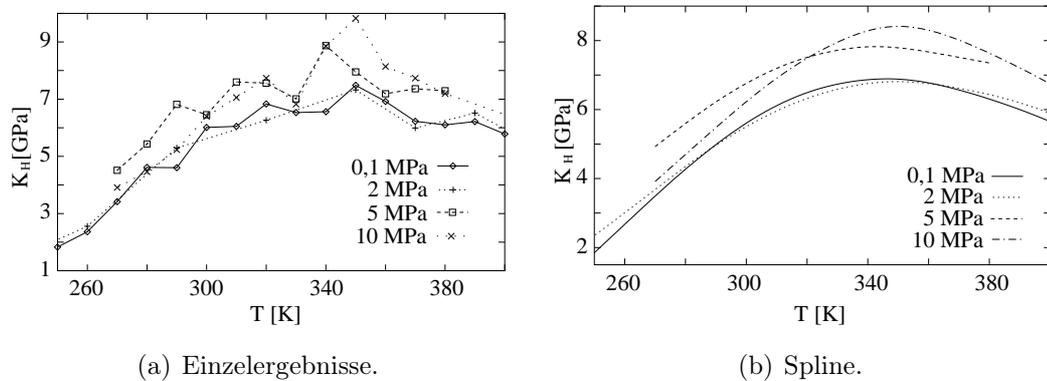


Abbildung 6.20: Druckabhängigkeit der mit SPC/E bestimmten Henry-Konstanten von Methan in Wasser.

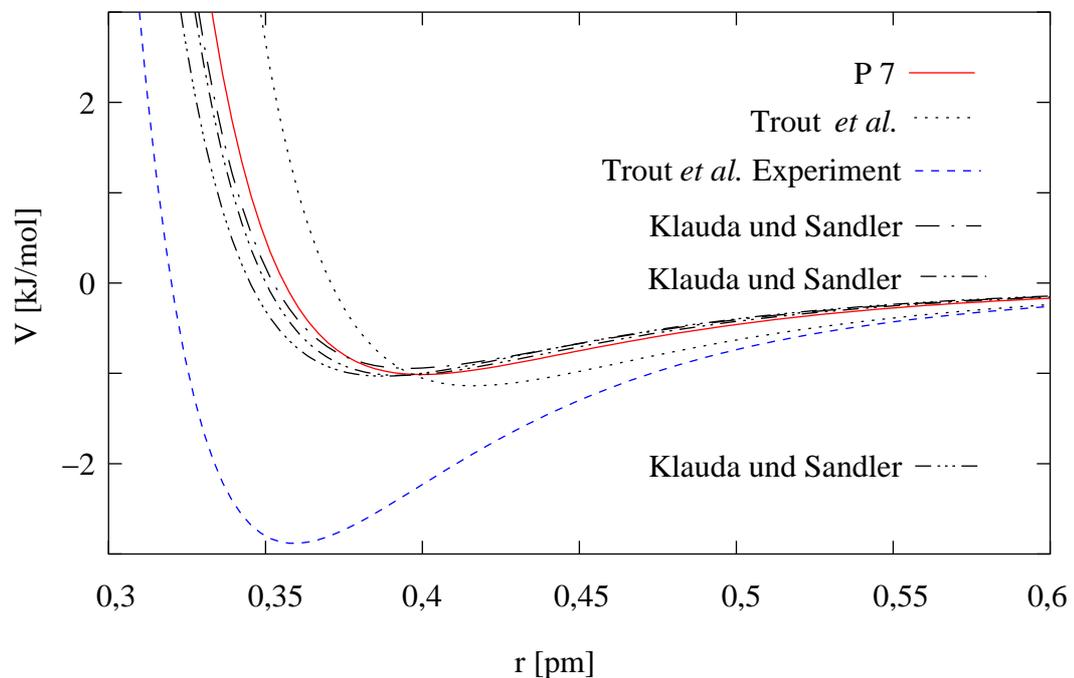


Abbildung 6.21: Quantenchemisch bestimmte Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale [389, 390] im Vergleich mit dem neuen, empirischen Potenzial P7.

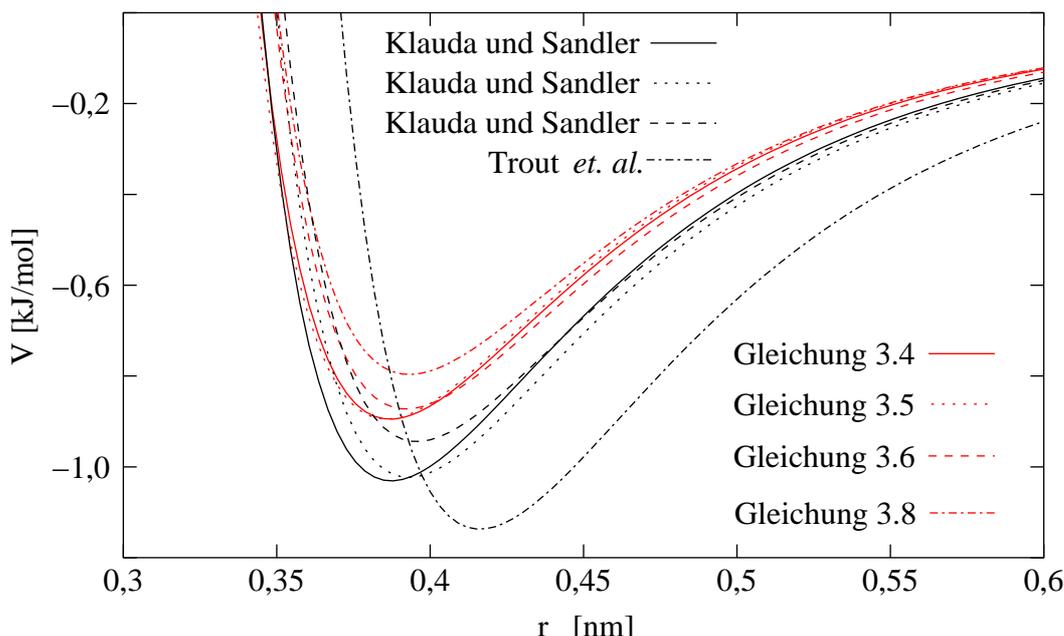


Abbildung 6.22: Quantenchemisch bestimmte Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale [389, 390] im Vergleich mit aus Kombinationsregeln berechneten Potenzialen (SPC bzw. SPC/E und ein Methanmolekül des Kraftfeldes OPLS–UA).

neuen Potenzial in den Tabellen 6.26 und 6.27 aufgelistet.

Die Werte für σ und ϵ des neuen, durch Simulationen empirisch angepassten Wasser–Methan Lennard–Jones Potentials stimmen mit den Werten der aus quantenchemischen Berechnungen bestimmten Literaturpotenziale sehr gut überein [40]. Es zeigt, dass mit molekulardynamischen Simulationen Potenziale entwickelt werden können, die in der Qualität mit denen aus quantenchemischen Berechnungen bestimmten vergleichbar sind. Gleichzeitig ist der Rechenaufwand für die molekulardynamischen Berechnungen mit vielen Molekülen wesentlich geringer als der für die entsprechende quantenchemische Rechnung.

Die mit den Kombinationsregeln erhaltenen Potenziale kommen mit der sehr beliebten Lorentz–Berthelot Regel (Gleichung 3.4) oder der Gleichung 3.5 zu tendenziell kleineren Werten für die Position des Minimums, als die quantenchemisch berechneten (siehe Diagramme 6.22, 6.23, 6.24 und die Tabellen 6.25, 6.26, 6.27). Lediglich die Verwendung der eher unüblichen Gleichungen 3.6 oder 3.8 liefert Werte, die den kleinsten Abständen der aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Werte für σ entsprechen. Bei der Tiefe der Potenzialmulde zeigt sich ein ganz ähnliches Bild. Sie ist bei einer Anwendung der Mischungsregeln im Vergleich zu denen aus quantenchemischen Berechnungen viel zu flach. Allerdings führen hier die Lorentz–Berthelot Regel (Gleichung 3.4) oder die Gleichung 3.5 zu einer besse-

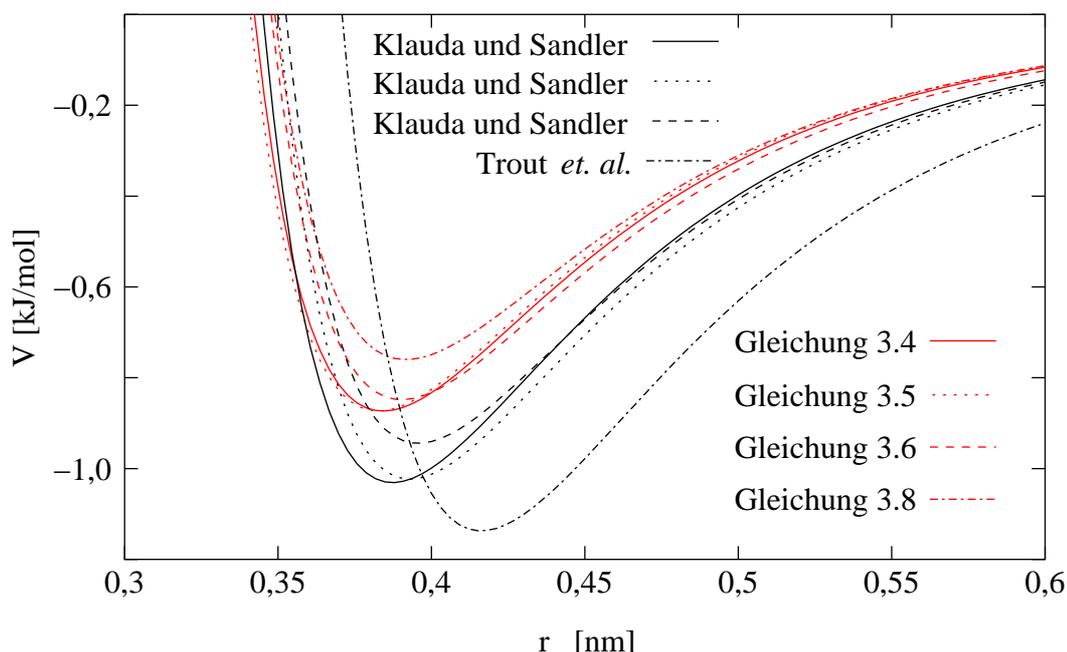


Abbildung 6.23: Quantenchemisch bestimmte Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale [389, 390] im Vergleich mit aus Kombinationsregeln berechneten Potenzialen (MSPC/E und ein Methanmolekül des Kraftfeldes OPLS–UA).

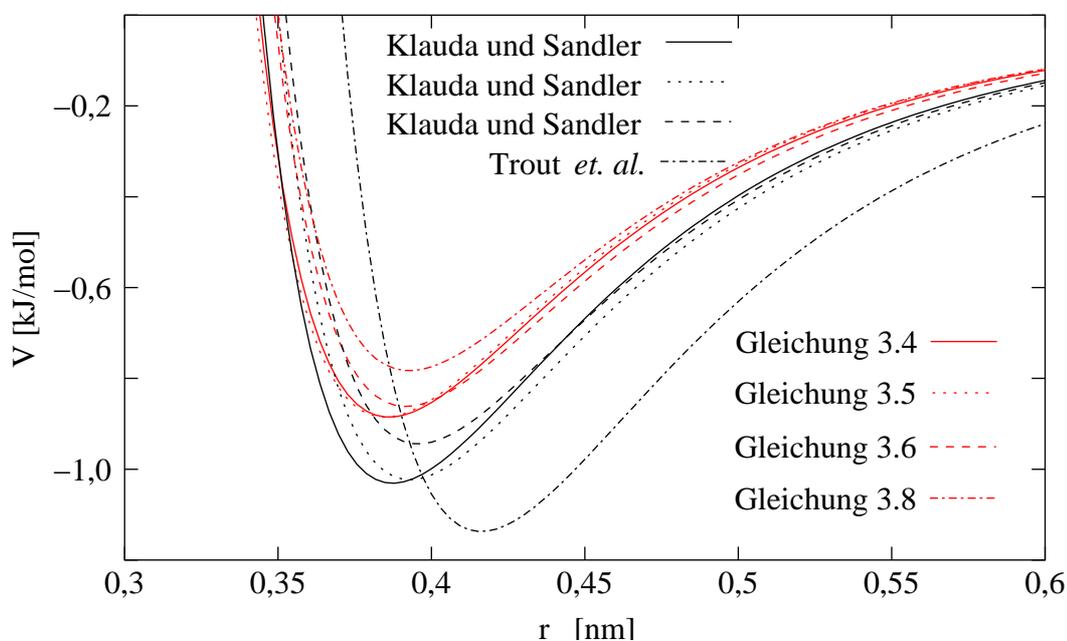


Abbildung 6.24: Quantenchemisch bestimmte Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale [389, 390] im Vergleich mit aus Kombinationsregeln berechneten Potenzialen (TIP3P und ein Methanmolekül des Kraftfeldes OPLS–UA).

Methode	Quelle	σ pm	ϵ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	σ_{min} pm
<i>Ab initio</i>	[390]	345,1	1,030800	387,462
<i>Ab initio</i>	[390]	350,1	1,023200	392,974
<i>Ab initio</i>	[390]	352,5	0,944312	395,668
<i>Ab initio</i>	[389]	370,8	1,137092	416,209
Experiment	[389]	320,0	2,883056	359,188

Tabelle 6.25: In der Literatur beschriebene [389, 390] aus quantenchemischen Berechnungen bestimmte und experimentelle Lennard–Jones Methan–Wasser Wechselwirkungsparameter.

ren Übereinstimmung mit den quantenchemisch bestimmten Werten für ϵ , als die Gleichungen 3.6 oder 3.8.

6.6. QUANTENCHEMISCH BESTIMMTE METHAN–WASSER LENNARD–JONES POTENZIALE

Wasser	Methan	LJ ⁽¹⁾	σ pm	ϵ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	σ_{min} pm
SPC / SPC/E	OPLS–UA	3.4	344,778	0,894932	387,000
SPC / SPC/E	OPLS–UA	3.5	343,621	0,894932	385,702
SPC / SPC/E	OPLS–UA	3.6	349,368	0,872577	392,152
SPC / SPC/E	OPLS–UA	3.8	350,361	0,796477	393,267
SPC / SPC/E	TraPPE	3.4	344,778	0,894797	387,000
SPC / SPC/E	TraPPE	3.5	343,621	0,894797	385,702
SPC / SPC/E	TraPPE	3.6	349,368	0,872467	392,152
SPC / SPC/E	TraPPE	3.8	350,361	0,796357	393,267
MSPC/E	OPLS–UA	3.4	342,300	0,873347	384,219
MSPC/E	OPLS–UA	3.5	340,921	0,873347	382,671
MSPC/E	OPLS–UA	3.6	347,763	0,848129	390,351
MSPC/E	OPLS–UA	3.8	348,911	0,760003	391,639
MSPC/E	TraPPE	3.4	342,300	0,873216	384,219
MSPC/E	TraPPE	3.5	340,921	0,873216	382,671
MSPC/E	TraPPE	3.6	347,763	0,848023	390,351
MSPC/E	TraPPE	3.8	348,911	0,759888	391,639
		P7	356,000	1,013125	399,596

⁽¹⁾ Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzial (Gleichung der angewandten Mischungsregel oder das neue Potenzial P7).

Tabelle 6.26: Charakteristische Größen verschiedener Lennard–Jones Potenziale zur Beschreibung der Methan–Wasser Wechselwirkung.

Wasser	Methan	LJ ⁽¹⁾	σ pm	ϵ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	σ_{min} pm
TIP3P	OPLS–UA	3.4	344,031	0,885361	386,162
TIP3P	OPLS–UA	3.5	342,809	0,885361	384,790
TIP3P	OPLS–UA	3.6	348,875	0,861756	391,600
TIP3P	OPLS–UA	3.8	349,915	0,782811	392,766
TIP3P	TraPPE	3.4	344,031	0,885228	386,162
TIP3P	TraPPE	3.5	342,809	0,885228	384,790
TIP3P	TraPPE	3.6	348,875	0,861647	391,600
TIP3P	TraPPE	3.8	349,915	0,782693	392,766
		P7	356,000	1,013125	399,596

Tabelle 6.27: Charakteristische Größen verschiedener Lennard–Jones Potenziale zur Beschreibung der Methan–Wasser Wechselwirkung.

6.7 Zusammenfassung

Die Solvataion von Methan in Wasser wird anhand von ausgewählten thermodynamischen und strukturellen Größen mit molekulardynamischen Simulationen untersucht. Die thermodynamischen Größen sind das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser und seine Henry-Konstante. Um die Struktur des Wassers um das Methan zu untersuchen, werden radiale Verteilungsfunktionen und die Koordinationszahl der Wassermoleküle um ein einzelnes Methanmolekül bestimmt.

Als Modell für das Wasser dienen SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P. Für das Methan wird entweder OPLS-UA oder TraPPE verwendet. Die Wechselwirkungen zwischen dem Methan- und den Wassermolekülen werden entweder mit den in dem Kapitel 5 bestimmten Parametern ($\sigma = 365$ pm, $\epsilon = 1,013$ kJ/mol) oder mit einer der vier in dem Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Mischungsregeln berechnet. Während bei allen Simulationen ein Methanmolekül vorhanden ist, beträgt die Anzahl der Wassermoleküle 216, 820 oder 1.404. Für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen wird entweder ein einfacher *cutoff* oder ein *Reaction-Field* eingesetzt. Die Simulation des Exzess chemischen Potentials erfolgt mit der thermodynamischen Integration (TI).

Wegen des Umfangs wird die Zusammenfassung in mehrere Abschnitte unterteilt. Der erste befasst sich mit den bei 300 K und 100 kPa erhaltenen Ergebnissen. Anschließend folgt jeweils ein Abschnitt über die Temperatur- und die Druckabhängigkeit.

6.7.1 Simulationen bei 300 K und 100 kPa

Wenn die restlichen Simulationsparameter identisch sind, steigt das Exzess chemische Potentiale jeweils in den Reihenfolgen

- der Wassermodelle TIP3P, SPC, SPC/E und MSPC/E
- der Methan-Wasser Wechselwirkungspotentiale P7, Gleichung 3.4, Gleichung 3.5, Gleichung 3.6 und Gleichung 3.8
- RF und *cutoff*

an. Bei der Verwendung der Methanmodelle OPLS-UA oder TraPPE ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Abweichend von dem bei dem Exzess chemischen Potenzial beobachteten Trend nimmt die Henry-Konstante in Abhängigkeit vom Wassermodell in der Reihenfolge SPC, TIP3P, SPC/E und MSPC/E zu. Im Vergleich mit den aus experimentellen Werten bestimmten Exzess chemischen Potentiale sind die aus Simulationen erhaltenen Werte stets zu groß. Bei MSPC/E stimmen

die eigenen Simulationsergebnisse mit den Literatursimulationen sehr gut überein. Bei den übrigen untersuchten Wassermolekülen (SPC, SPC/E und TIP3P) sind die aus den eigenen Simulationen bestimmten Exzess chemischen Potentiale größer als die aus den Simulationen in der Literatur erhaltenen Werte.

Die radiale Verteilungsfunktion g_{MeO} zeigt zwei Maxima und ein Minimum, wobei das erste Maximum deutlich stärker ausgeprägt ist als das zweite. Während die Übereinstimmung der Werte für die Position der Extrema bei den Literatur- und eigenen Simulationen gut ist, liegen die experimentellen Werte etwas niedriger. Der Abstand des ersten Maximums nimmt jeweils in der Reihenfolge der Simulationsparameter

- SPC, TIP3P, SPC/E und MSPC/E
- OPLS-UA und TraPPE
- *cutoff* und RF
- Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, Gleichung 3.8, Gleichung 3.6 und P7

zu. Der Abstand des ersten Minimums nimmt jeweils in der Reihenfolge der Simulationsparameter

- TIP3P, MSPC/E, SPC und SPC/E
- *cutoff* und RF
- Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, Gleichung 3.8, Gleichung 3.6 und P7

zu. Der Abstand des zweiten Maximums nimmt jeweils in der Reihenfolge der Simulationsparameter

- MSPC/E, SPC/E, SPC und TIP3P
- TraPPE und OPLS-UA
- *cutoff* und RF
- Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, Gleichung 3.6, Gleichung 3.8 und P7

zu.

Bei der radialen Verteilungsfunktion g_{MeH} sind zwei Maxima und ein Minimum zu beobachten. Die Position der Extrema zeigt, dass die Wasserstoffatome der Wassermoleküle in der ersten Solvatationshülle tendenziell in Richtung des Methanmoleküls ausgerichtet sind.

Der Abstand des ersten Maximums nimmt jeweils in der Reihenfolge der Simulationsparameter

- SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P
- TraPPE und OPLS–UA
- *cutoff* und RF
- Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, Gleichung 3.6, Gleichung 3.8 und P7

zu. Der Abstand des ersten Minimums nimmt jeweils in der Reihenfolge der Simulationsparameter

- TIP3, MSPC/E, SPC und SPC/E
- OPLS–UA und TraPPE
- *cutoff* und RF
- Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, Gleichung 3.8, Gleichung 3.6 und P7

zu. Der Abstand des zweiten Maximums nimmt jeweils in der Reihenfolge der Simulationsparameter

- MSPC/E, TIP3P, SPC und SPC/E
- OPLS–UA und TraPPE
- *cutoff* und RF
- Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, Gleichung 3.8, Gleichung 3.6 und P7

zu.

Die erste Solvatationssphäre des Methans wird so definiert, dass sie alle Wassermoleküle beinhaltet, deren Sauerstoffatome sich in dem Bereich von 0 pm bis zu der Position des ersten Minimums um das Methanmolekül befinden. Die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationssphäre nimmt jeweils in der Reihenfolge der Simulationsparameter

- TIP3P, SPC, SPC/E und MSPC/E
- OPLS–UA und TraPPE
- RF und *cutoff*
- Gleichung 3.5, Gleichung 3.4, Gleichung 3.6, Gleichung 3.8 und P7

zu. Die Anzahl der Wassermoleküle in dieser ersten Sphäre bei den eigenen Simulationen (19,3 – 20,8) stimmt gut mit den Werten aus Literatursimulationen überein. Im Vergleich mit dem experimentellen Wert von 16 Wassermolekülen in der ersten Solvatationssphäre des flüssigen Wassers um das Methanmolekül sind die Simulationsergebnisse zu hoch. Der Wert aus den Simulationen von ungefähr 20 Wassermolekülen deutet an, dass die Struktur der ersten Solvatationssphäre der eines unregelmäßigen pentagonalen Dodekaeders handeln könnte. Dieser Dodekaeder könnte der physikalischen Interpretation eines quasi-festen Bereiches um einen in Wasser gelösten unpolaren Stoff bei FRANK und EVANS entsprechen [4].

6.7.2 Temperaturabhängigkeit

Das Exzess chemische Potenzial von Methan in Wasser wird mit molekulardynamischen Simulationen bei 100 kPa von 200 K bis 450 K mit der thermodynamischen Integration bestimmt. Ausgehend von niedrigen Temperaturen steigt das Exzess chemische Potenzial des Methan an und durchläuft im Bereich von 340 K bis 410 K bei den eigenen Simulationen ein Maximum. Die Temperatur, bei der das Maximum beobachtet wird, ist weitgehend unabhängig von den Parametern des Lennard–Jones Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzials. Das für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung gewählte Verfahren, die Systemgröße und das Wassermodell haben allerdings einen deutlichen Einfluss auf die Temperatur des Maximums. Bei MSPC/E ist die Übereinstimmung der eigenen Simulationsergebnisse mit denen in der Literatur sehr gut. Bei den Modellen SPC, SPC/E und TIP3P ist die Übereinstimmung bis zu einer Temperatur von 340 K sehr gut. Obwohl PASCHEK die gleiche Software verwendet hat, liegen seine Ergebnisse oberhalb 340 K bei größeren Werten als die eigenen Ergebnisse. Ob dieses Phänomen durch die unterschiedlichen Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung oder der verschiedenen Algorithmen zur Bestimmung von μ verursacht wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden und ist in der zur Verfügung stehenden Literatur noch nicht untersucht worden. Die Ergebnisse bei Verwendung der Lorentz–Berthelot Regel und den beiden Wassermodellen SPC und TIP3P stimmen bei 298 K und 100 kPa Druck sehr gut mit dem Experiment überein. Also bei den Bedingungen, für die diese Modelle empirisch parametrisiert sind. Der weitere Verlauf dieser Kurven weicht aber stark von den experimentellen Ergebnissen ab.

Die Anpassung eines Polynoms vierten Grades an die Simulationsergebnisse kann nach dem Bilden der ersten Ableitung nach der Temperatur das Exzess chemische Potenzial in die Anteile der Exzessenthalpie und der Exzessentropie zerlegt werden. Die Exzessenthalpie ist bei 250 K zunächst negativ und wird bei steigender Tempe-

ratur stetig positiver. Ihre Steigung ist in dem Bereich von 273 K bis 373 K kleiner als in dem übrigen untersuchten Temperaturbereich. Der Nullpunkt der Exzessenthalpie verschiebt sich in Abhängigkeit von dem WassermodeLL in der Reihenfolge TIP3P (267 K bis 294 K), SPC (291 K bis 308 K), MSPC/E (308 K bis 333 K) und SPC/E (319 K bis 358 K) in Richtung höherer Temperaturen.

Die Exzessentropie ist bei 250 K ebenfalls negativ und wird mit steigender Temperatur stetig positiver. Bei 450 K ist sie schließlich bei fast allen Simulationsreihen positiv. Ihre Steigung im Bereich von 273 K bis 373 K ist kleiner als in dem übrigen untersuchten Temperaturbereich. In Abhängigkeit von dem WassermodeLL verschiebt sich die Temperatur des Nullpunktes der Exzessentropie in der Reihenfolge TIP3P (327 K bis 448 K), SPC (341 K bis 399 K), MSPC/E (356 K bis 388 K) und SPC/E (387 K bis 411 K) in Richtung höherer Temperaturen.

6.7.3 Druckabhängigkeit

Die Temperatur des Maximums des Exzess chemischen Potentials und der Henry-Konstanten ist nicht von dem Simulationsdruck abhängig. Die Werte nehmen bei steigendem Druck über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (200 K bis 450 K) zu, wobei die Unterschiede zwischen den Simulationsreihen bei 0,1 MPa und 2 MPa und den Simulationsreihen bei 5 MPa und 10 MPa jeweils nur klein sind.

6.7.4 Quantenchemisch bestimmte Methan–Wasser Lennard–Jones Potentiale

Die Werte für σ und ϵ des neuen, durch Simulationen empirisch angepassten Wasser–Methan Lennard–Jones Potentials stimmen mit den Werten der aus quantenchemischen Berechnungen bestimmten Literaturpotentiale sehr gut überein [40]. Es zeigt, dass mit molekulardynamischen Simulationen Potentiale entwickelt werden können, die in der Qualität mit denen aus quantenchemischen Berechnungen bestimmten vergleichbar sind. Gleichzeitig ist der Rechenaufwand für die molekulardynamischen Berechnungen wesentlich geringer als der für die quantenchemischen Berechnungen.

Die mit den Kombinationsregeln erhaltenen Potentiale kommen mit der sehr beliebten Lorentz–Berthelot Regel (Gleichung 3.4) oder der Gleichung 3.5 zu tendenziell kleineren Werten für die Position des Minimums, als die quantenchemisch berechneten. Die Tiefe der Potentialmulde ist bei einer Anwendung der Mischungsregeln im Vergleich zu denen aus quantenchemischen Berechnungen viel zu flach.

Kapitel 7

Experimenteller Teil

Um die Steuerdateien für die einzelnen Programme auf den ersten Blick besser erkennbar zu machen, werden diese mit einem von dem übrigen Text abweichenden, einfachen Zeilenabstand dargestellt. Die Standardwerte von GROMACS sind *kursiv* und davon abweichende Parameter **fett** gedruckt. Für die in normaler Schrift gedruckten Parameter gibt GROMACS keine Standardwerte vor.

7.1 Verwendete Computer

Alle Simulationen werden mit der Software GROMACS in der Version 3.1.4 durchgeführt. Für die Simulationen auf aktuellen Standard-PCs unter dem Betriebssystem Debian 3.0 werden die auf der Internet-Seite <http://www.gromacs.org> zur Verfügung gestellten binären Programmdateien verwendet. Für die Simulationen auf den RS/6000 7043-150 Workstations von IBM mit den Betriebssystemen AIX (4.3.3 oder 5.1L) wird der *Sourcecode* von der Internet-Seite <http://www.gromacs.org> heruntergeladen und mit dem gcc 2.95 unter Verwendung der MASS (*Mathematical Acceleration Subsystem*) Library Version 4.1 von IBM kompiliert.

7.2 Simulation der reinen Phasen

7.2.1 Wasser

7.2.1.1 Durchführung

Es werden kubische Systeme mit 216 (820) Molekülen mit periodischen Randbedingungen und *minimum image convention* simuliert. Während einer Simulationsdauer von 1 ns (500.000 Schritte) mit konstanter Teilchenzahl, Temperatur und konstantem Druck (N,p,T-Ensemble) wird das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht

gebracht. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden mit der *leap-frog* Variante des Verlet Algorithmus [58] gelöst, und die Geometrie der Wassermoleküle mit dem SETTLE Algorithmus [287] konstant gehalten. Temperatur (Kopplungskonstante 0,1 ps) und Druck (Kopplungskonstante 1,0 ps) werden jeweils durch Kopplung des gesamten Systems an die Referenzwerte konstant gehalten. Die Kopplung erfolgt entweder für Druck und Temperatur nach BERENDSEN oder es wird die Druckkopplung nach Parrinello–Rahman [302, 303] und die Temperaturkopplung nach Nosé–Hoover [295, 299] verwendet. Die isotherme Kompressibilität entspricht dem experimentellen Wert des Wassers bei 300 K und 101,3 kPa ($4,5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ [84]). Positionen und Geschwindigkeiten der Moleküle werden alle 100 Schritte und die Energien alle 50 Schritte abgespeichert. Bei den Systemen mit 216 Molekülen wird ein *cutoff* von 0,9 nm¹ und bei denen mit 820 Molekülen ein *cutoff* von 0,9 nm oder 1,2 nm verwendet. Die Nachbarschaftsliste wird alle 10 Schritte aktualisiert. Bei Simulationen mit RF oder GRF wird ein Wert von 78,5 und in allen anderen Fällen (*cutoff*, PME) ein Wert von 1,0 für die Dielektrizitätskonstante des Mediums verwendet, weil die Kraftfelder unter Verwendung dieser Zahlenwerte parametrisiert sind [15]. Korrekturen für die Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* werden unterschiedlich gehandhabt. Bei den Simulationen wird entweder keine Korrektur (DispCorr = No), nur eine Energiekorrektur (DispCorr = Ener) oder eine Korrektur von Druck und Energie (DispCorr = EnerPres) während der Simulation fortlaufend durchgeführt.

7.2.1.2 Simulationsparameter

Für die Steuerung der Simulationen wird bei GROMACS unter anderem eine Datei mit der Endung .mdp verwendet. Die folgenden Zeilen zeigen den Inhalt einer dieser Dateien, mit der eine der in dem Abschnitt 7.2.1.1 beschriebenen Simulationen durchgeführt wird. Die Bedeutung der einzelnen Simulationsparameter ist in dem Handbuch von GROMACS erklärt [84].

¹Bei TIP5P wird die Kantenlänge des Systems im Laufe der Simulationen teilweise so klein, dass ein geringerer Wert von 0,8 nm für den *cutoff* gewählt werden muss.

dt	=	0.002	; time step
nsteps	=	500000	; number of steps
nstcomm	=	1	; reset c.o.m. motion
nstxout	=	100	; write coords
nstvout	=	100	; write velocities
nstlog	=	50	; print to logfile
nstenergy	=	50	; print energies
nstlist	=	10	; update pairlist
ns_type	=	simple	; pairlist method
rlist	=	0.9	; cut-off for ns
rvdw	=	0.9	; cut-off for vdw
rcoulomb	=	0.9	; cut-off for coulomb
coulombtype	=	Reaction-Field	
epsilon_r	=	78.5	
Tcoupl	=	nose-hoover	; temperature coupling
ref_t	=	300	
tc-grps	=	System	
tau_t	=	0.1	
Pcoupl	=	Parrinello-Rahman	; pressure bath
Pcoupltype	=	isotropic	; pressure geometry
tau_p	=	1.0	; p-coupling time
compressibility	=	4.5e-5	
ref_p	=	1.0	
gen_vel	=	yes	; generate initial velocities
gen_temp	=	300	; initial temperature
gen_seed	=	1993	; random seed
constraints	=	all-angles	
constraint_algorithm	=	shake	
DispCorr	=	No	

7.2.2 Methan

7.2.2.1 Durchführung

Es wird ein kubisches System mit 128 Molekülen und periodischen Randbedingungen mit *minimum image convention* simuliert. Während einer Simulationsdauer von 1 ns Dauer (500.000 Schritte) mit konstanter Teilchenzahl, Temperatur und konstantem Druck (N,p,T-Ensemble) wird das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden mit der *leap-frog* Variante des Verlet Algorithmus gelöst [58]. Temperatur (111 K, Kopplungskonstante 0,1 ps) und Druck (101,3 kPa, Kopplungskonstante 0,1 ps) werden wie bei JORGENSEN *et al.* gewählt [78] und jeweils durch Kopplung des gesamten Systems mit den BERENDSEN Algorithmen [293] konstant gehalten. Positionen und Geschwindigkeiten der Moleküle werden alle 100 Schritte und die Energien alle 50 Schritte abgespeichert. Der *cutoff* beträgt 0,95 nm und die Nachbarschaftsliste wird alle

10 Schritte aktualisiert. Als Wert für die Dielektrizitätskonstante des Mediums wird 1,0 verwendet, weil die Kraftfelder unter Verwendung dieses Zahlenwertes parametrisiert sind [15]. Für die isotherme Kompressibilität wird der Wert des reinen Methans bei 111 K und 101,3 kPa ($157 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ [337]) verwendet. Die Lennard–Jones–Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* werden während der Simulation um Druck und Energie korrigiert.

7.2.2.2 Simulationsparameter

dt	=	0.002	; time step
nsteps	=	500000	; number of steps
nstcomm	=	1	; reset c.o.m. motion
nstxout	=	100	; write coords
nstvout	=	100	; write velocities
nstlog	=	50	; print to logfile
nstenergy	=	50	; print energies
nstlist	=	10	; update pairlist
ns_type	=	simple	; pairlist method
rlist	=	0.95	; cut-off for ns
coulombtype	=	Cut-off	
epsilon_r	=	1.0	
DispCorr	=	EnerPres	
compressibility	=	157e-6	; Methan am Siedepunkt
rvdw	=	0.95	; cut-off for vdw
rcoulomb	=	0.95	; cut-off for coulomb
Tcoupl	=	berendsen	; temperature coupling
ref_t	=	111	
tc-grps	=	System	
tau_t	=	0.1	
Pcoupl	=	berendsen	; pressure bath
Pcoupltype	=	isotropic	; pressure geometry
tau_p	=	0.1	; p-coupling time
ref_p	=	1.013	
gen_vel	=	yes	; generate initial velocities
gen_temp 6	=	111	; initial temperature
gen_seed	=	1993	; random seed

7.3 Parameteroptimierung

7.3.1 Test Anzahl Lambda

7.3.1.1 Simulation der Ausgangskonfiguration

Es werden kubische Systeme mit 216 Wassermolekülen und einem Methanmolekül mit periodischen Randbedingungen und *minimum image convention* simuliert. Die Wechselwirkungen zwischen Methan- und Wassermolekülen werden mit der Mischungsregel nach Lorentz–Berthelot (Gleichung 3.4) berechnet. Mit einer Simulation von 500 ps Dauer (500.000 Schritte) mit konstanter Teilchenzahl, Temperatur (300 K) und konstantem Druck (100 kPa) wird das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden mit der *leap-frog* Variante des Verlet Algorithmus [58] gelöst und die Geometrie der Wassermoleküle mit dem SETTLE Algorithmus [287] konstant gehalten. Temperatur (Nosé–Hoover Algorithmus [295, 299], Kopplungskonstante 1,0 ps) und Druck (Parrinello–Rahman Algorithmus [302, 303], Kopplungskonstante 0,1 ps) werden jeweils durch Kopplung des gesamten Systems an die Referenzwerte konstant gehalten. Für die isotherme Kompressibilität wird der experimentelle Wert des Wassers bei 300 K und 101,3 kPa von $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ verwendet [84]. Die Positionen, Geschwindigkeiten und Energien der Moleküle werden alle 100 Schritte abgespeichert. Es wird ein *cutoff* von 0,9 nm verwendet, und die Nachbarschaftsliste alle 10 Schritte aktualisiert. Es wird ein *Reaction-Field* mit einem Wert von 78,5 für die Dielektrizitätskonstante des Mediums verwendet. Die Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* werden während der Simulation um Energie und Druck korrigiert.

7.3.1.2 Simulationsparameter

ref_t	=	300
ref_p	=	1
gen_temp	=	300
integrator	=	md
dt	=	0.001
nsteps	=	500000
comm_mode	=	Angular
ns_type	=	grid
pbc	=	xyz
rlist	=	0.9
coulombtype	=	Reaction-Field
rcoulomb	=	0.9
epsilon_r	=	78.5
rvdw	=	0.9
DispCorr	=	EnerPres
tcoupl	=	nose-hoover
tc-grps	=	System
tau_t	=	0.1
pcoupl	=	Parrinello-Rahman
pcoupltype	=	isotropic
compressibility	=	4.5e-5
tau_p	=	1
gen_vel	=	yes
gen_seed	=	-1
constraints	=	all-angles
constraint_algorithm	=	shake
optimize_fft	=	yes
free_energy	=	no

7.3.1.3 TI

Bis auf Simulationsdauer, Intervalle zum Abspeichern der verschiedenen Daten und den speziell für Simulationen zur Bestimmung der freien Solvatationsenergie notwendigen Parametern erfolgen diese Simulationen mit den gleichen Parametern wie die vorausgehenden Simulationen, um das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht zu bringen. Ausgehend von der Gleichgewichtskonfiguration werden 41 Simulationen von 600 ps Dauer (600.000 Schritte) durchgeführt. Die Positionen, Geschwindigkeiten und auf die Moleküle wirkenden Kräfte werden alle 10.000 Schritte und die Energien alle 100 Schritte abgespeichert. Bei jeder dieser Simulationen wird ein anderer konstanter Wert für λ im Bereich von 0 bis 1 verwendet. Die Werte sind innerhalb dieses Bereiches äquidistant verteilt. Ein Wert $\lambda = 0$ entspricht dabei einem System mit unveränderter Wechselwirkung zwischen dem Methan- und den

Wassermolekülen. Bei $\lambda = 1$ werden sämtliche Wechselwirkungen des Methanmoleküls mit seiner Umgebung gleich Null gesetzt, aber seine Masse beibehalten. Um auftretende Singularitäten bei einem Wert λ von nahezu 0 oder eins zu vermeiden, werden *soft-core* Potenziale [42, 84] ($\alpha = 1,51$, $\sigma = 0,3$) verwendet.

7.3.1.4 Simulationsparameter

dt	=	0.002	; time step
nsteps	=	500000	; number of steps
nstcomm	=	1	; reset c.o.m. motion
nstxout	=	100	; write coords
nstvout	=	100	; write velocities
nstlog	=	50	; print to logfile
nstenergy	=	50	; print energies
nstlist	=	10	; update pairlist
ns_type	=	simple	; pairlist method
rlist	=	0.9	; cut-off for ns
rvdw	=	0.9	; cut-off for vdw
rcoulomb	=	0.9	; cut-off for coulomb
coulombtype	=	Reaction-Field	
epsilon_r	=	78.5	
Tcoupl	=	nose-hoover	; temperature coupling
ref_t	=	300	
tc-grps	=	System	
tau_t	=	0.1	
Pcoupl	=	Parrinello-Rahman	; pressure bath
Pcoupltype	=	isotropic	; pressure geometry
tau_p	=	1.0	; p-coupling time
compressibility	=	4.5e-5	
ref_p	=	1.0	
gen_vel	=	yes	; generate initial velocities
gen_temp	=	300	; initial temperature
gen_seed	=	1993	; random seed
constraints	=	all-angles	
constraint_algorithm	=	shake	
DispCorr	=	No	

7.3.2 Test des Einflusses der Systemgröße

7.3.2.1 Simulation der Ausgangskonfiguration

Es werden kubische Systeme mit 125, 216 und 820 Wassermolekülen und einem Methanmolekül mit periodischen Randbedingungen und *minimum image convention* simuliert. Die Wechselwirkungen zwischen Methan- und Wassermolekülen werden mit der Mischungsregel nach Lorentz-Berthelot (Gleichung 3.4 [78]) berechnet. Durch

eine Simulation von 500 ps Dauer (500.000 Schritte) mit konstanter Teilchenzahl, Temperatur (300 K) und konstantem Druck (100 kPa) wird das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden mit der *leap-frog* Variante des Verlet Algorithmus [58] gelöst, und die Geometrie der Wassermoleküle mit dem SETTLE Algorithmus [287] konstant gehalten. Temperatur (Nosé–Hoover [295, 299], Kopplungskonstante 1,0 ps) und Druck (Parrinello–Rahman [302, 303], Kopplungskonstante 0,1 ps) werden jeweils durch Kopplung des gesamten Systems an die Referenzwerte konstant gehalten. Die isotherme Kompressibilität entspricht dem experimentellen Wert des Wassers bei 300 K und 101,3 kPa ($4,5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ [84]). Positionen, Geschwindigkeiten und Energien der Moleküle werden alle 100 Schritte abgespeichert. Es wird ein *cutoff* von 0,5 nm, 0,9 nm oder 1,2 nm verwendet, und die Nachbarschaftsliste alle 10 Schritte aktualisiert. Die Dielektrizitätskonstante des Mediums für das *Reaction-Field* beträgt 78,5. Die Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* werden während der Simulation um Energie und Druck korrigiert.

7.3.2.2 Simulationsparameter

ref_t	=	300
ref_p	=	1
gen_temp	=	300
integrator	=	md
dt	=	0.001
nsteps	=	500000
comm_mode	=	Angular
ns_type	=	grid
pbc	=	xyz
rlist	=	0.9
coulombtype	=	Reaction-Field
rcoulomb	=	0.9
epsilon_r	=	78.5
rwdw	=	0.9
DispCorr	=	EnerPres
tcoupl	=	nose-hoover
tc-grps	=	System
tau_t	=	0.1
pcoupl	=	Parrinello-Rahman
pcoupltype	=	isotropic
compressibility	=	4.5E-5
tau_p	=	1
gen_vel	=	yes
gen_seed	=	-1
constraints	=	all-angles
constraint_algorithm	=	shake
optimize_fft	=	yes
free_energy	=	no

7.3.2.3 TI

Bis auf Simulationsdauer, Intervalle zum Abspeichern der verschiedenen Daten und den speziell für Simulationen zur Bestimmung der freien Solvatationsenergie notwendigen Parametern erfolgen diese Simulationen mit den gleichen Parametern wie die Simulationen, um das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht zu bringen. Ausgehend von der Gleichgewichtskonfiguration werden 21 Simulationen von 600 ps Dauer (600.000 Schritte) durchgeführt. Die Positionen, Geschwindigkeiten und auf die Moleküle wirkenden Kräfte werden alle 10.000 Schritte und die Energien alle 100 Schritte abgespeichert. Bei jeder dieser Simulationen wird ein anderer konstanter Wert für λ im Bereich von 0 bis 1 verwendet. Die Werte sind innerhalb dieses Bereiches äquidistant verteilt. Ein Wert $\lambda = 0$ entspricht dabei einem System mit unveränderter Wechselwirkung zwischen dem Methan- und den Wassermolekü-

len. Bei $\lambda = 1$ werden sämtliche Wechselwirkungen des Methanmoleküls mit seiner Umgebung gleich Null gesetzt, aber seine Masse beibehalten. Um auftretende Singularitäten bei Werten von λ von nahezu 0 oder eins zu vermeiden, werden *soft-core* Potenziale [42, 84] ($\alpha = 1,51$, $\sigma = 0,3$) verwendet.

7.3.2.4 Simulationsparameter

dt	=	0.002	; time step
nsteps	=	500000	; number of steps
nstcomm	=	1	; reset c.o.m. motion
nstxout	=	100	; write coords
nstvout	=	100	; write velocities
nstlog	=	50	; print to logfile
nstenergy	=	50	; print energies
nstlist	=	10	; update pairlist
ns_type	=	simple	; pairlist method
rlist	=	0.9	; cut-off for ns
rvdw	=	0.9	; cut-off for vdw
rcoulomb	=	0.9	; cut-off for coulomb
coulombtype	=	Reaction-Field	
epsilon_r	=	78.5	
Tcoupl	=	nose-hoover	; temperature coupling
ref_t	=	300	
tc-grps	=	System	
tau_t	=	0.1	
Pcoupl	=	Parrinello-Rahman	; pressure bath
Pcoupltype	=	isotropic	; pressure geometry
tau_p	=	1.0	; p-coupling time
compressibility	=	4.5e-5	
ref_p	=	1.0	
gen_vel	=	yes	; generate initial velocities
gen_temp	=	300	; initial temperature
gen_seed	=	1993	; random seed
constraints	=	all-angles	
constraint_algorithm	=	shake	
DispCorr	=	No	

7.4 Simplex Algorithmus

7.4.1 Ablauf

Die prinzipielle Funktionsweise des eingesetzten downhill-Simplex Algorithmus wird in dem Abschnitt 3.8 dargestellt. Als Schrittweite des Simplex Algorithmus für ϵ und σ wird ein Wert von 0,1 verwendet. Die restlichen Parameter des Simplex betragen

$\alpha = 1$, $\beta = 0,5$ und $\gamma = 2$. Als Abbruchkriterium wird ein Toleranzwert von 0,1 gewählt. Der Zielwert für den Simplex beträgt 6,9065 kJ/mol.

Als Startwert für die Wechselwirkung zwischen der das Methan representierenden Lennard–Jones Sphäre und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls wird ein mit einer Mischungsregel (Gleichung 3.4) [78] berechnetes Potenzial aus dem SPC/E [104] Wassermolekülmodell und dem OPLS–UA [78] Kraftfeld verwendet.

Nach dem Start des PERL–Skriptes wird zunächst für das voreingestellte Wechselwirkungspotenzial eine Simulation durchgeführt, um ein System im thermodynamischen Gleichgewicht zu erhalten. Mit diesem Gleichgewichtssystem werden dann weitere Simulationen durchgeführt, um mit der thermodynamischen Integration [11, 41, 84, 323–325] das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser zu berechnen. Die Suche nach dem Minimum der Zielfunktion läuft dann bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums nach dem im Abschnitt 3.8 beschriebenen Schema ab.

Um die Suche des Simplex nach dem besten Wechselwirkungspotenzial nachvollziehen zu können, werden σ , ϵ , Exzess chemisches Potenzial und Ergebnis der Zielfunktion jeden Schrittes in einer Datei gespeichert.

7.4.2 Gleichgewichtseinstellung

7.4.2.1 Durchführung

Es werden kubische Systeme mit 125 Wassermolekülen und einem Methanmolekül mit periodischen Randbedingungen und *minimum image convention* simuliert. Die Wechselwirkungen zwischen Methan– und Wassermolekülen werden mit dem aus dem Simplex Algorithmus erhaltenen Wechselwirkungsparametern berechnet. Durch eine Simulation von 20 ps Dauer (20.000 Schritte) mit konstanter Teilchenzahl, Temperatur und konstantem Druck ((N,p,T)-Ensemble) wird das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden mit der *leap–frog* Variante des Verlet Algorithmus gelöst [58] und die Geometrie der Wassermoleküle mit dem SETTLE Algorithmus [287] konstant gehalten. Temperatur (Nosé–Hoover [295, 299], Kopplungskonstante 1,0 ps, 277 K) und Druck (Parrinello–Rahman [302, 303], Kopplungskonstante 0,1 ps, 100 kPa) werden jeweils durch Kopplung des gesamten Systems an die Referenzwerte konstant gehalten. Die isotherme Kompressibilität entspricht dem experimentellen Wert des Wassers bei 300 K und 101,3 kPa ($4,5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ [84]). Positionen, Geschwindigkeiten und Energien der Moleküle werden nach jedem Zeitschritt abgespeichert. Der *cutoff* Radius beträgt 0,5 nm und die Nachbarschaftsliste wird nach jedem Zeitschritt aktualisiert. Für die elektrostatischen Wechselwirkungen großer Reichweite wird ein *Reaction–Field* mit dem experimentellen Wert des reinen Wassers (78,5)

bei 298 K und 100 kPa für die Dielektrizitätskonstante des Mediums verwendet [84]. Die Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* werden während der Simulation um Energie und Druck korrigiert.

7.4.2.2 Simulationsparameter

ref_t	=	277
ref_p	=	1
gen_temp	=	277
integrator	=	md
dt	=	<i>0.001</i>
nsteps	=	20000
nstxout	=	10000
nstlog	=	10000
nstenergy	=	10000
comm_mode	=	Angular
ns_type	=	grid
pbcb	=	<i>xyz</i>
rlist	=	0.7
coulombtype	=	Reaction–Field
rcoulomb	=	0.7
epsilon_r	=	78.5
rvdw	=	0.7
DispCorr	=	EnerPres
tcoupl	=	nose–hoover ; temperature coupling
tc-grps	=	System
tau_t	=	0.1
pcoupl	=	Parrinello–Rahman
pcoupltype	=	isotropic
compressibility	=	<i>4.5E-5</i>
tau_p	=	1
gen_vel	=	<i>yes</i>
gen_seed	=	-1
constraints	=	all–angles
constraint_algorithm	=	shake
optimize_fft	=	yes
free_energy	=	<i>no</i>

7.4.3 TI

7.4.3.1 Durchführung

Bis auf Simulationsdauer, Intervalle zum Abspeichern der verschiedenen Daten und den speziell für Simulationen zur Bestimmung der freien Solvatationsenergie notwendigen Parametern erfolgen diese Simulationen mit den gleichen Parametern wie die vorausgehenden Simulationen. Ausgehend von der Gleichgewichtskonfiguration wer-

den Simulationen von 50 ps Dauer (50.000 Schritte) durchgeführt. Die Positionen, Geschwindigkeiten und auf die Moleküle wirkenden Kräfte werden alle 10.000 Schritte und die Energien nach jedem Schritt abgespeichert. Für λ werden die Werte 0,0, 0,2, 0,3, 0,35, 0,4, 0,425, 0,45, 0,475, 0,5, 0,525, 0,55, 0,575, 0,6, 0,65, 0,7, 0,75, 0,8, 0,9, 1,0 verwendet. Ein Wert $\lambda = 0$ entspricht dabei einem System mit unveränderter Wechselwirkung zwischen dem Methan- und den Wassermolekülen. Bei $\lambda = 1$ werden sämtliche Wechselwirkungen des Methanmoleküls mit seiner Umgebung gleich Null gesetzt, aber seine Masse beibehalten. Um auftretende Singularitäten bei Werten für λ von nahezu 0 oder eins zu vermeiden, werden *soft-core* Potenziale [42, 84] ($\alpha = 1,51$, $\sigma = 0,3$) verwendet.

7.4.3.2 Simulationsparameter

ref_t	=	277
ref_p	=	1
gen_temp	=	277
integrator	=	md
dt	=	<i>0.001</i>
nsteps	=	50000
nstxout	=	10000
nstlog	=	10000
nstenergy	=	10000
comm_mode	=	Angular
ns_type	=	grid
pbcs	=	<i>xyz</i>
rlist	=	0.7
coulombtype	=	Reaction-Field
rcoulomb	=	0.7
epsilon_r	=	78.5
rvdw	=	0.7
DispCorr	=	EnerPres
tcoupl	=	nose-hoover ; temperature coupling
tc-grps	=	System
tau_t	=	0.1
pcoupl	=	Parrinello-Rahman
pcoupltype	=	isotropic
compressibility	=	<i>4.5E-5</i>
tau_p	=	1
gen_vel	=	<i>yes</i>
gen_seed	=	-1
constraints	=	all-angles
constraint_algorithm	=	shake
optimize_fft	=	yes
free_energy	=	yes
delta_lambda	=	0
sc_alpha	=	1.51
sc_sigma	=	<i>0.3</i>

7.5 Simulation von Methan in Wasser

7.5.1 Simulation der Ausgangskonfiguration

7.5.1.1 Durchführung

Es werden kubische Systeme mit 216, 820 oder 1.404 Wassermolekülen und einem Methanmolekül mit periodischen Randbedingungen und *minimum image convention* simuliert. Die Wechselwirkungen zwischen Methan- und Wassermolekülen

werden entweder mit einer Mischungsregel (siehe Abschnitt 3.2.3) [10, 61, 78, 84, 127, 129] oder dem in dieser Arbeit neu entwickelten Wechselwirkungspotenzial ($\sigma = 356$ nm, $\epsilon = 1,013125$ kJ/mol) berechnet. Mit einer Simulation von 500 ps Dauer (500.000 Schritte) mit konstanter Teilchenzahl, Temperatur und konstantem Druck ((N,p,T)–Ensemble) wird das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht gebracht. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden mit der *leap-frog* Variante des Verlet Algorithmus [58] gelöst, und die Geometrie der Wassermoleküle mit dem SETTLE Algorithmus [287] konstant gehalten. Temperatur (Nosé–Hoover [295, 299], Kopplungskonstante 1,0 ps) und Druck (Parrinello–Rahman [302, 303], Kopplungskonstante 0,1 ps) werden jeweils durch Kopplung des gesamten Systems an die Referenzwerte konstant gehalten. Die isotherme Kompressibilität entspricht dem experimentellen Wert des Wassers bei 300 K und 101,3 kPa ($4,5 \cdot 10^{-10}$ Pa $^{-1}$ [84]). Positionen, Geschwindigkeiten und Energien der Moleküle werden alle 100 Schritte abgespeichert. Es wird ein *cutoff* Radius von 0,9 nm, 1,2 nm oder 1,4 nm verwendet, und die Nachbarschaftsliste alle 10 Schritte aktualisiert. Bei Simulationen mit einem *Reaction-Field* [10, 15, 84] wird ein Wert von 78,5 und bei Verwendung eines einfachen *cutoff* ein Wert von 1,0 für die Dielektrizitätskonstante des Mediums verwendet, weil die eingesetzten Kraftfelder unter Verwendung dieser Zahlenwerte entwickelt sind. Die Lennard–Jones Wechselwirkungen jenseits des *cutoff* werden während der Simulation um Energie und Druck korrigiert.

7.5.1.2 Simulationsparameter

ref_t	=	300
ref_p	=	1
gen_temp	=	300
integrator	=	md
dt	=	0.001
nsteps	=	500000
comm_mode	=	Angular
ns_type	=	grid
pbc	=	xyz
rlist	=	0.9
coulombtype	=	Reaction-Field
rcoulomb	=	0.9
epsilon_r	=	78.5
rvdw	=	0.9
DispCorr	=	EnerPres
tcoupl	=	nose-hoover ; temperature coupling
tc-grps	=	System
tau_t	=	0.1
pcoupl	=	Parrinello-Rahman
pcoupltype	=	isotropic
compressibility	=	4.5E-5
tau_p	=	1
gen_vel	=	yes
gen_seed	=	-1
constraints	=	all-angles
constraint_algorithm	=	shake
optimize_fft	=	yes
free_energy	=	no

7.5.2 TI

7.5.2.1 Durchführung

Bis auf Simulationsdauer, Intervalle zum Abspeichern der verschiedenen Daten und den speziell für Simulationen zur Bestimmung der freien Solvatationsenergie notwendigen Parametern erfolgen diese Simulationen mit den gleichen Parametern wie die Simulationen, um das System in sein thermodynamisches Gleichgewicht zu bringen. Ausgehend von der Gleichgewichtskonfiguration werden 21 Simulationen von 600 ps Dauer (600.000 Schritte) durchgeführt. Positionen, Geschwindigkeiten und die auf die Moleküle wirkenden Kräfte werden alle 10.000 Schritte und die Energien alle 100 Schritte abgespeichert. Bei jeder dieser Simulationen wird ein anderer konstanter Wert für λ im Bereich von 0 bis 1 verwendet. Die Werte sind innerhalb dieses Bereiches äquidistant verteilt. Ein Wert $\lambda = 0$ entspricht dabei einem

System mit unveränderter Wechselwirkung zwischen dem Methan- und den Wassermolekülen. Bei $\lambda = 1$ werden sämtliche Wechselwirkungen des Methanmoleküls mit seiner Umgebung gleich Null gesetzt, aber seine Masse beibehalten. Um auftretende Singularitäten bei Werten für λ von nahezu 0 oder eins zu vermeiden, werden *soft-core* [42, 84] Potenziale ($\alpha = 1,51$, $\sigma = 0,3$) verwendet.

7.5.2.2 Simulationsparameter

ref_t	=	300	
ref_p	=	1	
gen_temp	=	300	; initial temperature
integrator	=	md	
dt	=	0.001	; time step
nsteps	=	600000	; number of steps
nstlog	=	10000	; print to logfile
nstvout	=	10000	; write velocities
nstxout	=	10000	; write coords
comm_mode	=	Angular	
ns_type	=	grid	; pairlist method
pbc	=	xyz	
rlist	=	0.9	; cut-off for ns
coulombtype	=	Reaction-Field	
rcoulomb	=	0.9	; cut-off for coulomb
epsilon_r	=	78.5	
rvdw	=	0.9	; cut-off for vdw
DispCorr	=	EnerPres	
tcoupl	=	nose-hoover	; temperature coupling
tc-grps	=	System	
tau_t	=	0.1	
pcoupl	=	Parrinello-Rahman	; pressure bath
pcoupltype	=	isotropic	; pressure geometry
compressibility	=	4.5E-5	
tau_p	=	1	; p-coupling time
gen_vel	=	yes	; generate initial velocities
gen_seed	=	-1	; random seed
constraints	=	all-angles	
constraint_algorithm	=	shake	
optimize_fft	=	yes	
free_energy	=	yes	
delta_lambda	=	0	
sc_alpha	=	1.51	
sc_sigma	=	0.3	
init_lambda	=	1	; Parametereintrag automatisch generiert

7.6 Auswertung

7.6.1 Dichte

Die mittlere Dichte des Systems wird mit dem Programm `g_energy` aus dem Programmpaket GROMACS berechnet. Bis auf die ersten 200 ps wird die gesamte Trajektorie ausgewertet.

7.6.2 Mittlere Potenzielle Energie

Die mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls des Systems wird mit dem Programm `g_energy` aus dem Programmpaket GROMACS berechnet. Weil sich zu Beginn der Simulation erst das thermodynamische Gleichgewicht einstellen muss, werden die ersten 200 ps für die Berechnung der mittleren potenziellen Energie nicht verwendet. Die Steigungen der Simulationsreihen werden aus allen für die jeweiligen Simulationsbedingungen vorhandenen eigenen Simulationsergebnissen unter Verwendung der unten aufgeführten Befehlsfolge mit dem Programm `gnuplot`, das einen Marquardt–Levenberg Algorithmus (nicht–lineare Methode der kleinsten Quadrate) verwendet, bestimmt.

```
set terminal x11
U(x) = a + b*x
fit U(x) „.../DATEN/Lit_TIP5P_EPot_Temp.dat“
index 1 using 1:2 via a, b
```

7.6.3 Radiale Verteilungsfunktion

Die für die Auswertung der radialen Verteilungsfunktionen notwendigen Index–Dateien werden mit dem Programm `make_ndx` aus dem Programmpaket GROMACS erzeugt. Die jeweilige radiale Verteilungsfunktion wird mit dem Programm `g_rdf` aus dem Programmpaket GROMACS berechnet. Weil das System sein thermodynamisches Gleichgewicht erst erreichen muss, werden die ersten 200 ps der Trajektorien bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Die Bestimmung der Positionen der Extrema und ihrer Intensitäten erfolgt durch Ablesen.

7.6.4 Koordinationszahl

Für die Bestimmung der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationssphäre des Methanmoleküls wird zunächst die radiale Verteilungsfunktion der Wassermoleküle um das Methanmolekül berechnet. Als Kriterium für den Ort der Wassermoleküle werden die Positionen der Sauerstoffmoleküle ausgewählt. Die erste Solvatationssphäre wird so definiert, dass sie bei einem Abstand von 0 nm zu dem Methanmolekül beginnt und an dem ersten Minimum der radialen Verteilungsfunktion

endet. Die Lage des Minimums wird aus den Graphen der radialen Verteilungsfunktionen abgelesen. Mit dem Programm `g_dist` aus dem Paket `GROMACS` wird dann aus der Trajektorie bestimmt, wie viele Sauerstoffatome in jedem abgespeicherten Simulationsschritt innerhalb dieses Abstandes von dem Methanmolekül positioniert sind. Durch Teilen der Gesamtzahl an Sauerstoffatomen innerhalb des Abstandes durch die Anzahl der ausgewerteten Konfigurationen des Systems wird die mittlere Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationssphäre erhalten.

7.6.5 Exzess chemisches Potenzial

μ wird aus einer Simulationsreihe berechnet, bei denen bis auf unterschiedliche Werte für λ alle übrigen Simulationsbedingungen identisch gehalten werden. Es wird der Mittelwert für die ΔG der gesamten Trajektorie für die einzelnen Simulationen mit unterschiedlichen Werten für λ berechnet. Diese Mittelwerte werden mit der Trapezregel numerisch integriert. Der dabei erhaltene Zahlenwert entspricht dem Exzess chemischen Potenzial des Methans ins Wasser (siehe Abschnitt 3.7.3).

7.6.6 Henry–Konstante

Die Henry–Konstante wird nach Gleichung 3.101 aus dem Exzess chemischen Potenzial des Methans in Wasser und der simulierten Dichte des reinen Wasser unter gleichen Simulationsbedingungen berechnet (siehe Abschnitt 3.7.3).

7.6.7 Spline

Die Splines in den Diagrammen werden mit der Software `gnuplot` erstellt. Die Parameter der Splines sind alle identisch und können der folgenden Beispieldatei entnommen werden.

```
set terminal x11
M = 0.0180152
R = 8.31441
plot './DATEN/methan_loesl_24.dat' using 1:((R*$1*$2)*
exp((($3*1000)/(R*$1))/(M*1000000))):(0.0001) smooth acspline
title „EIGENES“ with lines,
 './DATEN/Lit_Err01_chemPots.dat' index 1 using 1:($2*100):
(0.0001) smooth acspline title „Err01“ with lines,
 './DATEN/Lit_Bon02_Henry.dat' using 1:(exp($2)/10):(0.0001)
smooth acspline title „Bon2“ with lines,
 './DATEN/methan_Henry_exp.dat' using 1:2:(0.0001) smooth
acspline title „Experiment“ with lines
pause -1
```

7.6.8 Polynom

Die verschiedenen Polynome werden mit der Software `gnuplot` bestimmt. Alle Polynome werden mit den gleichen Parametern ermittelt. Die Parameter werden im folgenden aufgelistet.

```
set terminal x11
S(x) = -(b+(2*c*x)+(3*d*(x**2))+(4*e*(x**3)))
P(x) = a + b*x + c*x**2 + d*x**3 + e*x**4
H(x) = a-c*x**2-2*d*x**3-3*e*x**4
fit S(x) ,,,/DATEN/methan_loesl_20.dat"using
1:2 via b, c, d, e
fit P(x) ,,,/DATEN/methan_loesl_23.dat"using
1:3 via a, b, c, d, e
fit H(x) ,,,/DATEN/methan_loesl_20.dat"using
1:2 via a, c, d, e
```

Kapitel 8

Zusammenfassung

Das Phänomen der hydrophoben Solvation ist von FRANK und EVANS bereits 1945 bearbeitet worden, und ist bis zum heutigen Tage ein aktiver Forschungsgegenstand geblieben. Während FRANK und EVANS noch experimentelle thermodynamische Daten verwendet haben, um daraus eine physikalische Interpretation für die Struktur des Wassers um den gelösten apolaren Stoff zu entwickeln, ermöglicht es die rasante Verbesserung der Rechenleistung mittlerweile, dieses Gebiet mit der Unterstützung von Computern zu bearbeiten.

Während die Leistung heutiger Computer für die quantenchemische Berechnung der hydrophoben Solvation jenseits der ersten Solvationshülle noch nicht ausreicht, haben sich Molekulardynamik und Monte Carlo für diesen Zweck bereits als erfolgreiche und praktikable Werkzeuge erwiesen. Beide Verfahren beruhen auf den Prinzipien der statistischen Thermodynamik. Während mit Monte Carlo thermodynamische und strukturelle Eigenschaften bestimmt werden können, ermöglicht die Molekulardynamik zusätzlich die Untersuchung der Kinetik.

Die Molekulardynamik beruht auf der Integration der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen für die Teilchen im eingeschlossenen Volumen. Die sich daraus ergebende Kenntnis von Ort und Impuls der Teilchen als Funktion der Zeit entspricht einer vollständigen Beschreibung des Systems im klassischen Sinn. Die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte werden mit klassischen Kraftfeldern beschrieben. Diese Kraftfelder basieren häufig auf einer Reihe mehr oder weniger willkürlicher Annahmen und bestehen aus verschiedenen mathematischen Funktionen und Wechselwirkungsparametern.

Am Beispiel des Modellsystems von Methan in Wasser für die hydrophobe Solvation werden ausgewählte thermodynamische und strukturelle Eigenschaften mit eigenen molekulardynamischen Simulationen berechnet, ausgewertet und mit aus Simulationen und Experimenten in der Literatur bereits bekannten Daten vergli-

chen. Um der besonderen technischen Relevanz der Henry–Konstanten Rechnung zu tragen, konzentriert sich diese Arbeit vor allem auf die Berechnung dieser Größe. Die weiteren untersuchten thermodynamischen Größen von Methan in Wasser sind das Exzess chemische Potenzial, die Exzessenthalpie und die Exzessentropie. Als strukturelle Eigenschaften werden radiale Verteilungsfunktionen und die Anzahl der Wassermoleküle um das Methan in der ersten Solvatationssphäre untersucht.

Das für eine molekulardynamische Simulation ausgewählte Kraftfeld ist von größter Bedeutung für die erfolgreiche Reproduktion der experimentellen Daten. Daher sollen aus den in der Literatur am häufigsten eingesetzten Kraftfeldern diejenigen verwendet werden, die ausgewählte experimentelle Daten der reinen Phasen Methan und Wasser am besten reproduzieren.

Die Ergebnisse der zahlreichen, in der Literatur beschriebenen Simulationen der ausschließlich aus Wasser oder Methan bestehenden Systeme sind aber durch ihre zahlreichen unterschiedlichen Simulationsparameter nicht miteinander vergleichbar. Es ist daher zwingend notwendig, Simulationen von nur aus Wasser oder Methan bestehenden Systemen mit den in der Literatur am häufigsten eingesetzten Wasser- und Methanmodellen mit vergleichbaren Simulationsparametern durchzuführen. Die aus diesen Simulationen erhaltenen Werte für Dichte, mittlere potenzielle Energie eines Moleküls und den radialen Verteilungsfunktionen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und einigen weiteren Simulationsparametern werden mit Literatursimulationen und experimentellen Daten verglichen. Aus diesen Daten werden die für Simulationen von Methan in Wasser am besten geeigneten Modelle ausgewählt. Das Kriterium für die Auswahl ist die möglichst gute Übereinstimmung der aus den eigenen Simulationen erhaltenen Daten mit dem Experiment.

Die eigenen Simulationen bei 300 K und 100 kPa mit den Wassermodellen SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P reproduzieren die Dichten der Literatursimulationen sehr gut. Bei TIP5P sind die eigenen Dichten im Vergleich mit der Literatur tendenziell zu gering, weil dieses relativ neu entwickelte Potential mit einem Verfahren für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite parametrisiert wurde (einfacher *cutoff*), das nicht mehr Stand der aktuellen Simulationstechnik ist. Für MSPC/E konnte in der zur Verfügung stehenden Literatur kein Vergleichswert gefunden werden. Während mit SPC/E, TIP3P, TIP4P und TIP5P bei mindestens einer Simulation ein dem Experiment entsprechender Wert für die Dichte erhalten wird, liegen die Dichten mit dem als eines der ersten Wassermodelle entwickelten SPC immer zu niedrig und mit MSPC/E zu hoch. Der Grund für das schlechte Abschneiden von MSPC/E dürfte die Tatsache sein, dass es speziell für den Zweck entwickelt wurde, um das experimentelle Phasengleichgewicht zwischen

der Gasphase und der flüssigen Phase zu reproduzieren.

Bei den mittleren potenziellen Energien eines Wassermoleküls stimmen die eigenen Werte bei SPC, MSPC/E, TIP3P und TIP4P gut mit den Literatursimulationen überein. Bei den eigenen Simulationen mit SPC/E ist nur die Übereinstimmung mit den neueren Literatursimulationen gut und bei TIP5P sind die Ergebnisse aus den Literatursimulationen negativer als die eigenen Werte. Im Vergleich mit dem Experiment sind die eigenen mit den Modellen SPC und TIP4P erhaltenen Simulationsergebnisse für die mittlere potenzielle Energie gut. Bei SPC/E und MSPC/E werden im Vergleich mit dem Experiment stets zu negative und mit TIP3P und TIP5P zu positive Energien erhalten. Die experimentellen mittleren potenziellen Energien des Wassers werden von den Wassermodellen im Vergleich zu den Dichten relativ schlecht reproduziert, da die Wechselwirkungsparameter dieser Modelle meisten experimentell so angepasst wurden, dass die experimentellen Dichten und radialen Verteilungsfunktionen bei den Simulationen möglichst gut reproduziert werden.

Die Positionen und Intensitäten der ersten beiden Peaks der radialen Verteilungsfunktion g_{OO} aus den eigenen Simulationen stimmen bei SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P mit den Literatursimulationen gut überein. Die Intensitäten der beiden Peaks aus den eigenen Simulationen mit TIP5P sind im Vergleich mit den Literatursimulationen zu klein und die Positionen in Richtung kleinerer Abstände verschoben. Für MSPC/E konnte in der zur Verfügung stehenden Literatur kein geeigneter Vergleichswert gefunden werden. Insgesamt sind die aus Simulationen mit SPC und TIP3P erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen im Vergleich mit dem Experiment zu schwach und von SPC/E, MSPC/E und TIP5P zu stark strukturiert. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation der radialen Verteilungsfunktionen wird bei Simulationen mit TIP4P erreicht. Die hier untersuchten Wassermodelle wurden alle spätestens im Jahr 2000 in der Literatur veröffentlicht. In diesem Jahr hat aber SOPER die vorliegenden experimentellen Daten neu interpretiert, und daraus veränderte experimentelle radiale Verteilungsfunktionen abgeleitet [118]. Die Wassermodelle sind also bei ihrer Entwicklung empirisch an die älteren radialen Verteilungsfunktionen angepasst worden, und reproduzieren die neueren daher nicht so gut.

Dichte, mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls und die radialen Verteilungsfunktionen sind abhängig von der Größe des *cutoff* Radius und den Methoden zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung, der Lennard–Jones Korrektur und der Temperatur– und Druckkopplung.

Die Dichten aus den eigenen Simulationen zwischen 200 K und 450 K mit SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P und TIP4P stimmen mit den Literatursimulationen gut

überein. Bei den Simulationen mit TIP5P weichen die eigenen Werte von den aus Literatursimulationen erhaltenen Dichten deutlich ab. Die eigenen Simulationen mit SPC/E, TIP3P und TIP4P ergeben die gleichen Temperaturen für das Dichtemaximum wie die Literatursimulationen. SPC zeigt in Übereinstimmung mit den Literatursimulationen im untersuchten Temperaturbereich kein Dichtemaximum. Bei TIP5P weicht das eigene Ergebnis deutlich von der in der Literatur berichteten Temperatur ab. Der Grund dafür sind wahrscheinlich die bei den Simulationen verwendeten, unterschiedlichen Verfahren für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen [131]. Bei TIP5P nimmt die Dichte nach einem Minimum bei 240 K bei weiterer Temperaturabnahme wieder kontinuierlich zu. Die Wärmekapazität verläuft in diesem Temperaturbereich bei TIP5P aber linear. Daher kommt es trotz der ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit der Dichte bei TIP5P zwischen 200 K und 250 K nicht zu einem Phasenübergang.

Im Vergleich mit dem Experiment ist die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Wassermodele zwischen 273 K und 373 K zu groß. Das experimentelle Dichtemaximum wird von keiner der eigenen Simulationsreihen erfolgreich reproduziert. Die aus den Simulationen bestimmten Temperaturen liegen im Vergleich mit dem Experiment stets zu niedrig. Von den getesteten Wassermodele eignet sich SPC/E am besten, um die experimentelle Dichte des Wassers zwischen 273 K und 373 K möglichst genau zu reproduzieren.

Bei SPC, SPC/E, TIP3P und TIP4P ist die Übereinstimmung der aus Literatursimulationen bestimmten Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie mit den eigenen Simulationsergebnissen bis auf eine Ausnahme gut. Die eigenen Simulationen mit TIP5P ergeben mit den Literaturdaten von PASCHEK eine gute und mit denen von MAHONEY und JORGENSEN eine sehr schlechte Übereinstimmung. Für das MSPC/E Modell konnten in der zur Verfügung stehenden Literatur keine geeigneten Vergleichswerte gefunden werden.

Die mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls wird mit sinkender Temperatur zunehmend negativer. Außer bei den Simulationen mit TIP5P ist die Abhängigkeit über den gesamten untersuchten Temperaturbereich linear. Bei TIP5P zeigt sich eine Abweichung von der Linearität unterhalb von 260 K. Die Wärmekapazität verläuft in diesem Temperaturbereich linear. Daher liegt trotz der ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie kein Phasenübergang vor.

Die Intensitäten der Peaks von g_{OO} nehmen mit zunehmender Temperatur ab und die Position des ersten Peak verschiebt sich in Richtung größerer Abstände. Die aus den eigenen Simulationen bestimmten Dichten nehmen in Übereinstimmung mit den

Ergebnissen aus Literatursimulationen bei Drücken oberhalb von 10 MPa deutlich zu. Bei den mittleren potenziellen Energien zeigt sich bei den eigenen mit SPC/E, TIP4P und TIP5P durchgeführten Simulationen erst bei Drücken über 50 MPa eine deutliche Veränderung. In Übereinstimmung mit den Literatursimulationen wird die mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls dann mit steigendem Druck deutlich negativer.

Die Simulationen mit SPC/E, TIP4P und TIP5P zeigen eine mit den Literatursimulationen übereinstimmende Druckabhängigkeit von g_{OO} . Intensität und Position des ersten Peaks verändern sich erst oberhalb von 160 MPa. Die übrigen Extrema verschieben sich bereits bei einer kleineren Druckerhöhung in Richtung größerer Abstände. Ist der Druck größer als 160 MPa, nimmt die Strukturierung von g_{OO} deutlich ab. Die Position des ersten Peaks verschiebt sich in Richtung kleinerer Abstände.

Die eigenen mit dem OPLS-UA Modell durchgeführten Simulationen ausschließlich aus Methan bestehender Systeme ergeben im Vergleich mit den Simulationen von JORGENSEN *et al.* eine gute Übereinstimmung der bestimmten Dichten. Für die anderen eingesetzten Methanmodelle existieren in der zur Verfügung stehenden Literatur keine geeigneten Vergleichsdaten.

Im Vergleich mit der experimentellen Dichte ist die Übereinstimmung der aus den Simulationen bestimmten Dichten bei der Verwendung von OPLS-UA und TraPPE sehr gut. Die mit dem Modell von PRATT und CHANDLER erhaltene Dichte ist im Vergleich mit dem Experiment zu groß. Das einzige verwendete *All-Atom* Modell (OPLS-AA) ergibt im Vergleich mit dem Experiment die schlechteste Übereinstimmung mit der experimentellen Dichte.

Die aus den Simulationen erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen der drei *United-Atom* Modelle unterscheiden sich nur sehr wenig.

Bei den *United-Atom* Modellen des Methans führt eine Erhöhung der Lennard-Jones Wechselwirkungsparameters σ zu geringeren Dichten und positiveren mittleren potenziellen Energien. Die Extrema der radialen Verteilungsfunktionen verschieben sich gleichzeitig in Richtung größerer Abstände.

Eine Erhöhung des Lennard-Jones Wechselwirkungsparameters ϵ führt bei den Simulationen des reinen Methans zu größeren Dichten und negativeren potenziellen Energien. Die Extrema der radialen Verteilungsfunktion verschieben sich gleichzeitig in Richtung kleinerer Abstände. Der Einfluss von σ auf Dichte und Position der Maxima ist größer als der von ϵ . Entsprechend ist der Einfluss von ϵ auf die mittlere potenzielle Energie und Position der Minima größer als der von σ .

Die Simulationen der reinen Phasen zeigen, dass es noch kein Wasser- oder Methanmodell gibt, das über den gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbe-

reich die thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften der reinen Phase gut reproduziert. Zusätzlich haben die Simulationsbedingungen einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis, so dass es kein für alle denkbaren Fälle am besten geeignetes Modell gibt.

Das maßgebliche Kriterium für die Auswahl des Wassermodells ist eine möglichst gute Übereinstimmung der Dichte und radialen Verteilungsfunktionen g_{OO} und g_{HH} von Simulation und Experiment über einen möglichst großen Temperatur- und Druckbereich. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Dichten im Temperaturbereich von 273 K bis 373 K hat von den getesteten Wassermodellen SPC/E. Aus diesem Grund wurde es trotz der etwas zu ausgeprägten Struktur der radialen Verteilungsfunktionen und der zu negativen mittleren potenziellen Energie für die weiteren Simulationen der hydrophoben Solvatation von Methan in Wasser ausgewählt.

Bei den in der Praxis eingesetzten Kraftfeldern werden die ungerichteten Lennard-Jones Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Wechselwirkungszentren meistens mit Mischungsregeln berechnet. Daher ist es bei diesen Kraftfeldern nicht möglich, den alleinigen Einfluss einer Variation des Wasser- oder des Methanmodells auf die Simulationsergebnisse zu ermitteln. Aus diesem Grund wird ein von dem verwendeten Wasser- und Methanmodell unabhängiges Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial entwickelt, und die mit diesem Potenzial erhaltenen Simulationsergebnisse mit denen aus der Anwendung verschiedener Mischungsregeln verglichen. Dieser Vergleich ermöglicht es Hinweise zu erhalten, ob die Verwendung von Mischungsregeln für jede Problemstellung geeignet ist.

Das neu parametrisierte Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial wird im Anschluss für die Untersuchung der Löslichkeit von Methan in Wasser verwendet. Die zu diesem Zweck eingesetzten Systeme beinhalten jeweils nur ein Methanmolekül. Daher existieren bei diesen Simulationen keine Methan-Methan Wechselwirkungen. Bei der Auswahl des Methanmodells ist daher nur relevant, ob jedes Atom des Methanmoleküls ein Wechselwirkungszentrum aufweist, oder ob ein *United Atom* Ansatz gewählt wird. In Anbetracht der Tatsache, dass die *United Atom* Modelle die experimentelle Dichte des Methans besser reproduzieren als das *All Atom* Modell, wird OPLS-UA für die weiteren Simulationen verwendet.

Als experimenteller Vergleichswert für die Optimierung der Methan-Wasser Wechselwirkung sollte nach Möglichkeit eine mit der Solvatation im Zusammenhang stehende Größe gewählt werden. Die experimentelle Henry-Konstante von Methan in Wasser erfüllt diese Voraussetzung und ist außerdem über einen großen Temperaturbereich experimentell bestimmt worden [356–358]. Sie ist besonders interessant,

weil für ihre Berechnung aus Simulationen die Dichte des reinen Wassers und das Exzess chemische Potenzial des Methans notwendig sind. Von den getesteten Wassermodellen ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Dichten bei SPC/E am besten. Wird das Methan–Wasser Potenzial durch Simulationen mit SPC/E so angepasst, dass der experimentelle Wert für die Henry–Konstante reproduziert wird, entspricht der simulierte Wert für das Exzess chemische Potenzial des Methans dem experimentellen Wert.

Die eigenen molekulardynamischen Simulationen zeigen, dass der Rechenaufwand (ohne dass Ergebnis wesentlich zu verändern) reduziert werden kann, indem ein sehr kleines System gewählt wird (1 Methan– und 125 Wassermoleküle), die Simulationszeit möglichst kurz gehalten wird (50 ps) und nur relativ wenige verschiedene Werte (19) für λ verwendet werden. Die Statistik wird durch diese Reduktion des Rechenaufwandes allerdings deutlich schlechter.

Der dadurch relativ geringe Zeitaufwand für die Berechnung eines Wertes für die Henry–Konstante aus den Simulationen ermöglicht die systematische Suche nach besseren Wechselwirkungsparametern mit einem Simplex–Algorithmus. Die Zielfunktion des Simplex wird dabei so gewählt, dass die experimentelle Henry–Konstante bei 277 K möglichst genau reproduziert wird. Bedingt durch die gewählten Simulationsbedingungen ist die statistische Schwankung der Ergebnisse so groß, dass von dem Simplex–Algorithmus kein Minimum gefunden wird.

Die drei besten Einzelergebnisse für die neuen Methan–Wasser Wechselwirkungspotenziale (P1, P2 und P3) mit der besten Übereinstimmung der Werte für die Henry–Konstante bei 277 K zwischen Simulation und Experiment werden in weiteren Simulationsreihen überprüft. Zu diesem Zweck werden die Henry–Konstanten im Temperaturbereich von 250 K bis 450 K aus Simulationen eines aus 216 Wasser– und einem Methanmolekül bestehenden System bestimmt. Außer der Systemgröße verändert sich im Vergleich zu den vorherigen Simulationen für die Bestimmung neuer Methan–Wasser Wechselwirkungsparameter auch die Simulationsdauer auf 600 ps und die Anzahl der Simulationen für die Berechnung einer Henry–Konstante auf 21.

Keine dieser drei Simulationsreihen mit den Potenzialen P1, P2 und P3 ist in der Lage, die experimentellen Henry–Konstanten in dem untersuchten Temperaturbereich zu reproduzieren. Sie zeigen zwar alle ein Maximum der Henry–Konstanten, dieses ist im Vergleich mit dem Experiment aber um ungefähr 30 K in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben. Zusätzlich sind die aus den Simulationen berechneten Werte im Vergleich mit dem Experiment über den gesamten Temperaturbereich zu klein.

Die weitere systematische Variation der Wechselwirkungsparameter ϵ und σ er-

laubt eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung von experimentellen und aus den Simulationen berechneten Henry–Konstanten (Potenzial P7, $\sigma = 365$ pm , $\epsilon = 1,013$ kJ/mol). Die Veränderung dieser Wechselwirkungsparameter bewirkt im Rahmen des statistischen Fehlers keine Veränderung des prinzipiellen Kurvenverlaufs und ist nicht in der Lage die Temperatur, bei der das Maximum der Henry–Konstanten beobachtet wird, zu beeinflussen. Die Parameter σ und ϵ üben nur einen Einfluss auf die Steigungen zu beiden Seiten des Maximums aus.

Die Werte für σ und ϵ des neuen, durch Simulationen empirisch angepassten Wasser–Methan Lennard–Jones Potenzials stimmen mit den Werten der aus quantenchemischen Berechnungen bestimmten Literaturpotenziale sehr gut überein [40]. Es zeigt, dass mit molekulardynamischen Simulationen Potenziale entwickelt werden können, die in der Qualität mit denen aus quantenchemischen Berechnungen bestimmten vergleichbar sind. Gleichzeitig ist der Rechenaufwand für die molekulardynamischen Berechnungen wesentlich geringer als der für die quantenchemischen Berechnungen.

Simulationen zur Berechnung der Henry–Konstanten bei Temperaturen von 250 K bis 450 K mit, bis auf die Anzahl der Wassermoleküle und den Wert des *cutoff* Radius, identischen Simulationsbedingungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Ergebnisse von der Systemgröße. Das Maximum für die Henry–Konstante liegt bei den Simulationen mit dem größeren System (820 SPC/E Wassermoleküle, ein OPLS–UA Methanmolekül, *cutoff* Radius 1,2 nm) bei etwas höheren Temperaturen als bei dem kleineren System (216 SPC/E Wassermoleküle, ein OPLS–UA Methanmolekül, *cutoff* Radius 0,9 nm). Wird der gesamte untersuchte Temperaturbereich betrachtet, sind die Werte für die Henry–Konstante bei den Simulationen mit dem größeren System im Durchschnitt kleiner. Im Vergleich mit dem Experiment sind die mit dem größeren System erhaltenen Simulationsergebnisse besser als die des kleineren Systems.

Bleiben bei den Simulationen bis auf das verwendete Wassermodell und die Temperatur sämtliche Simulationsparameter identisch, nimmt die Temperatur des Maximums der Henry–Konstante in der Reihenfolge SPC, TIP3P, MSPC/E und SPC/E zu. Gleichzeitig nimmt der Wert für die Henry–Konstante bei den jeweiligen Maxima der untersuchten Wassermodelle in der Reihenfolge SPC/E, MSPC/E, SPC und TIP3P ab.

Über den untersuchten Temperaturbereich reproduziert SPC/E unter den gewählten Simulationsbedingungen die experimentellen Daten für die Henry–Konstante am besten. Die deutlichen Unterschiede der Werte für die Henry–Konstante bei Verwendung von SPC/E oder SPC bei ansonsten identischen Simulationsbedingungen

zeigen eindeutig, dass die Struktur des Wassers um das Methanmolekül einen entscheidenden Einfluss auf die Solvatation ausübt.

Die Untersuchung der Temperatur- und Druckabhängigkeit ausgewählter thermodynamischer und struktureller Größen des Modellsystems Methan in Wasser mit der Molekulardynamik liefert Informationen über die hydrophile Solvatation von Gasen in Wasser.

Die ausgewählten thermodynamischen Größen sind das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser und seine Henry-Konstante. Als strukturelle Kenngrößen werden die radialen Verteilungsfunktionen der Wassermoleküle um das Methanmolekül und die Koordinationszahl der Wassermoleküle um ein einzelnes Methanmolekül herangezogen.

Als Modell für das Wasser werden SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P verwendet. Für das Methanmolekül werden die Kraftfelder OPLS-UA oder TraPPE verwendet. Die nicht-gerichteten Lennard-Jones Wechselwirkungen zwischen dem Methan- und den Wassermolekülen werden entweder mit den in Kapitel 5 optimierten Wechselwirkungsparametern (P7, $\sigma = 365$ pm, $\epsilon = 1,013$ kJ/mol) oder mit einer der vier in dem Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Mischungsregeln berechnet.

Bei diesen Simulationen werden Systeme mit einem Methanmolekül und 216, 820 oder 1.404 Wassermolekülen untersucht. Die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgt entweder mit einem einfachen *cutoff* oder einem *Reaction-Field*. Für die Berechnung des Exzess chemischen Potentials wird die thermodynamische Integration (TI) verwendet.

Während die Werte für das Exzess chemische Potenzial aus den eigenen und den Literatursimulationen mit MSPC/E bei 300 K und 100 kPa sehr gut übereinstimmen, sind bei SPC, SPC/E und TIP3P die eigenen Werte stets größer als die Literaturdaten. Im Vergleich mit den aus experimentellen Daten bestimmten sind die aus den eigenen und den Literatursimulationen berechneten Werte immer zu groß.

Der Wert des aus den eigenen Simulationen bei 300 K und 100 kPa berechneten Exzess chemischen Potentials nimmt bei Verwendung verschiedener Methan-Wasser Wechselwirkungsparameter in der Reihenfolge P7, 3.4, 3.5, 3.6 und 3.8 zu. Bei der Verwendung eines RF für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen ist das Exzess chemische Potenzial etwas kleiner als bei der Verwendung eines einfachen *cutoff*. Die Verwendung der Kraftfelder OPLS-UA oder TraPPE für das Methan bewirkt keinen statistisch signifikanten Unterschied der Ergebnisse. Die Wassermodelle ergeben tendenziell in der Reihenfolge TIP3P, SPC, SPC/E und MSPC/E immer größere Werte für μ .

Die radialen Verteilungsfunktionen g_{MeO} und g_{MeH} zeigen jeweils zwei Maxima und ein Minimum. Die Intensität des ersten Maximums ist bei beiden Funktionen größer als die Intensität des zweiten.

Bei den aus den eigenen Simulationen erhaltenen Positionen der Extrema von g_{MeO} ist die Übereinstimmung mit den Literatursimulationen gut. Die experimentellen Literaturdaten liegen bei etwas kleineren Werten. Der Wert für die Position des ersten Maximums nimmt in der Reihenfolge SPC, TIP3P, SPC/E und MSPC/E zu. Bei der Verwendung des Kraftfelds OPLS-UA für das Methanmolekül ist der Wert etwas kleiner als bei der Verwendung von TraPPE. In Abhängigkeit von der Methan-Wasser Wechselwirkung nimmt der Wert für die Position des ersten Maximums in der Reihenfolge 3.5, 3.4, 3.8, 3.6 und P7 zu. Für den Wert der Position des ersten Minimums zeigt sich in der Reihenfolge TIP3P, MSPC/E, SPC und SPC/E eine kontinuierliche Zunahme. Die Verwendung der verschiedenen Methanmodelle OPLS-UA und TraPPE bewirkt keinen Unterschied. Bei einer Variation der Methan-Wasser Lennard-Jones Wechselwirkung wird der Wert für die Position des ersten Minimums in der Reihenfolge 3.5, 3.4, P7, 3.8 und 3.6 größer. Der Wert für die Position des zweiten Maximums nimmt in der Reihenfolge der Wassermodelle MSPC/E, SPC/E, SPC und TIP3P und bei den Methanmodellen in der Reihenfolge TraPPE und OPLS-UA zu. In Abhängigkeit von der Methan-Wasser Wechselwirkung nimmt der Wert für die Position in der Reihenfolge 3.5, 3.6, 3.8, 3.4 und P7 zu.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ruckenstein *et al.* zeigen die aus den eigenen Simulationen bestimmten radialen Verteilungsfunktionen g_{MeH} , dass die Wasserstoffatome in der ersten Solvatationshülle entweder parallel zu ihr verlaufen oder von dem Methanmolekül weg gerichtet sind. In der zweiten Solvatationshülle zeigt sich der gleiche Trend, ist aber nur noch schwach ausgeprägt. Die Position des ersten Maximums nimmt bei den eigenen Simulationen in der Reihenfolge SPC, SPC/E, MSPC/E und TIP3P und bei den verschiedenen Methanmodellen in der Reihenfolge TraPPE und OPLS-UA zu. In Abhängigkeit von der Methan-Wasser Wechselwirkung nimmt der Wert für die Position des ersten Maximums in der Reihenfolge 3.5, 3.4, 3.6, 3.8 und P7 zu. Der Wert für die Position des ersten Minimums nimmt in der Reihenfolge der Wassermodelle TIP3P, MSPC/E, SPC und SPC/E und bei den Methanmodellen in der Reihenfolge OPLS-UA und TraPPE zu. In Abhängigkeit von dem Methan-Wasser Wechselwirkungspotenzial nimmt der Wert in der Reihenfolge 3.5, 3.4, 3.8, 3.6 und P7 zu. Der Wert für die Position des zweiten Maximums nimmt in der Reihenfolge der Wassermodelle MSPC/E, TIP3P, SPC und SPC/E und in der Reihenfolge der Methanmodelle in der Reihenfolge OPLS-UA

und TraPPE zu. In Abhängigkeit von dem Methan–Wasser Potenzial nimmt der Wert in der Reihenfolge 3.5, 3.4, 3.8, 3.6 und P7 zu.

Die erste Solvatationssphäre des Methanmoleküls beinhaltet alle Wassermoleküle, deren Sauerstoffatome sich in dem Bereich von 0 pm bis zu der Position des ersten Minimums von g_{MeO} befinden. Die mittlere Anzahl der Wassermoleküle in dieser ersten Sphäre beträgt bei den eigenen Simulationen abhängig von dem Wassermodell, dem Kraftfeld zur Beschreibung des Methanmoleküls, der Methan–Wasser Wechselwirkung und der Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen 19,3 und 20,8 Wassermolekülen. Sie stimmen damit gut mit den Mittelwerten aus Literatursimulationen überein. Damit deutet sich an, dass die Struktur der ersten Solvatationssphäre der eines unregelmäßig pentagonalen Dodekaeders aus 20 Wassermolekülen ähnelt. Dieser Dodekaeder könnte durchaus der von FRANK und EVANS als *microscopic iceberg* bezeichneten, quasi–festen Struktur entsprechen, die sich nach Ansicht der Autoren um einen in Wasser gelösten unpolaren Stoff bildet [4]. LAVIOLETTE und COPELAND erhalten bei ihren molekulardynamischen Simulationen eine breite Verteilung (18 – 24) der Anzahl an Wassermolekülen um ein Kryptonatom mit einem Mittelwert von 18 Wassermolekülen in der ersten Solvatationssphäre. Die Autoren haben im Verlauf ihrer Simulationen keinen Hinweis auf die auch nur temporäre Entstehung von Strukturen gefunden, die einem pentagonalen Dodekaeder entsprechen. Im Vergleich mit dem experimentellen Mittelwert von 16 Wassermolekülen in der ersten Solvatationssphäre sind die aus den Simulationen bestimmten Werte viel zu groß.

Die aus den Simulationen mit den verschiedenen Wassermodellen bestimmten Werte für μ bei 100 kPa werden ausgehend von 200 K bei einer Zunahme der Temperatur bis zu 340 K größer. In dem Bereich von 340 K bis 410 K wird ein Maximum durchlaufen. Der Wert für μ nimmt dann, bis zu der höchsten bei den Simulationen verwendeten Temperatur von 450 K, kontinuierlich ab. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich stimmen die mit dem Wassermodell MSPC/E erhaltenen Werte für μ mit den Ergebnissen aus Literatursimulationen gut überein [105, 351]. Die bei den eigenen Simulationen mit SPC, SPC/E und TIP3P erhaltenen Werte sind oberhalb von 340 K etwas kleiner als die Simulationsergebnisse von PASCHEK [39]. Die Temperatur des Maximums von μ ist weitgehend unabhängig von den Parametern des Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzials. Das Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen und das Wassermodell haben einen deutlichen Einfluss auf die Temperatur des Maximums.

Die Werte für das Exzess chemische Potenzial des Methans in Wasser und der entsprechenden Henry–Konstanten nehmen bei steigendem Druck über den gesamten

untersuchten Temperaturbereich (200 K bis 450 K) zu. Eine Druckabhängigkeit der Temperatur des Maximums von μ und H_K wird bei den eigenen Simulationen in dem untersuchten Druckbereich von 0,1 MPa bis 10 MPa nicht beobachtet.

Nach dem Anpassen der eigenen Simulationsergebnisse des Exzess chemischen Potentials von Methan in Wasser an ein Polynom vierten Grades und dem Bilden der Ableitung kann μ in die Exzessenthalpie und die Exzessentropie zerlegt werden. Die Temperaturabhängigkeit von Exzessenthalpie und Exzessentropie ist bei den meisten eigenen Simulationsreihen sehr ähnlich. Die Exzessenthalpie ist bei 250 K negativ und wird mit steigender Temperatur positiver. Die Steigung der Kurve ist in dem Bereich von 273 K bis 373 K kleiner als in dem übrigen untersuchten Temperaturbereich. Der Nullpunkt liegt je nach Wassermodell im Temperaturbereich von 267 K bis 358 K (TIP3P 267 K – 294 K, SPC 291 K – 308 K, MSPC/E 308 K – 333 K und SPC/E 319 K – 358 K). Die Exzessentropie des Methans in Wasser ist bei einer Temperatur von 250 K ebenfalls negativ und wird mit steigender Temperatur positiver. Die Steigung der Kurve ist in dem Bereich von 273 K bis 373 K kleiner als in dem übrigen untersuchten Temperaturbereich. Der Nullpunkt liegt je nach Wassermodell im Temperaturbereich von 327 K bis 448 K (TIP3P 327 K – 448 K, SPC 341 K – 399 K, MSPC/E 356 K – 388 K und SPC/E 387 K – 411 K).

Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen den eigenen und den Literatursimulationen gut. Die eigenen Simulationen zeigen, dass es möglich ist, thermodynamische und strukturelle Eigenschaften der reinen Phasen Wasser und Methan mit starren nicht-Polarisierungen Kraftfeldern erfolgreich zu simulieren. Speziell SPC/E und OPLS-UA haben sich als sehr gut geeignet erwiesen.

Das in dieser Arbeit neu entwickelte Methan–Wasser Wechselwirkungspotenzial (P7) reproduziert bei den Simulationen mit SPC/E und OPLS-UA die experimentelle Henry–Konstante des Methans in Wasser über einen Temperaturbereich von 200 K bis 450 K wesentlich besser als alle bisher in der Literatur beschriebenen Monte Carlo und molekulardynamischen Simulationen.

Kapitel 9

Summary

Despite its age, hydrophobic solvation is still an subject of current research. Rapid improvements in computing technology offer the opportunity to study this topic on personal computers today.

Among the most successful techniques in this field are Monte Carlo and molecular dynamics simulations. Both techniques are based on the principles of statistical thermodynamics. Monte Carlo simulations provide thermodynamic and structural data, while molecular dynamics simulations provide additional kinetic data.

Molecular dynamics is based on the numerical integration of Newton's equations of motion for all particles in a specified volume. The resulting information about positions and forces of the particles as a function of time is equivalent to the complete classical description of the system.

Methane in water provides the standard model for hydrophobic solvation effects. In this work, a set of selected thermodynamic and structural properties is calculated by molecular dynamics simulations and is compared with results from previously published simulations and experiments.

Among the multitude of available thermodynamic data, the Henry constant K_H is particularly relevant for technical applications. Consequently, this publication focuses on the calculation of K_H . Additional thermodynamic properties such as excess chemical potential, excess entropy and excess enthalpy are also examined. The structure of the methane solution is described by radial distribution functions and by the number of water molecules in the first solvation sphere around the methane molecule.

A critical point in the simulation of aqueous methane solutions is the selection of a suitable force field. In a first set of simulations, systems comprising exclusively methane or water are studied with force fields commonly used in the literature. The results for the temperature and pressure dependence of the density, average potential energy per molecule and the radial distribution functions are compared

with published simulation and experimental data. This comparison concentrated on the correct description of available experimental methane and water data and formed the basis for the selection of suitable force fields.

Our simulations with $T = 300$ K and $p = 100$ kPa using the SPC, SPC/E, TIP3P and TIP4P potentials reproduce the previously reported densities quite well. However, densities obtained with the TIP5P potential tend to be too low compared with the literature values and no reference data for the MSPC/E potential have been published so far. Using the SPC/E, TIP3P, TIP4P and TIP5P potentials it was possible to reproduce at least the experimental density value for one (T, p) point while the SPC densities are always too low and the MSPC/E densities always too high.

The average potential energy per water molecule calculated from our simulations with SPC, MSPC/E TIP3P and TIP4P potentials reproduce the values obtained from all simulations described in the literature, while our SPC/E simulations agree only with the more recently published results. Published TIP5P simulations report a more negative value than our own. Our SPC and TIP4P results for the average potential energy are in good agreement with experiment. Our SPC/E and MSPC/E potentials are always too negative while those with TIP3P and TIP5P potentials are too positive compared to experiment.

The positions and intensities of the first and second peaks in the radial distribution function g_{OO} arising from our simulations with the SPC, SPC/E, TIP3P and TIP4P potentials agree well with those from simulations in the literature. However, the intensities obtained from simulations with TIP5P are too small and the peak positions are shifted to smaller distances. Again, no reference data for the MSPC/E model were found in the literature.

In summary, the structures of the radial distribution functions obtained with the SPC and TIP3P potentials are too weak compared with experiment and those obtained with the SPC/E, MSPC/E and TIP5P potentials are too strong. The TIP4P potential is the best choice to model the radial distribution functions of bulk water.

The values of the density, the average potential energy per water molecule and the radial distribution function depend on the chosen cutoff radii for the calculation of electrostatic interaction energies, of the Lennard–Jones correction and for the algorithms of the temperature and pressure coupling.

Densities obtained from our simulations with the SPC, SPC/E, MSPC/E, TIP3P and TIP4P potentials between 200 K and 450 K are in good agreement with simulations in the literature, while our TIP5P results differ significantly from those in

the literature.

Similar agreement was observed for the temperature of maximum density. Our SPC/E, TIP3P and TIP4P simulations reproduce previously published values of the temperature of maximum density temperatures. The SPC potential showed no density maximum and our TIP5P simulations did not agree with the published one. The density of TIP5P water rises again after passing the minimum at 240 K as the temperature decreases. The temperature dependence of the heat capacity at approximately 240 K is linear, and hence no first order phase transition is observed.

The temperature dependence of the water models used between 273 K and 373 K is always too strong compared with experiment. Further, the experimental density maximum is not reproduced successfully; our simulations predict it to occur at too low a temperature compared with the experimental value.

We conclude that SPC/E is best suited to reproduce the experimental density of water between 273 K and 373 K within the series of tested potentials.

Agreement between the temperature dependence of the average potential energy from the literature and with our SPC, SPC/E, TIP3P and TIP4P potentials is generally good. On the other hand, our TIP5P simulations are in good agreement with those of PASCHEK but in poor agreement with those of MAHONEY and JORGENSEN. The corresponding simulations for the MSPC/E potential were not found in the literature.

The average potential energy of a water molecule becomes more negative as the temperature is decreased. A linear dependence of the average potential energy on the temperature is observed in all simulations with the exception of those with TIP5P, where the temperature dependence below 260 K is nonlinear. The heat capacity remains linear around 260 K and consequently no first order phase transition occurs at this temperature.

The intensity of g_{OO} peak in the simulated radial distribution functions decreases with increasing temperature and the first maximum is shifted towards larger distances as the temperature increases.

In agreement with simulations in the literature the water density increases significantly as the pressure rises above 10 MPa. Also, a significant change in the average potential energy is observed in simulations with SPC/E, TIP4P and TIP5P potentials at pressures above 50 MPa. In agreement with published simulations, the average potential energy becomes more negative as the pressure increases.

The observed pressure dependence of g_{OO} is in good agreement with published simulations using the SPC/E, TIP4P and TIP5P potentials. At pressures above 160 MPaa, the intensity of the first peak decreases and its position moves to larger

distances. The position of the other extremum is shifted towards larger distances at lower pressures. At pressures above 160 MPa, g_{OO} loses its structure and the position of the first peak is shifted towards smaller distances.

Comparison with literature data was only feasible for OPLS–UA simulations of bulk properties of methane as no other data were found. However, our simulations are in good agreement with those of JORGENSEN *et al.*

Our simulations with OPLS–UA and TraPPE potentials reproduce the experimental pressure data very well. The densities obtained with the model of PRATT and CHANDLER are too large compared with experiment.

The radial distribution functions obtained with the three methane models used in our simulations show only very small differences.

If the Lennard–Jones interaction parameter σ of the *United–Atom* force field is increased, the density of bulk methane is lowered and the average potential energy becomes more positive. The extrema of the rdf curves are shifted to longer distances.

If the Lennard–Jones parameter ϵ of the *United–Atom* force field is increased, the density increases and the average potential energy becomes more negative. The extrema are shifted towards smaller distances.

The influence of σ on the density and position of the maxima is greater than that of ϵ . Accordingly, the influence of ϵ on average potential energy position of the minima is greater than that of σ .

In summary, comparison with previously published simulations of bulk properties of methane and water shows that no methane or water model exists which reproduces the temperature and pressure dependence of thermodynamic and structural properties as observed over the range of experimental values of temperature and pressure.

Furthermore, the simulation parameters have a significant influence on the results obtained by molecular dynamics simulations. Therefore no suitable model reproduces successfully all experimental data.

Mixing rules are used to determine isotropic Lennard–Jones interactions between different sites in commonly used force fields. It is therefore difficult to predict the effect on the methane–water interactions of changes in the methane or water potentials within those force fields.

Consequently, new methane–water interaction potentials were developed. Results obtained with these new potentials are compared to those from simulations based on standard mixing rules (equations 3.4, 3.5, 3.8, 3.6). These comparisons allow us to validate the application of mixing rules in molecular dynamics simulations of methane solvation.

The first step in the development of new interaction potentials was the selection of a suitable starting model for pure water. This water model should reproduce the density and rdf values over a wide range of pressure and temperature. The SPC/E model shows by far the best agreement with the experimental density between 273 K and 373 K and was therefore chosen for the succeeding simulations.

Since the model used for hydrophobic methane solvation contains only one methane molecule, methane–methane interactions do not contribute to the simulation process. It is therefore of interest to consider whether a United Atom or All Atom model is used, because of its influence on the methane–water interactions. The methane model OPLS–UA best reproduces the experimental density and was used subsequently in the development of the potential.

The experimental benchmark for the parameterization of the methane–water interaction was the Henry constant and its temperature dependence [356–358]. The Henry constant is particularly difficult to determine since its value depends both on the density of the bulk water and on the excess chemical potential of methane in water.

The new potential was optimized using a simplex algorithm, which requires a large number of individual simulations. However, our preliminary molecular dynamics simulations showed that the necessary computing resources could be reduced without significantly changing the result, if the simulation system is reduced to one methane and 125 water molecules. The simulation time in these calculations was 50 ps and only 19 values of λ for the thermodynamic integration are simulated.

The scoring function of the simplex is constructed to reproduce the experimental value of the Henry constant at 277 K, but large fluctuations in the MD results prevented the convergence of the simplex algorithm.

Next, the three best methane–water interaction potentials (P1, P2 and P3) obtained from the simplex optimization were checked over the complete temperature range (250 K to 450 K) with improved simulation parameters (216 water– and one methane molecule, 600 ps simulation time). The resultant curves for the Henry constant were in poor agreement with the experimental ones.

The parameters ϵ and σ of the methane–water interaction potential were changed systematically to increase the quality of the fit between theory and experiment for the Henry constant. These changes produced a significant improvement between simulation and experiment. However, these changes to ϵ and σ did not change the temperature maximum in the Henry constant curve, but they do have a strong influence on the slopes on both sides of the maximum.

Simulations with the new potential over the temperature range 250 K to 450 K

show a clear dependence on system size. The maximum of the Henry constant curve is shifted to higher temperatures and smaller absolute values if the system size is reduced from 820 SPC/E water molecules with cutoff radius 1.2 nm to 216 SPC/E water molecules with cutoff radius 0.9 nm. The simulations with the larger system are in better agreement with experiment than those with the smaller system.

If the water model is changed while keeping the other simulation parameters constant, the temperature of the maximum in the Henry constant curve rises in the order SPC, TIP3P, MSPC/E and SPC/E. Simultaneously, the absolute value of the Henry constant at the temperature maximum is reduced in the order SPC/E, MSPC/E, SPC and TIP3P.

Simulations with the SPC/E potential best reproduce experimental values of the Henry constant over the whole temperature range.

Significant differences between the values obtained with SPC and SPC/E show that the water structure around the methane plays an important role in the solvation process.

Subsequently, the new methane–water interaction potential was used to study the thermodynamic and structural properties of the hydrophobic solvation of methane in water. The excess chemical potential and the Henry constant were chosen to study the thermodynamics and the radial distribution function of the water molecules as well as the coordination number of water molecules in the first solvation shell around the methane in order to analyze structural changes during solvation.

The necessary MD simulations were done using the SPC, SPC/E, MSPC/E and TIP3P models for water, OPLS-UA and TraPPE models for methane and the isotropic Lennard–Jones interactions between methane and water were calculated either using one of the mixing rules or with the newly parameterized potential ($\sigma = 365$ pm, $\epsilon = 1,013125$ kJ/mol).

The simulated systems were constructed from one methane molecule and increasing numbers (216, 820 and 1404) of water molecules. In these simulations, the electrostatic interactions were calculated either with a simple cutoff radius or with a reaction–field algorithm. The excess chemical potentials were calculated using thermodynamic integration.

Simulations with the MSPC/E potential reproduced perfectly the experimental values for the excess chemical potential at 300 K and 100 kPa, whereas simulations using the SPC, SPC/E and TIP3P potentials overestimate the excess chemical potential.

The value of the excess chemical potential from our simulations at 300 K and 100 kPa increases in the order P7, 3.4, 3.5, 3.6 and 3.8. If a Reaction–Field is used

to calculate the electrostatic interactions, the excess chemical potential is slightly smaller compared to the use of a simple cutoff radius. Changes to the methane potential (OPLS–UA or TraPPE) produce no significant change in the results of the simulation, while the excess chemical potential increased with changes to the water model in the following order: TIP3P, SPC, SPC/E and MSPC/E.

The radial distribution functions g_{MeO} and g_{MeH} show two maxima and one minimum. The intensity of the first peak is greater than the intensity of the second in both cases.

Our simulations agree well with literature values of the positions of the extrema of g_{MeO} , while experiments suggest smaller values for their distance from the origin. Changes in the water model shift the positions of the first peak towards greater distances in the order SPC, TIP3P, SPC/E and MSPC/E. If OPLS–UA potential is used instead of TraPPE, the first maximum is shifted towards smaller distances.

Changes in the methane–water interaction potential shift the position of the first maximum in the order 3.5, 3.4, 3.8, 3.6 and P7 towards greater distances, while the position of the first minimum is shifted in the following order: TIP3P, MSPC/E, SPC and SPC/E. Simulations with OPLS–UA or TraPPE show no difference in the structure of the rdf curves. If the methane–water interaction is changed, the position of the first minimum is shifted in the order 3.5, 3.4, P7, 3.8 and 3.6 towards greater distances. The position of the second maximum is shifted in the order MSPC/E, SPC/E, SPC and TIP3P and in the order TraPPE and OPLS–UA towards greater distances. If the methane–water potential is changed, the position of the second maximum is shifted towards greater distances in the order 3.5, 3.6, 3.8, 3.4 and P 7.

In agreement with the results of Ruckenstein *et al.*, the g_{MeH} our simulations show that the OH bond of the water molecules in the first solvation sphere are either parallel to or point away from the methane molecule. This is also the case in the second solvation shell, but the effect is less pronounced.

The position of the first maximum of the g_{MeH} curve is shifted towards greater distances in the order SPC, SPC/E, MSPC/E and TIP3P and TraPPE and OPLS–UA. If the methane–water potential is changed, the maximum position is shifted in the order 3.5, 3.4, 3.6, 3.8 and P7 towards a greater distance. Variations in the water model cause a shift in the position of the first minimum in the order TIP3P, MSPC/E, SPC and SPC/E and OPLS–UA and TraPPE towards greater distances. Changes in the methane–water potential shift its position towards greater distances in the order 3.5, 3.4, 3.8, 3.6 and P7. The position of the second maximum is shifted towards greater distances in the order MSPC/E, TIP3P, SPC and SPC/E and OPLS–UA and TraPPE. If the methane–water potential is changed, the position is

shifted in the order 3.5, 3.4, 3.8, 3.6 and P7 towards greater distances.

The first solvation sphere around the methane molecule consists of all water molecules with oxygen atoms at a distance between 0 pm and the position of the first minimum in the g_{MeO} curve. The mean number of water molecules in the first solvation shell varies only slightly (19.3 to 20.8 molecules) on changes to the simulation parameters (water model, methane model, methane–water interaction and algorithm for the calculation of electrostatic interactions). The agreement between previously published simulations and our simulations is also very good. The mean number of water molecules in the solvation shell suggests that it has the shape of a deformed pentagonal dodecahedron. The experimental value (16 water molecules) [386] is significantly smaller than the simulation results.

The value of the excess chemical potential ($p = 100$ kPa) increases in all simulations with different water models, if the temperature increases from 200 K to 340 K and reaches its maximum between 340 K and 410 K and decreases again until the final temperature of 450 K is reached. Our results for the excess chemical potential obtained with the MSPC/E water model agree well with previously published ones. Values obtained with SPC, SPC/E and TIP3P potentials at temperatures above 340 K are generally smaller compared to those published by PASCHEK. The temperature maximum of μ is virtually independent of the methane–water interaction potential although the water model and the algorithm for the calculation of the electrostatic interactions do have a significant influence, suggesting that the cavity building step in the solvation process controls its position.

The values of μ for methane in water generally increase over the temperature range (200 K to 450 K) as the pressure increases. Over the studied pressure range (0.1 MPa bis 10 MPa), the temperature of the maxima in μ and H_K do not change if the pressure changes.

The $\mu(T)$ curves obtained from the simulations were fitted to a polynomial and from the first derivative the excess enthalpy and the excess entropy as a function of temperature were obtained. The temperature dependence of the excess enthalpy and excess entropy are similar in most of our simulations. The excess enthalpy and excess entropy are negative at 250 K and become more positive as the temperature rises.

In summary, our simulations agree very well with published work and show that it is possible to reproduce successfully experimental thermodynamic and structural data for the bulk phases of methane and water with rigid non-polarizable models in molecular dynamics simulations. In particular, the SPC/E and OPLS-UA models proved to be suitable for this purpose. The new methane–water interaction potential

parameterized in this work reproduces experiment more closely than the commonly used mixing rules.

Anhang A

rdfs

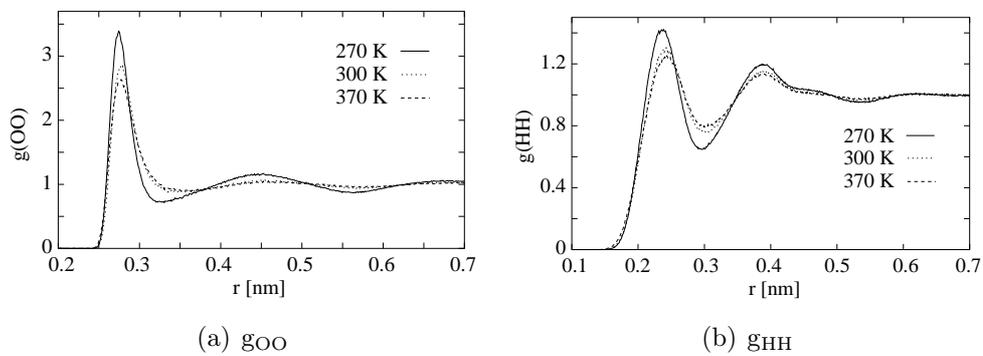


Abbildung A.1: Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen. SPC, 216 Wassermoleküle, 100 kPa, Druck- und Temperaturkopplung nach BERENDSEN.

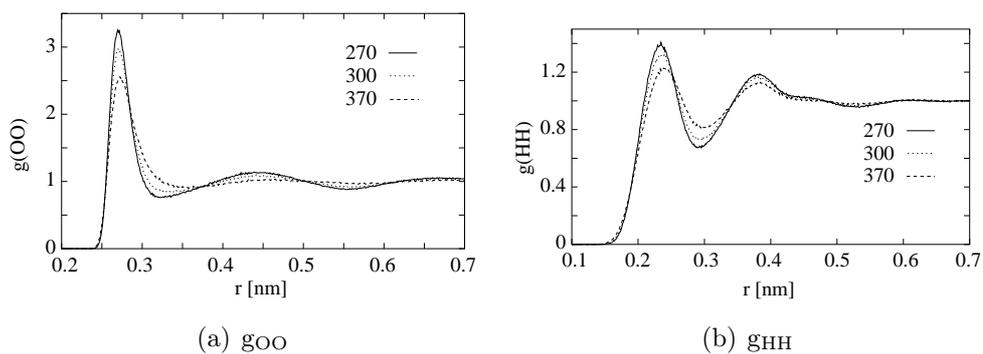


Abbildung A.2: Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen. MSPC/E, 216 Wassermoleküle, 100 kPa, Druck- und Temperaturkopplung nach BERENDSEN.

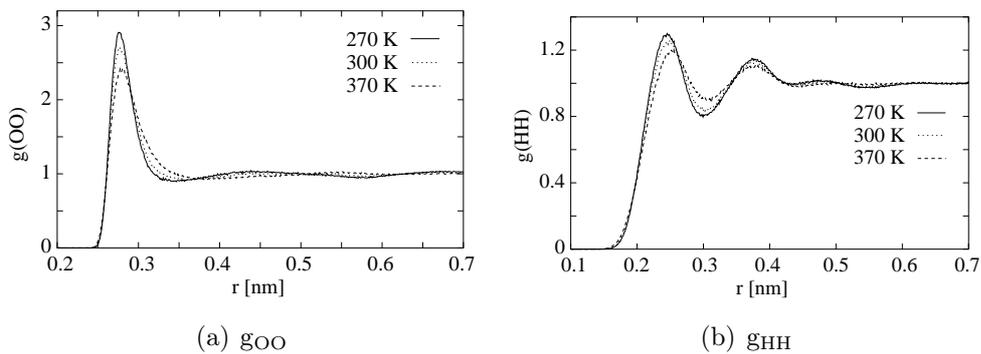


Abbildung A.3: Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen. TIP3P, 216 Wassermoleküle, 100 kPa, Druck- und Temperaturkopplung nach BERENDSEN.

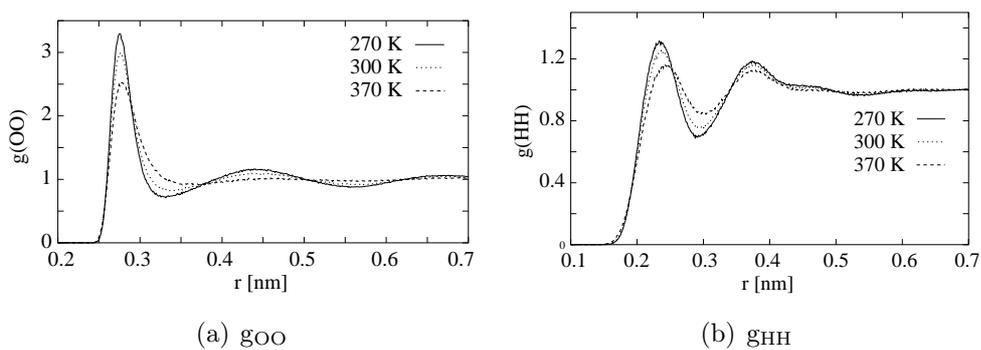


Abbildung A.4: Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen. TIP4P, 216 Wassermoleküle, 100 kPa, Druck- und Temperaturkopplung nach BERENDSEN.

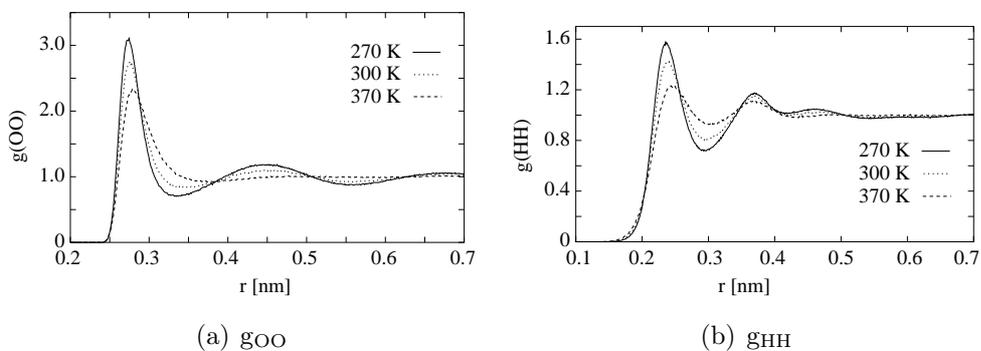


Abbildung A.5: Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktionen. TIP5P, 216 Wassermoleküle, 100 kPa, Druck- und Temperaturkopplung nach BERENDSEN.

Anhang B

Tabellen

		TIPS [142]	TIP3P [106]	TIP4P [106]	TIP5P [107]
q_H	e	0,40	0,417	0,520	0,241
q_O	e	-0,80	-0,834		
q_L	e			-1,04	-0,241
σ_O	nm	0,321523	0,315061	0,315365	0,31200
ϵ_O	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0,497408	0,636812	0,648954	0,669888
r_{OH}	nm	0,09572	0,09572	0,09572	0,09572
θ_{HOH}	deg	104,52	104,52	104,52	104,52
r_{OL}	nm			0,015	0,070
θ_{LOL}	deg				109,47

Tabelle B.1: Parameter ausgewählter TIPxP Modelle.

		SPC [106]	SPC/E [106]	MSPC/E [105]	
q_H	e	0,41	0,4238	0,4108	Tabelle B.2: Parameter von SPC und ausgewählter darauf basierender Modelle.
q_O	e	-0,82	-0,8476	-0,8216	
σ_O	nm	0,316556	0,316556	0,311600	
ϵ_O	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0,650654	0,650654	0,619646	
r_{OH}	nm	0,1	0,1	0,09839	
θ_{HOH}	deg	109,47	109,47	109,47	

Modell	σ_O pm	ϵ_O $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Modell	σ_O pm	ϵ_O $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Literatur			Eigene Modelle		
TraPPE [265]	373	1,23055	P1	337,50	1,11625
PRATT und CHANDLER [266]	370	1,23055	P2	355,00	1,19500
OPLS-UA [78]	373	1,23092	P3	343,75	1,013125
			P4	321,25	0,831375
			P5	348,75	1,013125
			P6	355,75	1,013125
			P7	356,00	1,013125
			P8	355,75	1,213125
			P9	355,75	0,813125

Tabelle B.3: Parameter ausgewählter *United-Atom* Modelle für das Methanmolekül.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$\rho^{(6)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$E_{\text{pot}}^{(7)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10^5 Pa
SPC								
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	nein	978(18)	-41,8(0,53)	300(13)	5(868)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	992(17)	-42,2(0,52)	300(13)	4(875)
216	0,9	78,5	RF	nein	957(19)	-40,9(0,56)	300(14)	6(831)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	nein	980(9)	-41,9(0,27)	300(6,6)	2(442)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	995(9)	-42,3(0,27)	300(6,7)	2(450)
820	0,9	78,5	RF	nein	958(9)	-40,9(0,29)	300(6,9)	2(426)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	nein	987(9)	-42,1(0,27)	300(6,7)	2(445)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	994(9)	-42,3(0,28)	300(6,8)	2(448)
820	1,2	78,5	RF	keine	967(9)	-41,3(0,28)	300(6,9)	2(435)
TIP3P								
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	nein	990(19)	-40,3(0,54)	300(14)	6(845)
216	0,9	78,5	RF	ED	975(22)	-39,6(0,57)	300(14)	6(821)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	nein	993(9)	-40,5(0,27)	300(7)	2(431)
820	0,9	78,5	RF	nein	961(11)	-39,2(0,29)	300(7)	2(418)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	nein	1003(9)	-40,8(0,25)	300(7)	2(436)
820	1,2	78,5	RF	nein	974(10)	-39,6(0,27)	300(7)	2(429)

Tabelle B.4: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (SPC/TIP3P) aus den eigenen Simulationen mit Nosè-Hoover Temperatur- und Parrinello-Rahman Druckkopplung. Statistische Fehler in den Klammern. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2), *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

N ⁽¹⁾	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	Eigene Simulationen				Literatur [15]			
					$\rho^{(6)}$ kg m ³	$E_{pot}^{(7)}$ kJ mol	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10 ⁵ Pa	$\rho^{(6)}$ kg m ³	$E_{pot}^{(7)}$ kJ mol	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10 ⁵ Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	977(10)	-41,7(0,33)	302(8,7)	1(659)	976(10)	-41,6(0,33)	302(8,7)	1(620)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	990(9)	-42,0(0,33)	303(8,7)	2(657)				
216	0,9	78,5	RF	keine	953(9)	-40,7(0,33)	303(8,7)	1(636)				
216	0,9	78,5	RF	ED	969(10)	-41,1(0,33)	303(8,7)	1(652)	967(10)	-41,0(0,33)	303(8,7)	1(630)
216	0,9	78,5	GRRF	keine	955(10)	-40,7(0,34)	303(8,7)	1(640)				
216	0,9	78,5	GRRF	ED	969(10)	-41,1(0,33)	303(8,8)	1(652)				
216	0,9	1,0	PME	keine	963(9)	-41,2(0,32)	300(8,6)	1(647)				
216	0,9	1,0	PME	ED	978(8)	-41,5(0,31)	300(8,6)	1(649)				
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	979(5)	-41,7(0,18)	303(4,5)	1(335)	975(5)	-41,7(0,18)	303(4,5)	1(320)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	992(5)	-42,1(0,17)	303(4,4)	1(338)				
820	0,9	78,5	RF	keine	954(5)	-40,7(0,17)	304(4,5)	1(328)				
820	0,9	78,5	RF	ED	969(5)	-41,0(0,17)	304(4,5)	1(337)	968(6)	-41,0(0,17)	304(4,4)	1(320)
820	0,9	78,5	GRRF	keine	955(5)	-40,7(0,17)	304(4,5)	1(328)				
820	0,9	78,5	GRRF	ED	969(5)	-41,0(0,17)	304(4,4)	1(340)				
820	0,9	1,0	PME	keine	962(4)	-41,2(0,16)	300(4,4)	1(329)				
820	0,9	1,0	PME	ED	977(4)	-41,5(0,16)	300(4,4)	1(334)				
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	987(5)	-42,0(0,17)	301(4,4)	1(338)	988(4)	-42,2(0,16)	301(4,4)	1(330)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	993(5)	-42,2(0,17)	301(4,4)	1(339)				
820	1,2	78,5	RF	keine	967(5)	-41,2(0,17)	301(4,4)	1(336)				
820	1,2	78,5	RF	ED	973(5)	-41,4(0,16)	301(4,4)	1(335)	971(5)	-41,3(0,16)	301(4,4)	1(320)
820	1,2	78,5	GRRF	keine	967(5)	-41,2(0,17)	301(4,4)	1(333)				
820	1,2	78,5	GRRF	ED	973(5)	-41,4(0,16)	301(4,4)	1(335)				
820	1,2	78,5	GRRF	keine	967(5)	-41,2(0,17)	301(4,4)	1(333)				
820	1,2	1,0	PME	keine	971(5)	-41,4(0,16)	300(4,4)	1(332)				
820	1,2	1,0	PME	ED	977(4)	-41,5(0,16)	300(4,4)	1(334)				

Tabelle B.5: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (SPC) mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. Statistische Fehler in den Klammern. Die Daten der letzten vier Spalten sind der Literatur entnommen [15]. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$r_1^{(6)}$ pm	$g(r_1)^{(7)}$	$r_2^{(8)}$ pm	$g(r_2)^{(9)}$
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,82	455	1,05
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	276	2,82	449	1,04
216	0,9	78,5	RF	keine	278	2,85	461	1,06
216	0,9	78,5	RF	ED	277	2,81	455	1,05
216	0,9	78,5	GRF	keine	278	2,85	461	1,06
216	0,9	78,5	GRF	ED	277	2,81	455	1,05
216	0,9	1,0	PME	keine	276	2,86	459	1,07
216	0,9	1,0	PME	ED	278	2,82	454	1,05
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,85	456	1,05
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	276	2,80	457	1,04
820	0,9	78,5	RF	keine	278	2,84	459	1,05
820	0,9	78,5	RF	ED	277	2,81	459	1,05
820	0,9	78,5	GRF	keine	278	2,84	459	1,05
820	0,9	78,5	GRF	ED	277	2,81	459	1,05
820	0,9	1,0	PME	keine	277	2,85	456	1,06
820	0,9	1,0	PME	ED	276	2,84	458	1,05
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	278	2,83	462	1,04
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	277	2,79	454	1,04
820	1,2	78,5	RF	keine	278	2,84	457	1,06
820	1,2	78,5	RF	ED	277	2,85	456	1,05
820	1,2	78,5	GRF	keine	278	2,84	457	1,06
820	1,2	78,5	GRF	ED	277	2,85	456	1,05
820	1,2	1,0	PME	keine	277	2,84	458	1,06
820	1,2	1,0	PME	ED	277	2,83	454	1,06

Tabelle B.6: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (SPC) aus eigenen Simulationen mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ pm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$r_1^{(6)}$ pm	$g(r_1)^{(7)}$	$r_2^{(8)}$ pm	$g(r_2)^{(9)}$
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	278	2,83	447	1,05
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	277	2,81	455	1,04
216	0,9	78,5	RF	keine	277	2,84	459	1,06
216	0,9	78,5	RF	ED	277	2,85	458	1,05
216	0,9	78,5	GRF	keine	277	2,84	459	1,06
216	0,9	78,5	GRF	ED	277	2,85	458	1,05
216	0,9	1,0	PME	keine	277	2,85	461	1,06
216	0,9	1,0	PME	ED	277	2,84	456	1,05
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,83	457	1,05
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	277	2,80	454	1,04
820	0,9	78,5	RF	keine	278	2,85	460	1,06
820	0,9	78,5	RF	ED	277	2,84	458	1,05
820	0,9	78,5	GRF	keine	278	2,85	460	1,06
820	0,9	78,5	GRF	ED	277	2,84	458	1,05
820	0,9	1,0	PME	keine	277	2,89	455	1,06
820	0,9	1,0	PME	ED	277	2,85	459	1,05
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,82	460	1,05
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	277	2,81	455	1,04
820	1,2	78,5	RF	keine	277	2,83	457	1,06
820	1,2	78,5	RF	ED	277	2,83	456	1,05
820	1,2	78,5	GRF	keine	277	2,83	457	1,06
820	1,2	78,5	GRF	ED	277	2,83	456	1,05
820	1,2	1,0	PME	keine	277	2,81	456	1,05
820	1,2	1,0	PME	ED	277	2,81	459	1,05

Tabelle B.7: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (SPC) aus eigenen Simulationen mit Nosè–Hoover Temperatur- und Parrinello–Rahman Druckkopplung. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

Quelle	$T^{(1)}$ K	$p^{(2)}$ MPa	$N^{(3)}$	$r_c^{(4)}$ nm	Coul. ⁽⁵⁾	$LJ^{(6)}$ L, J_{Korr}	Ensemble	Methode	$E_{\text{pot}}^{(7)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\rho^{(8)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
[186]	298		200		<i>cutoff</i>	speziell	NVT	MD	-42,29	
[186]	298		200		Ewald		NVT	MD	-41,55	
[146]	298	0,1	1331	0,8/1,4	RF	keine	NpT	MD	-41,26	971
[188]	298		256	0,9	RF	keine	NVE	MD	-41,41	
[106]	298	0,1	125	0,8	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-42,62	971
[189]	298	0,1	1000	0,8/1,4	RF	keine	NpT	MD		972
[104]	300	0,1	216	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,7	980
[39]	300	0,1	256	0,9	PME	keine	NpT	MD	-41,534	977
[15]	300	0,1	216	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,6	976
[15]	300	0,1	216	0,9	RF	Ja	NpT	MD	-41,0	967
[15]	300	0,1	820	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,7	975
[15]	300	0,1	820	0,9	RF	Ja	NpT	MD	-41,0	968
[15]	300	0,1	820	1,2	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-42,2	988
[15]	300	0,1	820	1,2	RF	Ja	NpT	MD	-41,3	971
[180]	300	0,1	776	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,95	979
[180]	300	0,1	776	0,8	RF	keine	NpT	MD	-35,40	146
[180]	300	0,1	776	0,9	RF	keine	NpT	MD	-41,08	957
[180]	300	0,1	776	1,0	RF	keine	NpT	MD	-41,29	968
[180] ¹	300	0,1	776	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT		-59,38	777
[180] ¹	300	0,1	776	0,8	RF	keine	NpT	MD	-44,40	997
[180] ¹	300	0,1	776	0,9	RF	keine	NpT	MD	-41,63	964
[180] ¹	300	0,1	776	1,0	RF	keine	NpT	MD	-43,46	984
[180]	300	0,1	1279	0,9	Ewald	keine	NpT	MD	-41,58	998
[180]	300	0,1	3198	0,9	RF	keine	NpT	MD	-41,07	957
[180] ¹	300	0,1	3198	0,9	RF	keine	NpT	MD	-41,63	
[161]	300		256	0,9	RF	ED	NVT	MD	-41,41	

Tabelle B.8: Thermodynamische Daten aus Literatursimulationen des reinen Wassers (SPC). ¹ Atom Group *cutoff*.

(1) Temperatur, (2) Druck, (3) Anzahl der Wassermoleküle, (4) *cutoff* Radius, (5) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (6) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls und (8) Dichte.

N ⁽¹⁾	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	Eigene Simulationen				Literatur [15]			
					$\rho^{(6)}$ kg m ³	$E_{pot}^{(7)}$ kJ mol	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10 ⁵ Pa	$\rho^{(6)}$ kg m ³	$E_{pot}^{(7)}$ kJ mol	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10 ⁵ Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1002(9)	-46,8(0,36)	302(8,7)	1(691)	1001(11)	-46,8(0,37)	302(8,8)	1(670)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1013(10)	-47,1(0,34)	302(8,7)	1(697)				
216	0,9	78,5	RF	keine	981(10)	-45,8(0,36)	303(8,8)	1(682)				
216	0,9	78,5	RF	ED	992(11)	-46,1(0,36)	303(8,8)	1(689)	992(13)	-46,0(0,35)	303(8,8)	1(660)
216	0,9	78,5	GRF	keine	979(10)	-45,8(0,36)	303(8,9)	1(682)				
216	0,9	78,5	GRF	ED	991(11)	-46,1(0,36)	303(8,9)	1(694)				
216	0,9	1,0	PME	keine	988(10)	-46,3(0,32)	300(8,7)	1(682)				
216	0,9	1,0	PME	ED	1001(9)	-46,6(0,34)	300(8,7)	2(689)				
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1003(5)	-46,9(0,18)	302(4,5)	1(354)	1001(6)	-46,9(0,19)	303(4,5)	1(340)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1015(5)	-47,2(0,18)	303(4,5)	1(358)				
820	0,9	78,5	RF	keine	979(6)	-45,7(0,18)	303(4,5)	1(352)				
820	0,9	78,5	RF	ED	992(5)	-46,1(0,18)	303(4,5)	1(352)	995(5)	-46,0(0,18)	303(4,5)	1(340)
820	0,9	78,5	GRF	keine	980(5)	-45,7(0,19)	303(4,5)	1(347)				
820	0,9	78,5	GRF	ED	992(5)	-46,1(0,18)	303(4,5)	1(354)				
820	0,9	1,0	PME	keine	986(5)	-46,3(0,18)	300(4,5)	1(350)				
820	0,9	1,0	PME	ED	999(5)	-46,6(0,17)	300(4,4)	1(351)				
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1010(5)	-47,2(0,19)	301(4,5)	1(360)	1008(6)	-47,2(0,18)	301(4,4)	1(340)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1015(6)	-47,3(0,18)	301(4,5)	1(361)				
820	1,2	78,5	RF	keine	990(5)	-46,3(0,17)	301(4,5)	1(350)				
820	1,2	78,5	RF	ED	995(5)	-46,4(0,17)	301(4,5)	1(352)	997(6)	-46,4(0,18)	301(4,4)	1(340)
820	1,2	78,5	GRF	keine	990(5)	-46,3(0,18)	301(4,5)	1(354)				
820	1,2	78,5	GRF	ED	996(5)	-46,4(0,18)	301(4,5)	1(353)				
820	1,2	1,0	PME	keine	993(5)	-46,5(0,17)	300(4,4)	1(349)				
820	1,2	1,0	PME	ED	996(5)	-46,4(0,18)	301(4,5)	1(352)				

Tabelle B.9: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (SPC/E) mit Temperatur- und Druckkopplung nach BENDSEN. Statistische Fehler in den Klammern. Die Daten der letzten vier Spalten sind der Literatur entnommen [15].
 (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$\rho^{(6)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$E_{\text{pot}}^{(7)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10^5 Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1001(16)	-47,0(0,53)	300(13)	5(922)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1013(17)	-47,3(0,54)	300(13)	5(953)
216	0,9	78,5	RF	keine	981(18)	-45,9(0,57)	300(14)	5(920)
216	0,9	78,5	RF	ED	992(18)	-46,3(0,56)	300(13)	5(926)
216	0,9	78,5	GRF	keine	981(18)	-45,9(0,57)	300(14)	5(920)
216	0,9	78,5	GRF	ED	992(18)	-46,3(0,56)	300(13)	5(926)
216	0,9	1,0	PME	keine	987(17)	-46,3(0,49)	300(12)	4(898)
216	0,9	1,0	PME	ED	998(17)	-46,6(0,55)	300(13)	5(930)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1004(9)	-47,0(0,27)	300(7)	1(478)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1017(9)	-47,4(0,28)	300(7)	2(496)
820	0,9	78,5	RF	keine	981(9)	-45,9(0,28)	300(7)	2(471)
820	0,9	78,5	RF	ED	994(9)	-46,3(0,29)	300(7)	2(476)
820	0,9	78,5	GRF	keine	981(9)	-45,9(0,28)	300(7)	2(471)
820	0,9	78,5	GRF	ED	994(9)	-46,3(0,29)	300(7)	2(476)
820	0,9	1,0	PME	keine	985(8)	-46,3(0,25)	300(6)	2(468)
820	0,9	1,0	PME	ED	998(8)	-46,6(0,25)	300(6)	2(474)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1011(9)	-47,2(0,27)	300(7)	2(484)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1016(8)	-47,4(0,26)	300(6)	2(482)
820	1,2	78,5	RF	keine	990(9)	-46,3(0,28)	300(7)	2(468)
820	1,2	78,5	RF	ED	996(9)	-46,4(0,26)	300(6)	2(477)
820	1,2	78,5	GRF	keine	990(9)	-46,3(0,28)	300(7)	2(468)
820	1,2	78,5	GRF	ED	996(9)	-46,4(0,26)	300(6)	2(477)
820	1,2	1,0	PME	keine	992(9)	-46,4(0,27)	300(7)	2(475)
820	1,2	1,0	PME	ED	999(9)	-46,6(0,27)	300(7)	2(486)

Tabelle B.10: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (SPC/E) aus den eigenen Simulationen mit Nosè–Hoover Temperatur– und Parrinello–Rahman Druckkopplung. Statistische Fehler in den Klammern. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	$LJ_{\text{Korr}}^{(5)}$	$r_1^{(6)}$	$g(r_1)^{(7)}$	$r_2^{(8)}$	$g(r_2)^{(9)}$
pm				pm		pm		
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	3,05	454	1,10
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	275	3,02	452	1,11
216	0,9	78,5	RF	keine	275	3,07	450	1,11
216	0,9	78,5	RF	ED	275	3,05	452	1,11
216	0,9	78,5	GRF	keine	275	3,07	450	1,11
216	0,9	78,5	GRF	ED	275	3,05	452	1,11
216	0,9	1,0	PME	keine	275	3,09	452	1,11
216	0,9	78,5	PME	ED	274	3,07	450	1,11
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	2,99	451	1,09
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	275	3,01	450	1,09
820	0,9	78,5	RF	keine	274	3,06	454	1,10
820	0,9	78,5	RF	ED	275	3,03	452	1,10
820	0,9	78,5	GRF	keine	274	3,06	454	1,10
820	0,9	78,5	GRF	ED	275	3,03	452	1,10
820	0,9	1,0	PME	keine	275	3,08	454	1,11
820	0,9	1,0	PME	ED	275	3,06	451	1,10
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	274	3,00	444	1,09
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	274	3,04	448	1,09
820	1,2	78,5	RF	keine	274	3,08	452	1,11
820	1,2	78,5	RF	ED	275	3,04	451	1,10
820	1,2	78,5	GRF	keine	274	3,08	452	1,11
820	1,2	78,5	GRF	ED	275	3,04	451	1,10
820	1,2	1,0	PME	keine	275	3,09	452	1,11
820	1,2	1,0	PME	ED	274	3,06	447	1,09

Tabelle B.11: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (SPC/E) aus eigenen Simulationen mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ pm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$r_1^{(6)}$ nm	$g(r_1)^{(7)}$ $g(r_1)$	$r_2^{(8)}$ pm	$g(r_2)^{(9)}$ $g(r_2)$
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	3,07	445	1,10
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	275	3,06	448	1,09
216	0,9	78,5	RF	keine	275	3,08	451	1,11
216	0,9	78,5	RF	ED	275	3,07	451	1,11
216	0,9	78,5	GRF	keine	275	3,08	451	1,11
216	0,9	78,5	GRF	ED	275	3,07	451	1,11
216	0,9	1,0	PME	keine	274	3,09	453	1,11
216	0,9	1,0	PME	ED	274	3,06	450	1,10
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	3,05	449	1,10
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	274	3,05	449	1,08
820	0,9	78,5	RF	keine	275	3,08	454	1,11
820	0,9	78,5	RF	ED	275	3,06	450	1,10
820	0,9	78,5	GRF	keine	275	3,08	454	1,11
820	0,9	78,5	GRF	ED	275	3,06	450	1,10
820	0,9	1,0	PME	keine	275	3,08	451	1,11
820	0,9	1,0	PME	ED	274	3,06	452	1,10
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	274	3,04	447	1,09
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	274	3,02	446	1,09
820	1,2	78,5	RF	keine	274	3,09	446	1,11
820	1,2	78,5	RF	ED	275	3,07	450	1,10
820	1,2	78,5	GRF	keine	274	3,09	446	1,11
820	1,2	78,5	GRF	ED	275	3,07	450	1,10
820	1,2	1,0	PME	keine	275	3,07	452	1,11
820	1,2	1,0	PME	ED	274	3,06	452	1,10

Tabelle B.12: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (SPC/E) aus eigenen Simulationen mit Nosè–Hoover Temperatur– und Parrinello–Rahman Druckkopplung. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard–Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

Quelle	$T^{(1)}$ K	$p^{(2)}$ MPa	$N^{(3)}$	$r_e^{(4)}$ nm	Coul. ⁽⁵⁾	$L_{J,Korr}^{(6)}$	Ensemble	Methode	$E_{pot}^{(7)}$ $\frac{kJ}{mol}$	$\rho^{(8)}$ $\frac{kg}{m^3}$
SPC/E										
[189]	298	0,1	1000	0,8/1,4	RF	keine	NpT	MD	994	
[205]	298		108		Ewald	Ja	NVT	MD	-41,48	
[188]	298		256	0,9	RF	keine	NVE	MD	-41,03	
[205]	298		256		Ewald	Ja	NVT	MD	-41,50	
[199]	299		216		Ewald	keine	NVE	MD	-46,46	
[165]	300	0,1	216	0,8	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,45	998
[104]	300	0,1	216	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,4	998
[15]	300	0,1	216	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-46,8	1.001
[15]	300	0,1	216	0,9	RF	Ja	NpT	MD	-46,0	992
[39]	300	0,1	256	0,9	PME	keine	NpT	MD	-46,572	999,86
[39]	300	0,1	500	0,9	PME	keine	NpT	MD	-46,576	999,84
[39]	300	0,1	864	0,9	PME	keine	NpT	MD	-46,577	999,82
[15]	300	0,1	820	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-46,9	1.001
[15]	300	0,1	820	0,9	RF	Ja	NpT	MD	-46,0	995
[15]	300	0,1	820	1,2	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-47,2	1.008
[15]	300	0,1	820	1,2	RF	Ja	NpT	MD	-46,4	997
[161]	300		256	0,9	RF	ED	NVT	MD	-41,03	
[204]	303		216		Ewald	keine	NVT	MD	-46,051	
MSPC/E										
[161]	300		256	0,9	RF	ED	NVT	MD	-43,46	

Tabelle B.13: Thermodynamische Daten aus Literatursimulationen des reinen Wassers mit SPC/E und MSPC/E. (1) Temperatur, (2) Druck, (3) Anzahl der Wassermoleküle, (4) *cutoff* Radius, (5) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (6) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls und (8) Dichte.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$\rho^{(6)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$E_{\text{pot}}^{(7)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10^5 Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1041(10)	-43,8(0,34)	302(8,8)	0(700)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1053(10)	-44,1(0,34)	302(8,7)	1(712)
216	0,9	78,5	RF	keine	1018(11)	-42,8(0,35)	303(8,8)	1(688)
216	0,9	78,5	RF	ED	1031(12)	-43,1(0,34)	303(8,8)	1(701)
216	0,9	78,5	GRF	keine	1018(11)	-42,8(0,35)	303(8,8)	1(688)
216	0,9	78,5	GRF	ED	1031(12)	-43,1(0,34)	303(8,8)	1(701)
216	0,9	1,0	PME	keine	1027(9)	-43,3(0,32)	300(8,7)	1(693)
216	0,9	1,0	PME	ED	1039(9)	-43,6(0,32)	300(8,6)	1(698)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1042(5)	-43,8(0,18)	302(4,5)	1(363)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1055(5)	-44,2(0,18)	302(4,5)	1(365)
820	0,9	78,5	RF	keine	1018(5)	-42,8(0,18)	303(4,5)	1(355)
820	0,9	78,5	RF	ED	1031(5)	-43,1(0,17)	303(4,5)	1(357)
820	0,9	78,5	GRF	keine	1018(5)	-42,8(0,18)	303(4,5)	1(355)
820	0,9	78,5	RF	ED	1031(5)	-43,1(0,18)	303(4,5)	1(357)
820	0,9	1,0	PME	keine	1025(5)	-43,3(0,17)	300(4,5)	1(354)
820	0,9	1,0	PME	ED	1039(5)	-43,6(0,17)	300(4,4)	1(356)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1050(5)	-44,1(0,18)	301(4,4)	1(369)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1055(5)	-44,3(0,18)	301(4,5)	1(367)
820	1,2	78,5	RF	keine	1029(5)	-43,3(0,17)	301(4,5)	1(357)
820	1,2	78,5	RF	ED	1034(6)	-43,4(0,17)	301(4,4)	1(358)
820	1,2	78,5	GRF	keine	1029(5)	-43,3(0,17)	301(4,5)	1(357)
820	1,2	78,5	GRF	ED	1034(6)	-43,4(0,17)	301(4,4)	1(358)
820	1,2	1,0	PME	keine	1033(5)	-43,4(0,17)	300(4,4)	1(360)
820	1,2	1,0	PME	ED	1038(5)	-43,6(0,17)	300(4,4)	1(360)

Tabelle B.14: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (MSPC/E) aus den eigenen Simulationen mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. Statistische Fehler in Klammern. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$r_1^{(6)}$ pm	$g(r_1)^{(7)}$	$r_2^{(8)}$ pm	$g(r_2)^{(9)}$
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	270	2,93	448	1,08
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	271	2,91	446	1,07
216	0,9	78,5	RF	keine	270	2,94	444	1,08
216	0,9	78,5	RF	ED	271	2,93	444	1,08
216	0,9	78,5	GRF	keine	270	2,94	444	1,08
216	0,9	78,5	GRF	ED	271	2,93	444	1,08
216	0,9	1,0	PME	keine	271	2,96	445	1,09
216	0,9	1,0	PME	ED	271	2,93	445	1,09
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	271	2,91	446	1,07
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	270	2,91	444	1,07
820	0,9	78,5	RF	keine	271	2,92	447	1,08
820	0,9	78,5	RF	ED	271	2,93	447	1,08
820	0,9	78,5	GRF	keine	271	2,92	447	1,08
820	0,9	78,5	GRF	ED	271	2,93	447	1,08
820	0,9	1,0	PME	keine	271	2,97	446	1,09
820	0,9	1,0	PME	ED	271	2,94	444	1,08
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	271	2,92	443	1,07
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	271	2,92	444	1,07
820	1,2	78,5	RF	keine	271	2,95	444	1,08
820	1,2	78,5	RF	ED	271	2,93	445	1,09
820	1,2	78,5	GRF	keine	271	2,95	444	1,08
820	1,2	78,5	GRF	ED	271	2,93	445	1,09
820	1,2	1,0	PME	keine	271	2,95	445	1,09
820	1,2	1,0	PME	ED	270	2,95	444	1,08

Tabelle B.15: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (MSPC/E) aus eigenen Simulationen. Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

N ⁽¹⁾	r_c ⁽²⁾ nm	$\epsilon_{r,f}$ ⁽³⁾	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	Eigene Simulationen				Literatur [15]			
					ρ ⁽⁶⁾ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	E_{pot} ⁽⁷⁾ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10 ⁵ Pa	ρ ⁽⁶⁾ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	E_{pot} ⁽⁷⁾ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10 ⁵ Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	988(9)	-40,2(0,32)	303(8,6)	1(642)	989(10)	-40,2(0,31)	303(8,6)	1(620)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1003(9)	-40,6(0,31)	303(8,6)	1(654)				
216	0,9	78,5	RF	keine	956(12)	-39,0(0,26)	304(8,7)	1(637)				
216	0,9	78,5	RF	ED	972(11)	-39,3(0,32)	304(8,6)	1(643)	972(11)	-39,3(0,32)	304(8,6)	1(620)
216	0,9	78,5	GRF	keine	956(12)	-39,0(0,26)	304(8,7)	1(637)				
216	0,9	78,5	GRF	ED	971(11)	-39,3(0,32)	304(8,7)	1(644)				
216	0,9	1,0	PME	keine	970(9)	-39,6(0,30)	300(8,5)	1(630)				
216	0,9	1,0	PME	ED	986(9)	-39,9(0,30)	300(8,5)	1(642)				
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	991(4)	-40,3(0,16)	303(4,4)	1(327)	994(5)	-40,1(0,17)	303(4,4)	1(320)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1004(5)	-40,7(0,16)	303(4,4)	1(333)				
820	0,9	78,5	RF	keine	957(6)	-39,0(0,17)	305(4,4)	1(323)				
820	0,9	78,5	RF	ED	972(5)	-39,3(0,16)	305(4,4)	1(330)				
820	0,9	78,5	GRF	keine	958(5)	-39,0(0,17)	305(4,4)	1(326)				
820	0,9	78,5	GRF	ED	973(5)	-39,3(0,16)	305(4,4)	1(330)				
820	0,9	1,0	PME	keine	969(6)	-39,6(0,16)	300(4,4)	1(329)				
820	0,9	1,0	PME	ED	984(4)	-39,9(0,15)	300(4,4)	1(330)				
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1002(4)	-40,7(0,16)	301(4,4)	1(331)	1001(5)	-40,8(0,16)	301(4,4)	1(320)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1009(5)	-40,9(0,16)	301(4,4)	1(334)				
820	1,2	78,5	RF	keine	972(5)	-39,5(0,16)	301(4,4)	1(328)				
820	1,2	78,5	RF	ED	979(5)	-39,7(0,16)	301(4,4)	1(330)				
820	1,2	78,5	GRF	keine	972(5)	-39,5(0,16)	301(4,4)	1(328)				
820	1,2	78,5	GRF	ED	979(5)	-39,7(0,16)	301(4,4)	1(331)				
820	1,2	1,0	PME	keine	978(4)	-39,8(0,15)	300(4,4)	1(323)				
820	1,2	1,0	PME	ED	985(5)	-39,9(0,15)	300(4,4)	1(329)				

Tabelle B.16: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (TIP3P) mit Temperatur- und Druckkopplung nach BENDERSEN. Statistische Fehler in Klammern. Die Daten der letzten vier Spalten sind der Literatur entnommen [15].
(1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$r_1^{(6)}$ pm	$g(r_1)^{(7)}$
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,67
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	278	2,67
216	0,9	78,5	RF	keine	277	2,71
216	0,9	78,5	RF	ED	278	2,68
216	0,9	78,5	GRF	keine	277	2,71
216	0,9	78,5	GRF	ED	278	2,68
216	0,9	1,0	PME	keine	277	2,71
216	0,9	1,0	PME	ED	277	2,70
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,66
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	277	2,65
820	0,9	78,5	RF	keine	278	2,68
820	0,9	78,5	RF	ED	278	2,67
820	0,9	78,5	GRF	keine	278	2,68
820	0,9	78,5	GRF	ED	278	2,67
820	0,9	1,0	PME	keine	278	2,71
820	0,9	1,0	PME	ED	276	2,69
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	277	2,66
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	277	2,66
820	1,2	78,5	RF	keine	277	2,70
820	1,2	78,5	RF	ED	277	2,69
820	1,2	78,5	GRF	keine	277	2,70
820	1,2	78,5	GRF	ED	277	2,69
820	1,2	1,0	PME	keine	277	2,69
820	1,2	1,0	PME	ED	277	2,66

Tabelle B.17: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (TIP3P) aus eigenen Simulationen mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

Quelle	$T^{(1)}$ K	$p^{(2)}$ MPa	$N^{(3)}$	$r_c^{(4)}$ nm	Coul. ⁽⁵⁾	$LJ_{Korr}^{(6)}$	Ensemble	Methode	$E_{pot}^{(7)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\rho^{(8)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
TIP3P										
[106]	298	0,1	125	0,8	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-41,28	982
[15]	300	0,1	216	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-40,2	989
[15]	300	0,1	216	0,9	RF	Ja	NPT	MD	-39,3	972
[39]	300	0,1	256	0,9	PME	keine	NpT	MD	-39,921	984,6
[15]	300	0,1	820	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-40,1	994
[15]	300	0,1	820	0,9	RF	Ja	NPT	MD	-38,9	971
[15]	300	0,1	820	1,2	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-40,8	1.001
[15]	300	0,1	820	1,2	RF	Ja	NpT	MD	-39,7	978
TIP5P										
[107]	298	0,1	512	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-41,11	999
[236]	298	0,1	864		RF	Ja	NpT	MC	-40,47	983,4
[236]	298	0,1	1024	1,4	Ewald	Ja	NpT	MD	-40,54	984,5
[39]	300	0,1	256	0,9	PME	keine	NpT	MD	-40,132	982,6
[161]	300		256	0,9	RF	ED	NVT	MD	-41,32	

Tabelle B.18: Thermodynamische Daten aus Literatursimulationen des reinen Wassers mit TIP3P und TIP5P. (1) Temperatur, (2) Druck, (3) Anzahl der Wassermoleküle, (4) *cutoff* Radius, (5) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (6) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls und (8) Dichte.

Eigene Simulationen					Literatur [15]							
$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{r,f}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$\rho^{(6)}$ kg m ³	$E_{pot}^{(7)}$ kJ mol	T ⁽⁸⁾ K	$p^{(9)}$ 10 ⁵ Pa	$\rho^{(6)}$ kg m ³	$E_{pot}^{(7)}$ kJ mol	T ⁽⁸⁾ K	$p^{(9)}$ 10 ⁵ Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	993(9)	-41,2(0,36)	302(8,7)	2(658)	991(10)	-41,2(0,35)	302(8,7)	1(630)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1006(10)	-41,8(0,37)	302(8,7)	1(670)				
216	0,9	78,5	RF	keine	972(10)	-40,5(0,36)	303(8,8)	1(654)				
216	0,9	78,5	RF	ED	986(10)	-40,8(0,36)	303(8,7)	1(660)	987(11)	-40,7(0,34)	303(8,7)	1(640)
216	0,9	78,5	GRF	keine	973(10)	-40,5(0,36)	303(8,8)	1(655)				
216	0,9	78,5	GRF	ED	988(10)	-40,8(0,35)	303(8,8)	2(662)				
216	0,9	1,0	PME	keine	980(9)	-40,9(0,34)	300(8,7)	1(655)				
216	0,9	1,0	PME	ED	995(9)	-41,2(0,33)	300(8,7)	1(663)				
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	993(5)	-41,3(0,18)	302(4,5)	1(340)	994(5)	-41,2(0,19)	302(4,5)	1(330)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1006(4)	-41,7(0,18)	302(4,5)	1(344)				
820	0,9	78,5	RF	keine	973(5)	-40,4(0,18)	303(4,5)	1(334)				
820	0,9	78,5	RF	ED	988(5)	-40,8(0,17)	303(4,5)	1(344)				
820	0,9	78,5	GRF	keine	973(5)	-40,5(0,18)	303(4,5)	1(333)				
820	0,9	78,5	GRF	ED	988(5)	-40,8(0,17)	303(4,5)	1(344)				
820	0,9	1,0	PME	keine	979(5)	-40,9(0,17)	300(4,4)	1(340)				
820	0,9	1,0	PME	ED	993(5)	-41,2(0,17)	300(4,4)	1(339)				
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	998(5)	-41,6(0,18)	301(4,5)	1(344)				
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1005(5)	-41,7(0,18)	301(4,4)	1(345)				
820	1,2	78,5	RF	keine	984(5)	-40,9(0,17)	301(4,4)	1(337)				
820	1,2	78,5	RF	ED	990(5)	-41,0(0,17)	301(4,4)	1(335)	992(5)	-41,1(0,18)	301(4,4)	1(320)
820	1,2	78,5	GRF	keine	984(5)	-40,9(0,18)	301(4,4)	1(341)				
820	1,2	78,5	GRF	ED	991(5)	-41,1(0,18)	301(4,5)	1(337)				
820	1,2	1,0	PME	keine	987(5)	-41,1(0,17)	300(4,5)	1(334)				
820	1,2	1,0	PME	ED	994(5)	-41,2(0,17)	300(4,5)	1(341)				

Tabelle B.19: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (TTP4P) mit Temperatur- und Druckkopplung nach BENDERSEN. Statistische Fehler in Klammern. Die Daten der letzten vier Spalten sind der Literatur entnommen [15].
 (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$r_1^{(6)}$ pm	$g(r_1)^{(7)}$	$r_2^{(8)}$ pm	$g(r_2)^{(9)}$
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	276	2,97	442	1,09
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	276	2,93	442	1,08
216	0,9	78,5	RF	keine	277	2,97	444	1,09
216	0,9	78,5	RF	ED	277	2,93	447	1,09
216	0,9	78,5	GRF	keine	277	2,97	444	1,09
216	0,9	78,5	GRF	ED	277	2,93	447	1,09
216	0,9	1,0	PME	keine	276	3,00	450	1,10
216	0,9	1,0	PME	ED	276	2,99	441	1,10
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	276	2,94	442	1,08
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	277	2,93	441	1,08
820	0,9	78,5	RF	keine	277	2,96	446	1,09
820	0,9	78,5	RF	ED	276	2,94	444	1,08
820	0,9	78,5	GRF	keine	277	2,96	446	1,09
820	0,9	78,5	GRF	ED	276	2,94	444	1,08
820	0,9	1,0	PME	keine	276	3,01	450	1,10
820	0,9	1,0	PME	ED	275	2,96	445	1,09
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	276	2,97	442	1,09
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	276	2,95	444	1,08
820	1,2	78,5	RF	keine	277	2,97	441	1,09
820	1,2	78,5	RF	ED	276	2,96	443	1,09
820	1,2	78,5	GRF	keine	277	2,97	441	1,09
820	1,2	78,5	GRF	ED	276	2,96	443	1,09
820	1,2	1,0	PME	keine	276	2,97	443	1,09
820	1,2	1,0	PME	ED	276	2,95	445	1,09

Tabelle B.20: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (TIP4P) aus eigenen Simulationen mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

Quelle	$T^{(1)}$ K	$p^{(2)}$ MPa	$N^{(3)}$	$r_c^{(4)}$ nm	Coul. ⁽⁵⁾	$L_{J_{\text{Korr}}}^{(6)}$	Ensemble	Methode	$E_{\text{pot}}^{(7)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\rho^{(8)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
[186]	298		200		Ewald		NVT	MD	-41,17	
[181]	298	0,1	64	0,6	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-43,01	976
[181]	298	0,1	125	0,8	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-42,30	994
[106]	298	0,1	125	0,8	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-42,16	999
[181]	298	0,1	216	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-42,27	1.002
[181]	298	0,1	512	0,6	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MC	-41,82	989
[188]	298		256	0,9	RF	keine	NVE	MD	-40,99	
[232]	298		306	1,1	Ewald	keine	NVT	MC	-41,42	
[15]	300	0,1	216	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,2	991
[15]	300	0,1	216	0,9	RF	Ja	NpT	MD	-40,7	987
[39]	300	0,1	256	0,9	PME	keine	NpT	MD	-41,237	993,5
[15]	300	0,1	820	0,9	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,2	994
[15]	300	0,1	820	0,9	RF	Ja	NpT	MD	-40,9	989
[15]	300	0,1	820	1,2	<i>cutoff</i>	keine	NpT	MD	-41,4	999
[15]	300	0,1	820	1,2	RF	Ja	NpT	MD	-41,1	992
[231]	300	0,1	108	0,9	PME	keine	NpT	MD		1.004
[220]	300		216	0,8	RF	ED	NVT	MD	-41,73	
[161]	300		256	1,0	RF	ED	NVT	MD	-40,99	

Tabelle B.21: Thermodynamische Daten aus Literatursimulationen des reinen Wassers mit TIP4P. (1) Temperatur, (2) Druck, (3) Anzahl der Wassermoleküle, (4) *cutoff* Radius, (5) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (6) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Energie und Druck), (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls und (8) Dichte.

N ⁽¹⁾	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$\rho^{(6)}$ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$E_{\text{pot}}^{(7)}$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T ⁽⁸⁾ K	p ⁽⁹⁾ 10 ⁵ Pa
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	985(10)	-38,9(0,41)	302(8,9)	1(630)
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	999(10)	-39,2(0,40)	302(8,9)	1(636)
216	0,9	78,5	RF	keine	954(12)	-37,6(0,42)	303(8,9)	1(617)
216	0,9	78,5	RF	ED	969(12)	-38,0(0,40)	303(8,9)	1(626)
216	0,9	78	GRF	keine	954(12)	-37,6(0,42)	303(9,0)	1(610)
216	0,9	78	GRF	ED	967(11)	-38,0(0,41)	303(8,9)	1(624)
216	0,9	1,0	PME	keine	966(10)	-38,4(0,39)	300(8,9)	1(620)
216	0,9	1,0	PME	ED	981(9,7)	-38,7(0,39)	300(8,9)	1(624)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	987(5,2)	-39,0(0,21)	302(4,5)	1(323)
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1001(5,0)	-39,30(0,20)	302(4,6)	1(324)
820	0,9	78,5	RF	keine	954(6)	-37,6(0,21)	303(4,6)	1(318)
820	0,9	78,5	RF	ED	969(5)	-37,9(0,21)	303(4,6)	1(322)
820	0,9	78,5	GRF	keine	955(5)	-37,6(0,21)	303(4,6)	1(316)
820	0,9	78,5	GRF	ED	970(6)	-37,9(0,21)	303(4,6)	1(322)
820	0,9	1,0	PME	keine	965(5)	-38,3(0,20)	300(4,5)	1(316)
820	0,9	1,0	PME	ED	980(5)	-38,7(0,20)	300(4,5)	1(318)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	1000(5)	-39,4(0,21)	301(4,5)	1(324)
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	1005(5)	-39,6(0,20)	301(4,5)	1(325)
820	1,2	78,5	RF	keine	970(6)	-38,2(0,20)	301(4,5)	1(316)
820	1,2	78,5	RF	ED	976(6)	-38,4(0,20)	301(4,5)	1(319)
820	1,2	78,5	GRF	keine	969(6)	-38,3(0,20)	301(4,5)	1(317)
820	1,2	78,5	GRF	ED	976(5,6)	-38,4(0,20)	301(4,5)	1(319)
820	1,2	1,0	PME	keine	975(5)	-38,5(0,19)	300(4,5)	1(316)
820	1,2	1,0	PME	ED	981(5,1)	-38,7(0,20)	300(4,5)	1(318)

Tabelle B.22: Thermodynamische Daten des reinen Wassers (TIP5P) aus den eigenen Simulationen mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. Statistische Fehler in den Klammern. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Dichte, (7) mittlere potenzielle Energie eines Wassermoleküls, (8) Temperatur des Systems und (9) Druck des Systems.

$N^{(1)}$	$r_c^{(2)}$ nm	$\epsilon_{rf}^{(3)}$	Coul. ⁽⁴⁾	LJ _{Korr} ⁽⁵⁾	$r_1^{(6)}$ pm	$g(r_1)^{(7)}$	$r_2^{(8)}$ pm	$g(r_2)^{(9)}$
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	2,72	453	1,09
216	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	275	2,68	448	1,08
216	0,9	78,5	RF	keine	275	2,73	454	1,10
216	0,9	78,5	RF	ED	275	2,73	453	1,08
216	0,9	78,5	GRF	keine	275	2,73	454	1,10
216	0,9	78,5	GRF	ED	275	2,73	453	1,08
216	0,9	1,0	PME	keine	275	2,78	455	1,10
216	0,9	1,0	PME	ED	275	2,76	452	1,10
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	keine	275	2,71	451	1,08
820	0,9	1,0	<i>cutoff</i>	ED	275	2,71	449	1,07
820	0,9	78,5	RF	keine	276	2,73	455	1,09
820	0,9	78,5	RF	ED	275	2,71	447	1,07
820	0,9	78,5	GRF	keine	275	2,71	453	1,09
820	0,9	78,5	RF	ED	275	2,71	447	1,07
820	0,9	1,0	PME	keine	275	2,80	452	1,10
820	0,9	1,0	PME	ED	275	2,75	446	1,10
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	keine	274	2,70	452	1,07
820	1,2	1,0	<i>cutoff</i>	ED	275	2,71	452	1,07
820	1,2	78,5	RF	keine	276	2,75	453	1,10
820	1,2	78,5	RF	ED	275	2,70	453	1,07
820	1,2	78,5	GRF	keine	276	2,75	453	1,10
820	1,2	78,5	GRF	ED	275	2,70	453	1,07
820	1,2	1,0	PME	keine	275	2,76	447	1,10
820	1,2	1,0	PME	ED	275	2,75	452	1,10

Tabelle B.23: Radiale Verteilungsfunktion g_{OO} des reinen Wassers (TIP5P) aus den eigenen Simulationen mit Temperatur- und Druckkopplung nach BERENDSEN. (1) Anzahl der Wassermoleküle, (2) *cutoff* Radius, (3) Dielektrizitätskonstante des Mediums, (4) Verfahren zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen langer Reichweite, (5) Korrektur der Lennard-Jones Wechselwirkungen (ED = Korrektur von Energie und Druck), (6) Position 1. Peak, (7) Intensität 1. Peak, (8) Position 2. Peak und (9) Intensität 2. Peak.

Wasser	N	a	b
SPC	216	-59,3121	0,0596
SPC/E	216	-64,8301	0,0610864
SPC/E	820	-65,0822	0,0614566
MSPC/E	216	-61,5692	0,0607158
TIP3P	216	-56,5005	0,0561903
TIP4P	216	-60,2055	0,0632451
TIP4P	820	-60,8834	0,0649146
TIP5P	216	-64,0007	0,0846712
TIP5P	820	-65,8531	0,0888024

Tabelle B.24: Aus den eigenen Simulationsergebnissen bestimmte Steigung ($y = a + x \cdot b$) für die Temperaturabhängigkeit der mittleren potenziellen Energie eines Wassermoleküls. N = Anzahl der Wassermoleküle.

Wasser	Methan	Coul. ⁽¹⁾	$K_r^{(2)}$	$\Delta G^{(3)}$ kJ/mol	$H_K^{(4)}$ GPa	$N^{(5)}$	$r_{CO}^{max(6)}$ pm	$r_{CO}^{min(7)}$ pm	$r_{CO}^{max(8)}$ pm	$r_{CH}^{max(9)}$ pm	$r_{CH}^{min(10)}$ pm	$r_{CH}^{max(11)}$ pm
SPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.4	11,38	13,171	20,3(0,2)	377	531	671	375	576	724
SPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.5	11,36	13,066	20,2(0,2)	363	533	657	358	557	696
SPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.6	12,79	23,181	20,5(0,1)	377	542	664	374	576	714
SPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.8	13,58	31,818	20,8(0,1)	360	542	662	360	572	703
SPC/E	OPLS-UA	RF	3.4	10,01	7,605	19,9(0,1)	370	555	651	364	580	688
SPC/E	OPLS-UA	RF	3.5	9,81	7,019	19,4(0,3)	363	531	657	364	581	674
SPC/E	OPLS-UA	RF	3.6	10,72	10,109	20,0(0,2)	374	541	668	369	581	701
SPC/E	OPLS-UA	RF	3.8	11,74	15,216	20,2(0,1)	367	539	647	366	583	695
SPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.4	10,91	10,909	20,1(0,1)	359	533	646	359	576	696
SPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.5	11,87	16,030	20,2(0,1)	363	517	629	351	564	695
SPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.6	12,47	20,390	20,5(0,1)	367	543	649	365	577	691
SPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.8	13,28	28,212	21,4(0,2)	370	549	658	368	576	697
SPC/E	TraPPE	RF	3.4	9,67	6,636	19,4(0,1)	368	530	644	361	578	711
SPC/E	TraPPE	RF	3.5	9,26	5,630	20,1(0,1)	374	538	671	364	581	700
SPC/E	TraPPE	RF	3.6	10,61	9,673	19,9(0,1)	380	535	667	373	571	715
SPC/E	TraPPE	RF	3.8	12,13	17,791	21,1(0,1)	373	547	655	374	581	707
SPC/E	OPLS-UA	RF	P7	9,39	5,931	21,5(0,3)	381	550	674	377	592	731
Exp. [384]												
Exp. [391]												

Tabelle B.25: Freie Solvatationsenthalpien und ausgewählte strukturelle Eigenschaften des Systems Methan/Wasser mit SPC/E. (1) Verfahren zur Behandlung der Wechselwirkungen jenseits des *cutoff*, (2) Angewandte Kombinationsregel oder das neue Potenzial P7, (3) Freie Solvatationsenthalpie von Methan in Wasser, (4) Henry-Konstante von Methan in Wasser, (5) Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationshülle um das Methan, (6) Lage des ersten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methanmoleküls, (7) Lage des ersten Minimums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (8) Lage des zweiten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (9) Lage des ersten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (10) Lage des ersten Minimums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (11) Lage des zweiten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans.

Wasser	Methan	Coul. (1)	$K_r^{(2)}$	$\Delta G^{(3)}$ kJ/mol	$H_K^{(4)}$ GPa	$N^{(5)}$	$r_{CO}^{max(6)}$ pm	$r_{CO}^{min(7)}$ pm	$r_{CO}^{max(8)}$ pm	$r_{CH}^{max(9)}$ pm	$r_{CH}^{min(10)}$ pm	$r_{CH}^{max(11)}$ pm
MSPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.4	11,24	12,967	20,4(0,3)	367	534	637	370	569	703
MSPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.5	12,07	18,087	20,7(0,1)	367	533	641	364	558	685
MSPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.6	13,49	31,959	21,2(0,2)	372	538	641	364	573	698
MSPC/E	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.8	14,73	52,541	20,6(0,1)	365	531	653	362	582	694
MSPC/E	OPLS-UA	RF	3.4	9,69	6,966	19,9(0,1)	370	535	682	370	569	694
MSPC/E	OPLS-UA	RF	3.5	9,73	7,078	19,5(0,1)	356	528	653	358	569	695
MSPC/E	OPLS-UA	RF	3.6	11,39	13,771	20,9(0,3)	375	541	663	370	577	715
MSPC/E	OPLS-UA	RF	3.8	12,49	21,404	20,7(0,2)	375	528	644	377	562	700
MSPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.4	11,49	14,333	20,3(0,2)	368	528	639	363	557	695
MSPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.5	12,27	19,597	20,5(0,2)	369	527	651	363	563	683
MSPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.6	13,26	29,144	21,2(0,3)	368	538	643	362	554	685
MSPC/E	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.8	13,72	35,047	20,8(0,1)	368	534	656	368	569	682
MSPC/E	TraPPE	RF	3.4	9,74	7,107	21,7(0,3)	373	548	656	368	582	708
MSPC/E	TraPPE	RF	3.5	9,55	6,586	19,8(0,2)	366	529	658	357	569	704
MSPC/E	TraPPE	RF	3.6	10,62	10,113	21,5(0,1)	374	548	650	374	581	707
MSPC/E	TraPPE	RF	3.8	12,51	21,576	21,7(0,3)	373	547	657	367	580	707
MSPC/E	OPLS-UA	RF	P7	8,95	5,178	21,5(0,2)	383	544	658	384	589	708
Exp. [384]				8,09								
Exp. [391]				8,38								

Tabelle B.26: Freie Solvatationenthalpien und ausgewählte strukturelle Eigenschaften des Systems Methan/Wasser mit MSPC/E. (1) Verfahren zur Behandlung der Wechselwirkungen jenseits des *cutoff*, (2) Angewandte Kombinationsregel oder das neue Potenzial P7, (3) Freie Solvatationenthalpie von Methan in Wasser, (4) Henry-Konstante von Methan in Wasser, (5) Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationshülle um das Methan, (6) Lage des ersten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methanmoleküls, (7) Lage des ersten Minimums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (8) Lage des zweiten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (9) Lage des ersten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (10) Lage des ersten Minimums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (11) Lage des zweiten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans.

Wasser	Methan	Coul. ⁽¹⁾	$K_r^{(2)}$	$\Delta G^{(3)}$ kJ/mol	$H_K^{(4)}$ GPa	$N^{(5)}$	$r_{CO}^{max(6)}$ pm	$r_{CO}^{min(7)}$ pm	$r_{CO}^{max(8)}$ pm	$r_{CH}^{max(9)}$ pm	$r_{CH}^{min(10)}$ pm	$r_{CH}^{max(11)}$ pm
TIP3P	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.4	10,55	9,273	18,3(0,1)	359	501	654	369	551	695
TIP3P	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.5	11,35	12,779	18,9(0,1)	352	524	658	359	526	698
TIP3P	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.6	11,81	15,367	19,1(0,1)	370	528	666	378	541	706
TIP3P	OPLS-UA	<i>cutoff</i>	3.8	13,09	25,671	20,1(0,1)	366	538	665	365	561	699
TIP3P	OPLS-UA	RF	3.4	9,03	5,041	19,1(0,2)	368	535	671	372	579	701
TIP3P	OPLS-UA	RF	3.5	8,73	4,470	18,7(0,1)	372	531	659	371	558	683
TIP3P	OPLS-UA	RF	3.6	9,84	6,976	19,9(0,2)	374	542	667	388	577	710
TIP3P	OPLS-UA	RF	3.8	10,99	11,061	19,7(0,2)	373	542	663	398	565	704
TIP3P	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.4	11,10	11,560	18,8(0,1)	366	526	656	362	551	696
TIP3P	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.5	11,28	12,425	19,1(0,1)	357	526	651	360	543	685
TIP3P	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.6	12,35	19,081	20,1(0,1)	367	546	653	361	578	701
TIP3P	TraPPE	<i>cutoff</i>	3.8	12,86	23,410	19,6(0,2)	368	534	679	373	570	697
TIP3P	TraPPE	RF	3.4	9,06	5,102	19,1(0,2)	373	545	672	369	559	698
TIP3P	TraPPE	RF	3.5	8,69	4,399	19,1(0,3)	367	526	649	365	552	708
TIP3P	TraPPE	RF	3.6	9,93	7,232	19,9(0,2)	379	543	653	362	571	712
TIP3P	TraPPE	RF	3.8	11,09	11,514	19,3(0,2)	368	536	670	371	561	695
TIP3P	OPLS-UA	RF	P7	8,19	3,600	19,7(0,2)	381	540	669	393	586	723
Exp. [384]												
Exp. [391]												

Tabelle B.27: Freie Solvatationsenthalpien und ausgewählte strukturelle Eigenschaften des Systems Methan/Wasser mit TIP3P. (1) Verfahren zur Behandlung der Wechselwirkungen jenseits des *cutoff*, (2) Angewandte Kombinationsregel oder das neue Potenzial P7, (3) Freie Solvatationsenthalpie von Methan in Wasser, (4) Henry-Konstante von Methan in Wasser, (5) Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatationshülle um das Methan, (6) Lage des ersten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methanmoleküls, (7) Lage des ersten Minimums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (8) Lage des zweiten Maximums der rdf der Sauerstoffatome des Wassers und des Methans, (9) Lage des ersten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (10) Lage des ersten Minimums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans, (11) Lage des zweiten Maximums der rdf der Wasserstoffatome des Wassers und des Methans.

Modell	rdf	Maximum						Minimum					
		Erstes		Zweites		Drittes		Erstes		Zweites		Drittes	
		r	g(r)										
SPC	g _{OO}	277	2,86	461	1,06	685	1,03	347	0,89	573	0,94	808	0,99
SPC	g _{HH}	243	1,29	390	1,15			300	0,76	543	0,96		
SPC/E	g _{OO}	276	3,09	451	1,11	682	1,04	336	0,81	567	0,91	795	0,98
SPC/E	g _{HH}	238	1,36	388	1,17			299	0,71	535	0,96		
MSPC/E	g _{OO}	271	2,93	447	1,09	674	1,04	331	0,85	560	0,92	776	0,99
MSPC/E	g _{HH}	235	1,32	380	1,16			294	0,74	529	0,96		
TIP3P	g _{OO}	278	2,68					368	0,93				
TIP3P	g _{HH}	247	1,24	377	1,12			304	0,85	441	0,99	546	0,98
TIP4P	g _{OO}	277	2,99	443	1,09	672	1,05	338	0,82	559	0,92	782	0,98
TIP4P	g _{HH}	236	1,25	376	1,16			295	0,76	541	0,97		
TIP5P	g _{OO}	275	2,71	454	1,09	686	1,04	347	0,84	558	0,93	804	0,98
TIP5P	g _{HH}	238	1,42	371	1,15	471	1,03	297	0,81	543	0,98	867	1,00

Tabelle B.28: Extrema der radialen Verteilungsfunktionen bei 300 K und 100 kPa. Simulationen mit 216 Wassermolekülen, 0,9 nm *cut-off* Radius, *Reaction-Field*, BERENDSEN-Kopplung und Korrektur von Druck und Energie der Lennard-Jones Wechselwirkungen.

Anhang C

Software

babel	http://www.uni-koeln.de/themen/chemie/software/babel.html
gromacs 3.0.5	http://www.gromacs.org
LaTeX	http://www.tug.org/teTeX/
molden	http://www.cmbi.ru.nl/molden.html
nedit	http://www.nedit.org
gnuplot	http://www.gnuplot.info
vmd	http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/
XMgrace	http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace
gcc 2.95	http://gcc.gnu.org/gcc-2.95/
Debian 3.0	http://www.debian.org
AIX 4.3.3 oder 5.1L	http://www.ibm.com/servers/aix/
MAS Version 4.1	http://www.ibm.com/software/awdtools/mass

Anhang D

Abkürzungen

AA	All Atom
AMOEBA	Atomic Multipole Optimized Energetics for Biomolecular Applications
ASP	Anisotropic Site Potential
BSV	Brodholt–Sampoli–Vallauri
COS	charge on spring
EPEN/2	revised empirical potential based on the interactions of electrons and nuclei
F3C	flexible three-centered
g _{OO}	Radiale Verteilungsfunktion der Sauerstoffatome
g _{HH}	Radiale Verteilungsfunktion der Wasserstoffatome
g _{MeO}	Radiale Verteilungsfunktion der Sauerstoffatome um das Methanmolekül
g _{MeH}	Radiale Verteilungsfunktion der Wasserstoffatome um das Methanmolekül
GRF	Generalized Reaction Field
GROMACS	GROningen MAchine for Chemical Simulation
MC	Monte Carlo
MCDHO	Mobile charge densities in harmonic oscillators
MCHO	Mobile Charges in Harmonic Oscillators
MCY	Matsuoka–Clementi–Yoshimine
MCYL	Matsuoka–Clementi–Yoshimine–Lie
MD	MolekularDynamik
MM	Molecular Modeling
MSPC/E	Modified Simple Point Charge/Extended
MUB-2	modified Urey–Bradley
NCC	Nieser–Corongui–Clementi
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulations
pbc	periodic boundary conditions

PME	P article M esh E wald
PPD	P ermanent P oint D ipole
PPC	P olarizable P oint C harge
rdf	r adial d istribution f unction
RER	r educed e ffective r epresentation
RF	R eaction F ield
SCAAS	S urface c onstraint a ll- a tom solvent
SCD	s elf c onsistent d ipole
SCPDP	s elf- c onsistent p oint d ipole p olarizability
SPx	S imple P otential x
SPC	S imple P oint C harge
SPC/E	S imple P oint C harge/ E xtended
SPC-FP	S imple P oint C harge f lexible and p olarizable
SPC-HW	S imple P oint C harges - h eavy w ater
SWM4-DP	s imple w ater m odel with f our sites and D rude p olarizability
SW-FLEX-AI	S hell w ater f lexible a nisotropic polarizability
SW-RIGID-AI	S hell w ater r igid a nisotropic polarizability
SW-FLEX-ISO	S hell w ater f lexible i sotropic polarizability
SW-RIGID-ISO	S hell w ater r igid i sotropic polarizability
TAB	t runcated a diabatic b asis
TIPS	T ransferable i ntermolecular p otential functions
TIP _n P	T ransferable I ntermolecular P otential function with n P oints
TraPPE-UA	T ransferable P otentials for P hase E quilibria- U nited A tom
TTM2-F	T hole-type m odel II , f lexible, nonlinear dipole moment surface
TTM-2F(L)	T hole-type m odel II , f lexible, linear dipole moment surface
UA	U nited A tom

Literaturverzeichnis

- [1] Guillot, B.; Guissani, Y. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*(10), 8075–8094.
- [2] Moelbert, S.; Rios, P. D. L. *Macromolecules* **2003**, *36*(15), 5845–5853.
- [3] Muller, N. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*(1), 23–28.
- [4] Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*(11), 507–532.
- [5] Eckert, F.; Klamt, A. *AIChE Journal* **2002**, *48*(2), 369–385.
- [6] Klamt, A. (editor); *From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*; 1st edition; Elsevier Science Ltd., Amsterdam, The Netherlands 2005.
- [7] Klamt, A.; Eckert, F. *Fluid Phase Equilibria* **2003**, *205*, 357–357.
- [8] Klamt, A.; Jonas, V.; Bürger, T.; Lohrenz, J. C. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074–5085.
- [9] Klamt, A. *J. Phys. Chem* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [10] Allen, M. P.; Tildesley, D. J.; *Computer Simulation of Liquids*; 1st edition; Oxford University Press, New York 1990.
- [11] Haile, J. M.; *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods.*; 1st edition; John Wiley & Sons INC. 1997.
- [12] Haberlandt, R.; Fritzsche, S.; Peinel, G.; Heinzinger, K.; *Molekulardynamik. Grundlagen und Anwendungen*; 1st edition; Vieweg 1995.
- [13] Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*(16), 6208–6219.
- [14] Motakabbir, K. A.; Berkowitz, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(21), 8359–8362.
- [15] van der Spoel, D.; van Maaren, P. J.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(24), 10220–10230.
- [16] Svishchev, I. M.; Kusalik, P. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*(4), 3049–3058.
- [17] Bresme, F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(16), 7564–7574.
- [18] Dang, L. X. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(3), 620–624.

- [19] Dang, L. X. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*(4), 2659–2660.
- [20] Heinz, T. N.; van Gunsteren, W. F.; Hünenberger, P. H. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(3), 1125–1136.
- [21] Hess, B. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(1), 209–217.
- [22] Luzar, A.; Chandler, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*(6), 928–931.
- [23] Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*(1), 363–366.
- [24] Netz, P.; Starr, F. W.; Stanley, H. E.; Barbosa, M. C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(1), 344–348.
- [25] Ruocco, G.; Sampoli, M.; Torcini, A.; Vallauri, R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*(10), 8095–8104.
- [26] De Santis, A.; Rocca, D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*(22), 9559–9568.
- [27] Stern, H. A.; Rittner, F.; Berne, B. J.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(5), 2237–2251.
- [28] Stillinger, F. H.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*(4), 1545–1557.
- [29] van Giessen, A. E.; Blokhuis, E. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(1), 302–310.
- [30] Guillot, B.; Guissani, Y. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*(15), 6720–6733.
- [31] Svishchev, I. M.; Hayward, T. M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(19), 9034–9038.
- [32] Svishchev, I. M.; Kusalik, P. G. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*(7), 975–978.
- [33] Wilson, M. A.; Pohorille, A.; Pratt, L. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*(19), 4873–4878.
- [34] Chowdhuri, S.; Chandra, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(8), 3732–3741.
- [35] Floris, F. M.; Tani, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(10), 4750–4765.
- [36] Schwenk, C. F.; Loeffler, H. H.; Rode, B. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(23), 10808–10813.
- [37] Smith, D. E.; Dang, L. X. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(5), 3757–3766.
- [38] Paschek, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(22), 10605–10617.
- [39] Paschek, D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(14), 6674–6690.
- [40] Konrad, O.; Lankau, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(49), 23596–23604.
URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp0464977>
- [41] Konrad, O.; Lankau, T. *J. Chem. Ed.* **2007**, *84*(5), 864–869.
- [42] Villa, A.; Mark, A. E. *J. Comp. Chem.* **2002**, *23*(5), 548–553.

- [43] Sterpone, F.; Briganti, G.; Pierleoni, C. *Langmuir* **2001**, *17*(16), 5103–5110.
- [44] Karim, O. A.; Haymet, A. D. J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*(11), 6889–6896.
- [45] Watanabe, K.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(10), 4158–4166.
- [46] Xia, X.; Berkowitz, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*(16), 3193–3196.
- [47] Kuczera, K.; Gao, J.; Tidor, B.; Karplus, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*(21), 8481–8485.
- [48] Tarek, M.; Tobias, D. J. *Biophys. J.* **2000**, *79*(6), 3244–3257.
- [49] Walser, R.; Mark, A. E.; van Gunsteren, W. F. *Biophys. J.* **2000**, *78*(6), 2752–2760.
- [50] Rosenberg, R. O.; Mikkilineni, R.; Berne, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*(26), 7647–7649.
- [51] Wilson, M. A.; Pohorille, A.; Pratt, L. R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*(9), 5211–5213.
- [52] Jönsson, M.; Skepö, M.; Linse, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(17), 8782–8788.
- [53] Anderson, B. J.; Tester, J. W.; Borghi, G. P.; Trout, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(50), 17852–17862.
- [54] Greathouse, J. A.; Cygan, R. T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(13), 6428–6431.
- [55] Lee, M.-E.; Van der Vegt, N. F. A. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*(1), 194–200.
- [56] Vaitheeswaran, S.; Thirumalai, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(41), 13490–13496.
- [57] Guo, G.-J.; Zhang, Y.-G.; Liu, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(6), 2595–2606.
- [58] Cramer, C. J.; *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*; 1st edition; John Wiley & Sons Ltd. 2003.
- [59] Gasteiger, J. (editor); *Handbook of Chemoinformatics. From Data to Knowledge in 4 Volumes.*; 1st edition; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
- [60] Kunz, R. W.; *Molecular Modelling für Anwender*; 2nd edition; B. G. Teubner, Stuttgart 1997.
- [61] Halgren, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(20), 7827–7843.
- [62] Pena, M. D.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*(1), 325–332.

- [63] Pena, M. D.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(9), 5269–5275.
- [64] DiPippo, R.; Kestin, J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*(5), 2192–2198.
- [65] Good, R. J.; Hope, C. J. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*(1), 111–116.
- [66] Good, R. J.; Hope, C. J. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*(2), 540–543.
- [67] Kong, C. L. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*(2), 968–969.
- [68] Kramer, H. L.; Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*(7), 2792–2800.
- [69] Kwok, D. Y.; Neumann, A. W. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(4), 741–746.
- [70] Lin, H.-M.; Robinson, Jr., R. L. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*(1), 52–58.
- [71] Pena, M. D.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*(1), 333–339.
- [72] Srivastava, B. N.; Srivastava, K. P. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*(6), 1275–1276.
- [73] Zhang, J.; Kwok, D. Y. *Langmuir* **2003**, *19*(11), 4666–4672.
- [74] Kong, C. L. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*(5), 2464–2467.
- [75] Srivastava, K. P. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*(4), 543–549.
- [76] Stwally, W. C. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*(1), 170–175.
- [77] Whitten, J. L.; Allen, L. C. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*(10), S170–S171.
- [78] Jorgensen, W. L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*(22), 6638–6646.
- [79] Faller, R.; de Pablo, J. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(1), 55–59.
- [80] Trout, B. L.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(34), 7340–7345.
- [81] Chalmet, S.; Ruiz-Lopez, M. F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(11), 5220–5227.
- [82] Vassilev, P.; Hartnig, C.; Koper, M. T. M.; Frechard, F.; van Santen, R. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(21), 9815–9820.
- [83] Vuilleumier, R.; Sprik, M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(8), 3454–3468.
- [84] van der Spoel, D.; van Buuren, A. R.; Apol, E.; Meulenhoff, P. J.; Tieleman, D. P.; Sijbers, A. L.; Hess, B.; Feenstra, K. A.; Lindahl, E.; van Drunen, R.; Berendsen, H. J. C. *Gromacs User Manual. Version 3.1.1* Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands. URL <http://www.gromacs.org> **2002**.

- [85] van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; van Buuren, A. R.; Apol, E.; Meulenhoff, P. J.; Tieleman, D. P.; Sijbers, A. L.; Feenstra, K. A.; van Drunen, R.; Berendsen, H. J. C. *Gromacs User Manual version 3.3* URL <http://www.gromacs.org> **2002**.
- [86] Hinchliffe, A.; *Molecular Modelling for Beginners*; 1st edition; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England 2003.
- [87] Hinchliffe, A.; *Modelling Molecular Structures*; 2nd edition; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England 2000.
- [88] Höltje, H.-D.; Sippl, W.; Rognan, D.; Folkers, G.; *Molecular Modeling*; 2nd edition; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
- [89] Ashbaugh, H. S.; Paulaitis, M. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(5), 1900–1913.
- [90] Besseling, N. A. M.; Lyklema, J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*(38), 7604–7611.
- [91] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, *99*(8), 2161–2200.
- [92] Pangali, C.; Rao, M.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*(7), 2982–2991.
- [93] Shinoda, K. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*(13), 1300–1302.
- [94] Pierotti, R. A. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*(1), 281–288.
- [95] gwei Chen, Y.; Weeks, J. D. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*(17), 7944–7953.
- [96] Ashbaugh, H. S.; Paulaitis, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(43), 10721–10728.
- [97] Lankau, T.; *A Computational Analysis of the Hydrogen-Bonded Networks*; Habilitaion's thesis; University of Hamburg 2004.
- [98] Silverstein, K. A. T.; Haymet, A. D. J.; Dill, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8037–8041.
- [99] Garde, S.; Hummer, G.; Garcia, A. E.; Paulaitis, M.; Pratt, L. R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*(24), 4966–4968.
- [100] Hummer, G.; Garde, S.; Garcia, A. E.; Paulaitis, M. E.; Pratt, L. R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(51), 10469–10481.
- [101] Hummer, G.; Garde, S.; Garcia, A. E.; Pohorille, A.; Pratt, L. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 8951–8955.
- [102] Orozco, M.; Alhambra, C.; Barril, X. *J. Mol. Model.* **1996**, *2*(1–2), 1–15.
- [103] Banks, J. L.; Kaminski, G. A.; Zou, R.; Mainz, D. T.; Berne, B. J.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(2), 741–754.
- [104] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*(24), 6269–6271.

- [105] Boulougouris, G. C.; Voutsas, E. C.; Economou, I. G.; Theodorou, D. N.; Tassios, D. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(32), 7792–7798.
- [106] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*(2), 926–935.
- [107] Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*(20), 8910–8922.
- [108] Swope, W. C.; Andersen, H. C. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*(26), 6548–6556.
- [109] Liu, Y.-P.; Kim, K.; Berne, B. J.; Friesner, R. A.; Rick, S. W. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(12), 4739–4755.
- [110] Kaminski, G. A.; Friesner, R. A.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(28), 6474–6487.
- [111] Sitkoff, D.; Sharp, K. A.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(7), 1978–1988.
- [112] Millot, C.; Stone, A. J. *J. Mol. Phys.* **1992**, *77*(3), 439–462.
- [113] Lie, G. C.; Clementi, E.; Yoshimine, M. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*(6), 2314–2323.
- [114] Stern, H. A.; Kaminski, G. A.; Banks, J. L.; Zhou, R.; Berne, B. J.; Friesner, R. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(22), 4730–4737.
- [115] Saint-Martin, H.; Hernández-Cobos, J.; Bernal-Uruchurtu, M. I.; Ortega-Blake, I.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(24), 10899–10912.
- [116] Millot, C.; Soetens, J.-C.; Costa, M. T. C. M.; Hodges, M. P.; Stone, A. J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*(4), 754–770.
- [117] Xantheas, S.; Burnham, C. J.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(4), 1493–1499.
- [118] Head-Gordon, T.; Hura, G. *Chem. Rev.* **2002**, *102*(8), 2651–2670.
- [119] Kaminski, G.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(46), 18010–18013.
- [120] Barrow, G. M.; *Physikalische Chemie. Teil III. Mischphasenthermodynamik, Elektrochemie, Reaktionskinetik*; 3rd edition; Bohmann-Verlag, Wien 1977.
- [121] Errington, J.; Panagiotopoulos, A. Z. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(38), 7470–7475.
- [122] Lankau, T.; *A Computational Analysis of the Platinum–Water–Vacuum Interface*; Ph.D. thesis; University of Hamburg 2000.
URL <http://www.sub.uni-hamburg.de/disse/398/Diss.pdf>

- [123] White, A. *Intermolecular potentials of mixed systems: Testing the lorentz-berthelot mixing rules with ab initio calculations* Technical Report DSTO-TN-0302 Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Weapons System Division DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, PO Box 4331, Melbourne Victoria 3001 Australia **2000**.
- [124] Calvin, D. W.; Reed III, T. M. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*(9), 3733–3738.
- [125] Kong, C. L. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*(4), 1953–1958.
- [126] Kolafa, J.; Nezbeda, I.; Pavlíček, J.; Smith, W. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*(18), 4233–4240.
- [127] Ewig, C. S.; Thacher, T. S.; Hagler, A. T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(33), 6998–7014.
- [128] Fender, B. E. F.; Halsey, Jr., G. D. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*(7), 1881–1888.
- [129] Waldman, M.; Hagler, A. T. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*(9), 1077–1084.
- [130] Nada, H.; van der Eerden, J. P. J. M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*(16), 7401–7413.
- [131] Ren, P.; Ponder, J. W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(35), 13427–13437.
- [132] Ren, P.; Ponder, J. W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*(24), 5933–5947.
- [133] Rahman, A.; Stillinger, F. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*(7), 3336–3359.
- [134] Levitt, M.; Hirshberg, M.; Sharon, R.; Laidig, K. E.; Daggett, V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*(25), 5051–5061.
- [135] Bernal, J. D.; Fowler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*(8), 515–546.
- [136] Buzano, C.; De Stefanis, E.; Pelizzola, A.; Pretti, M. *Phys. Rev. E* **2004**, *69*(6), 061502–0615029.
- [137] Carravetta, V.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*(6), 2646–2651.
- [138] Lemberg, H. L.; Stillinger, F. H. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*(5), 1677–1690.
- [139] Rahman, A.; Stillinger, F. H.; Lemberg, H. L. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*(12), 5223–5230.
- [140] Stillinger, F. H.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*(2), 666–670.
- [141] Matsuoka, O.; Clementi, E.; Yoshimine, M. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*(4), 1351–1361.
- [142] Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*(2), 335–340.
- [143] Lie, G.; Clementi, E. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*(4), 2679–2693.

- [144] Marchese, F. T.; Mehrotra, P. K.; Beveridge, D. L. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*(1), 1–3.
- [145] Cieplak, P.; Kollman, P.; Lybrand, T. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*(11), 6755–6760.
- [146] Yu, H.; Hansson, T.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*(1), 221–234.
- [147] Dang, L. X.; Chang, T.-M. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*(19), 8149–8159.
- [148] van Maaren, P. J.; van der Spoel, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(13), 2618–2626.
- [149] Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(23), 10758–10768.
- [150] Burgess, A. W.; Shipman, L. L.; Scheraga, H. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1975**, *72*(3), 854–854.
- [151] Shipman, L. L.; Burgess, A. W.; Scheraga, H. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1975**, *72*(2), 543–543.
- [152] Snir, J.; Nemenoff, R. A.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*(23), 2497–2503.
- [153] Nemenoff, R.; Snir, J.; Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*(23), 2504–2512.
- [154] Girardi, M.; Figueirido, W. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(11), 5285–5292.
- [155] Halley, J. W.; Rustad, J. R.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(5), 4110–4119.
- [156] Ben-Naim, A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*(9), 3682–3695.
- [157] Garde, S.; Ashbaugh, H. S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(2), 977–982.
- [158] Kozack, R. E.; Jordan, P. C. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*(4), 3120–3130.
- [159] de Leeuw, N. H.; Parker, S. C. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*(20), 13901–13908.
- [160] Boulougouris, G. C.; Economou, I. G.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(6), 1029–1035.
- [161] Peltz, C.; Baranyai, A.; Chialvo, A.; Cummings, P. T. *Molec. Simul.* **2003**, *29*(1), 13–21.
- [162] Zhu, S.-B.; Singh, S.; Robinson, G. W. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*(4), 2791–2799.
- [163] Sprik, M.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*(12), 7556–7559.

- [164] Sprik, M. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*(9), 6762–6769.
- [165] Caldwell, J.; Dang, L. X.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(25), 9144–9147.
- [166] Jedlovszky, P.; Brodholt, J. P.; Bruni, F.; Ricci, M. A.; Soper, A. K.; Vallauri, R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(20), 8528–8540.
- [167] Koneshan, S.; Raisaiah, J. C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*(17), 7544–7555.
- [168] Yoshii, N.; Yoshie, H.; Miura, S.; Okazaki, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*(12), 4873–4884.
- [169] Meng, E. C.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(27), 11460–11470.
- [170] van Belle, D.; Froeyen, M.; Lippens, G.; Wodak, S. J. *Mol. Phys.* **1992**, *77*(2), 239–255.
- [171] Ahlström, P.; Wallqvist, A.; Engström, S.; Jönsson, B. *Mol. Phys.* **1989**, *68*(3), 563–581.
- [172] Wallqvist, A.; Berne, B. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*(51), 13841–13851.
- [173] Wallqvist, A.; Åstrand, P.-O. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*(16), 6559–6565.
- [174] Mas, E. M.; Bukowski, R.; Szalewicz, K.; Groenenboom, G. C.; Wormer, P. E. S.; van der Avoird, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(16), 6687–6701.
- [175] Mas, E. M.; Bukowski, R.; Szalewicz, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*(10), 4404–4413.
- [176] King, G.; Warshel, A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*(6), 3647–3661.
- [177] Rullman, J. A. C.; van Duijnen, P. T. *Mol. Phys.* **1988**, *63*(3), 451–475.
- [178] Bratko, D.; Blum, L.; Luzar, A. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*(12), 6367–6370.
- [179] Blum, L.; Vericat, F.; Bratko, D. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*(3), 1461–1462.
- [180] Hünenberger, P. H.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(15), 6117–6134.
- [181] Jorgensen, W. L.; Madura, J. D. *Mol. Phys.* **1985**, *56*(6), 1381–1392.
- [182] Smith, L. J.; Berendsen, H. J. C.; van Gunsteren, W. F. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(3), 1065–1071.
- [183] Bernardo, D. N.; Ding, Y.; Krohg-Jespersen, K.; Levy, R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(15), 4180–4187.
- [184] Hünenberger, P. H.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(15), 6117–6134.

- [185] Sorenson, J. M.; Hura, G.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(20), 9149–9161.
- [186] Roberts, J. E.; Schnitker, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*(4), 1322–1331.
- [187] Rick, S. W.; Stuart, S. J.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(7), 6141–6156.
- [188] Chialvo, A. A.; Cummings, P. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(4), 1309–1316.
- [189] Glättli, A.; Daura, X.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(22), 9811–9828.
- [190] Billeter, S. R.; King, P. M.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(9), 6692–6699.
- [191] Amira, S.; Spångberg, D.; Hermansson, K. *Chem. Phys.* **2004**, *303*(3), 327–334.
- [192] Arbuckle, B. W.; Clancy, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(12), 5090–5098.
- [193] B'aez, L.; Clancy, P. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(1), 9837–9840.
- [194] Bagchi, K.; Balasubramanian, S.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*(20), 8561–8567.
- [195] Bursulaya, B. D.; Jeon, J.; Zichi, D. A.; Kim, H. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(8), 3286–3295.
- [196] Chen, B.; Xing, J.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(10), 2391–2401.
- [197] Chialvo, A. A.; Cummings, P. T. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(18), 8274–8281.
- [198] Cummings, P. T.; Chialvo, A. A. *K. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8*(47), 9281–9287.
- [199] Fois, E.; Gamba, A.; Redaelli, C. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(2), 1025–1035.
- [200] Grigera, J. P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*(18), 8064–8067.
- [201] Izvekov, S.; Parrinello, M.; Burnham, C. J.; Voth, G. A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(23), 10896–10913.
- [202] Jedlovsky, P.; Vallauri, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(6), 2391–2398.
- [203] Lombardero, M.; Martin, C.; Jorge, S.; Lado, F.; Lomba, E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(2), 1148–1153.
- [204] Nymand, T. M.; Linse, P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*(14), 6386–6395.
- [205] Svishchev, I. M.; Kusalik, P. G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(3), 728–733.

- [206] Svishchev, I. M.; Kusalik, P. G.; Wang, J.; Boyd, R. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(11), 4742–4750.
- [207] Vaisman, I. I.; Perera, L.; Berkowitz, M. L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(21), 9859–9862.
- [208] Tan, M.-L.; Fischer, J. T.; Chandra, A.; Brooks, B. R.; Ichiye, T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *376*(5–6), 646–652.
- [209] Fennell, C. J.; Gezelter, J. D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(19), 9175–9184.
- [210] Chau, P.-L.; Mancera, R. L. *Mol. Phys.* **1999**, *96*(1), 109–122.
- [211] Zhu, S.-B.; Yao, S.; Zhu, S.-B.; Singh, S.; Robinson, G. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(16), 6211–6217.
- [212] Chen, B.; Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(10), 2378–2390.
- [213] Martin, M. G.; Chen, B.; Siepmann, J. I. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(9), 3383–3385.
- [214] Chialvo, A. A.; Cummings, P. T. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(5), 4466–4469.
- [215] Saint-Martin, H.; Hess, B.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(23), 11133–11143.
- [216] Liu, Y.; Ichiye, T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(7), 2723–2730.
- [217] Stillinger, F. H.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*(3), 1281–1292.
- [218] Rahman, A.; Stillinger, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*(24), 7943–7948.
- [219] Geiger, A.; Rahmann, A.; Stillinger, F. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*(1), 263–276.
- [220] Poole, P. H.; Sciortino, F.; Essmann, U.; Stanley, H. E. *Phys. Rev. E* **1993**, *48*(5), 3799–3817.
- [221] Okazaki, S.; Nakanishi, K.; Touhara, H.; Adachi, Y. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*(6), 2421–2429.
- [222] Soper, A. K.; Silver, R. N. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*(7), 471–474.
- [223] Straatsma, T. P.; McCammon, J. A. *Molec. Simul.* **1990**, *5*(3–4), 181–192.
- [224] Lamoureux, G.; McKerell, Jr., A. D.; Roux, B. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*(10), 5185–5197.
- [225] Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pitera, J. W.; Hura, G. L.; Dick, T. J.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(20), 9665–9678.
- [226] Jorgensen, W. L.; Jenson, C. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*(10), 1179–1186.

- [227] Neria, E.; Fischer, S.; Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(5), 1902–1921.
- [228] Durell, S. R.; Brooks, B. R.; Ben-Naim, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(8), 2198–2202.
- [229] Brooks III, C. L.; Pettitt, B. M.; Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*(11), 5897–5908.
- [230] Jorgensen, W. L.; Madura, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*(6), 1407–1413.
- [231] Saija, F.; Saitta, A. M.; Giaquinta, P. V. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*(7), 3587–3589.
- [232] Hernández-Cobos, J.; Makie, A. D.; Vega, L. F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*(17), 7527–7535.
- [233] Lazaridis, T.; Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(10), 4294–4316.
- [234] Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*(5), 4156–4163.
- [235] Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*(11), 5757–5765.
- [236] Lísal, M.; Kolafa, J.; Nezbeda, I. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*(19), 8892–8897.
- [237] Tourkan, K.; Rahman, A. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*(5), 2643–2648.
- [238] Dang, L. X.; Pettitt, B. M. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*(12), 3349–3354.
- [239] Zhu, S.-B.; Wong, C. F. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(11), 8892–8899.
- [240] Zhu, S.-B.; Wong, C. F. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(17), 4695–4701.
- [241] Fellers, R. S.; Leforestier, C.; Braly, L. B.; Brown, M. G.; Saykally, R. J. *Science* **1999**, *284*(5416), 945–948.
- [242] Mas, E. M.; Bukowski, R.; Szalewicz, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*(10), 4386–4403.
- [243] Stern, H. A.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(16), 7622–7628.
- [244] Saint-Martin, H.; Medina-Llanos, C.; Ortega-Blake, I. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*(9), 6448–6452.
- [245] Makie, A. D.; Hernández-Cobos, J.; Vega, L. F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(5), 2103–2108.
- [246] Niesar, U.; Corongiu, G.; Clementi, E.; Kneller, G. R.; Bhattacharya, D. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(33), 7949–7956.
- [247] Clementi, E.; Corongiu, G.; Sciortino, F. *J. Mol. Struct.* **1993**, *296*(3), 205–213.
- [248] Corongiu, G. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*(3), 2030–2038.

- [249] Wallqvist, A.; Ahlström, P.; Karlström, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(4), 1649–1656.
- [250] Kuwajima, S.; Warshel, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*(1), 460–466.
- [251] Burnham, C. J.; Li, J.; Xantheas, S. S.; Leslie, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(9), 4566–4581.
- [252] Burnham, C. J.; Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(4), 1500–1510.
- [253] Burnham, C. J.; Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(12), 5115–5124.
- [254] Cho, C. H.; Singh, S.; Robinson, G. W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*(19), 7979–7988.
- [255] Brodsky, A. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*(4–5), 563–568.
- [256] Burnham, C. J.; Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(4), 1479–1492.
- [257] Harrington, S.; Poole, P. H.; Sciortino, F.; Stanley, H. E. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*(18), 7443–7450.
- [258] Faeder, J.; Ladanyi, B. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(5), 1033–1046.
- [259] Lynden-Bell, R. M.; Rasaiah, J. C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*(6), 1981–1991.
- [260] Kalko, S. G.; Sesé, G.; Padró, J. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*(23), 9578–9585.
- [261] Reddy, M. R.; Berkowitz, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*(2), 173–176.
- [262] Tieleman, D. P.; Berendsen, H. J. C. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(11), 4871–4880.
- [263] Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*(6), 1657–1666.
- [264] Laaksonen, A.; Stilbs, P. *Mol. Phys.* **1991**, *74*(4), 747–764.
- [265] Martin, M. G.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(14), 2569–2577.
- [266] Pratt, L. R.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*(8), 3683–3704.
- [267] Cui, Q.; Vedene H. Smith, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(22), 10240–10245.
- [268] Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*(45), 11225–11236.
- [269] Rowley, R. L.; Pakkanen, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(7), 3368–3377.
- [270] Sun, Y.; Spellmeyer, D.; Pearlman, D. A.; Kollman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(17), 6798–6801.
- [271] Vaisman, I. I.; Brown, F. K.; Tropsha, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(21), 5559–5564.

- [272] Bursulaya, B. D.; Zichi, D. A.; Kim, H. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(4), 1392–1405.
- [273] Röhrig, U. F.; Frank, I.; Hutter, J.; Laio, A.; Vande Vondele, J.; Rothlisberger, U. *Chem. Phys. Chem* **2003**, *4*(11), 1177–1182.
- [274] Tunon, I.; Martins-Costa, M. T. C.; Millot, C.; Ruiz-Lopez, M. F. *J. Mol. Model.* **1995**, *1*(4), 196–201.
- [275] I-Feng; Kuo, W.; Mundy, C. J.; Grath, M. J. M.; Siepmann, J. I.; VandeVondele, J.; Sprik, M.; Hutter, J.; Chen, B.; Klein, M. L.; Mohamed, F.; Krack, M.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(34), 12990–12998.
- [276] Schwegler, E.; Galli, G.; Gygi, F. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*(11), 2429–2432.
- [277] do R. Silva, M. A.; da Silva, D. C.; Machado, V. G.; Longhinotti, E.; Frescura, V. L. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*(37), 8820–8826.
- [278] Site, L. D. *Molec. Simul.* **2001**, *26*(5), 353–365.
- [279] Sprik, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8*(47), 9405–9409.
- [280] Zeidler, E. (editor); *Teubner-Taschenbuch der Mathematik*; ; B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1996.
- [281] Cheng, A.; Merz, Jr., K. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(5), 1927–1937.
- [282] Griebel, M.; Keyes, D. E.; Nieminen, R. M.; Roose, D.; Schlick, T. (editors); *Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas*; ; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1997.
- [283] Morishita, T. *Molec. Simul.* **2003**, *29*(1), 63–69.
- [284] Terada, T.; Kidera, A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(1), 33–41.
- [285] Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*(1), 637–649.
- [286] Hammel, G.; *Theoretische Mechanik*; ; Springer Verlag, Berlin 1949.
- [287] Miyamoto, S.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*(8), 952–962.
- [288] Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. *J. Comp. Phys.* **1977**, *23*, 327.
- [289] Theodorou, D. N.; Suter, U. W. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*(2), 955–966.
- [290] Alper, H. E.; Bassolino, D.; Stouch, T. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(12), 9798–9807.
- [291] Vorobjev, Y. N.; Hermans, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(46), 10234–10242.
- [292] Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(4), 2384–2393.

- [293] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*(8), 3684–3690.
- [294] Bulgac, A.; Kusnezov, D. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*(8), 5045–5048.
- [295] Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*(3), 1695–1697.
- [296] Leimkuhler, B. J.; Sweet, C. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*(1), 108–116.
- [297] Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*(4), 2635–2643.
- [298] Morishita, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(8), 2976–2982.
- [299] Nosé, S. *Mol. Phys.* **1984**, *52*(2), 255–268.
- [300] Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*(1), 511–519.
- [301] Hoover, W. G. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*(3), 2499–2500.
- [302] Nosé, S.; Klein, M. L. *Mol. Phys.* **1983**, *50*(5), 1055–1076.
- [303] Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*(12), 7182–7190.
- [304] Norberg, J.; Nilsson, L. *Biophys. J.* **2000**, *79*(3), 1537–1553.
- [305] Alper, H.; Levy, R. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*(12), 9847–9852.
- [306] Bieshaar, R.; *Free energies of aqueous solutions from molecular dynamics simulations*; Ph.D. thesis; Universität Dortmund 1996.
- [307] Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(12), 10089–10092.
- [308] Ewald, P. *Ann. Phys.* **1921**, *369*(3), 253–287.
- [309] Lau, K. F.; Alper, H. E.; Thacher, T. S.; Stouch, T. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(35), 8785–8792.
- [310] Lee, F. S.; Warshel, A. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*(5), 3100–3107.
- [311] Sakane, S.; Ashbaugh, H. S.; Wood, R. H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(29), 5673–5682.
- [312] Tironi, I. G.; Sperb, R.; Smith, P. E.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*(13), 5451–5459.
- [313] Wang, Z.; Holm, C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(14), 6351–6359.
- [314] Wang, L.; Hermans, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*(31), 12001–12007.
- [315] Wood, R. H. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*(14), 6177–6187.
- [316] Andrea, T. A.; Swope, W. C.; Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*(9), 4576–4584.

- [317] Chipot, C.; Millot, C.; Maignet, B.; Kollman, P. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(9), 7953–7962.
- [318] Hünenberger, P. H.; McCammon, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(4), 1856–1872.
- [319] Schreiber, H.; Steinhauser, O. *Biochemistry* **1992**, *31*(25), 5856–5860.
- [320] Patra, M.; Karttunen, M.; Hyvönen, M. T.; Falck, E.; Lindqvist, P.; Vattulainen, I. *Biophys. J.* **2003**, *84*(6), 3636–3645.
- [321] Alper, H. E.; Levy, R. M. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*(2), 1242–1251.
- [322] Hummer, G.; Pratt, L. R.; Garcia, A. E. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*(41), 7885–7895.
- [323] Chialvo, A. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*(1), 673–679.
- [324] Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*(5), 300–313.
- [325] Kollman, P. *Chem. Rev.* **1993**, *93*(7), 2395–2417.
- [326] Peter, C.; Oostenbrink, C.; van Dorp, A.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(6), 2652–2661.
- [327] Wood, R. H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(12), 4838–4842.
- [328] de Koning, M.; Antonelli, A.; Yip, S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*(20), 3973–3977.
- [329] Wescott, J. T.; Fisher, L. R.; Hanna, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(6), 2361–2369.
- [330] Mordasini, T. Z.; McCammon, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(2), 360–367.
- [331] Zacharias, M.; Straatsma, T. P.; McCammon, J. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(12), 9025–9031.
- [332] Konrad, O.; *Entwicklung und Anwendung eines Modells zur Vorhersage des Wachstumsmechanismus der monomolekularen Wasserschicht auf virtuellen, hexagonalen Metallberflächen.*; Master's thesis; Universität Hamburg 2001.
- [333] Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; *Numerical Recipes in Pascal*; 1st edition; Cambridge University Press, Cambridge 1989.
- [334] Hermans, J.; Pathiaseril, A.; Anderson, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*(18), 5982–5986.
- [335] Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Model* **2001**, *7*(8), 306–317.
- [336] van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*(16), 1701–1718.

- [337] Slide, D. R. (editor); *Handbook of Chemistry and Physics*; 72nd edition; CRC Press 1991.
- [338] Kell, G. S. *J. Chem. Eng. Dat.* **1975**, *20*(1), 97–105.
- [339] Bellissent-Funel, M.-C.; Tassaing, T. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*(8), 2942–2949.
- [340] Chialvo, A. A.; Cummings, P. T.; Simonson, J. M.; Mesmer, R. E.; Cochran, H. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*(8), 3021–3025.
- [341] Hura, G.; Sorenson, J. M.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(20), 9140–9148.
- [342] Narten, A. H. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*(11), 5681–5687.
- [343] Narten, A. H.; Levy, H. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*(5), 2263–2269.
- [344] Postrino, P.; Ricci, M. A.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(5), 4123–4132.
- [345] Soper, A. K.; Bruni, F.; Ricci, M. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*(1), 247–254.
- [346] Soper, A. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **1996**, *8*(47), 9263–9267.
- [347] Soper, A. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*(4), 2717–2730.
- [348] Tromp, R. H.; Postorino, P.; Neilson, G. W.; Ricci, M. A.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(7), 6210–6215.
- [349] Yamanaka, K.; Yamaguchi, T.; Wakita, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(11), 9830–9836.
- [350] Du, Q.; Beglov, D.; Roux, B. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(4), 796–805.
- [351] Errington, J.; Boulougouris, G.; Economou, I. G.; Panagiotopoulos, A. Z.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(44), 8865–8873.
- [352] Shimizu, S.; Chan, H. S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(11), 4683–4700.
- [353] Jedlovszky, P.; Vallauri, R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(8), 3750–3762.
- [354] Tironi, I.; Brunne, R. M.; van Gunsteren, W. F. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*(1), 19–24.
- [355] Kaminski, G.; Duffy, E. M.; Matsui, T.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(49), 13077–13082.
- [356] Cramer, S. D. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, *23*(3), 533–538.
- [357] Crovetto, R.; Fernández-Prini, R.; Japas, M. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*(2), 1077–1086.

- [358] Rettich, T. R.; Handa, Y. P.; Battino, R.; Wilhelm, E. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*(22), 3230–3237.
- [359] Bash, P. A.; Singh, U. C.; Langridge, R.; Kollman, P. A. *Science* **1987**, *236*(4801), 564–568.
- [360] van Belle, D.; Wodak, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*(2), 647–652.
- [361] Bonifácio, R. P.; Pádura, A. A. H.; Gomes, M. F. C. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(35), 8403–8409.
- [362] Bridgeman, C. H.; Buckingham, A. D.; Skipper, N. T. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*(253), 209–215.
- [363] Chipot, C.; Millot, C.; Maignret, B.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(44), 11362–11372.
- [364] Gallicchio, E.; Kubo, M. M.; Levy, R. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(26), 6271–6285.
- [365] Ghosh, T.; Garcia, A. E.; Garde, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(44), 10997–11003.
- [366] Guillot, B.; Guissani, Y.; Bratos, S. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*(5), 3643–3648.
- [367] Jorgensen, W. L.; Gao, J.; Ravimohan, C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*(16), 3470–3473.
- [368] Jorgensen, W. L.; Buckner, J. K.; Boudon, S.; Tirado-Rives, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*(6), 3742–3746.
- [369] Lazaridis, T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(20), 4964–4979.
- [370] Lazaridis, T. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*(12), 931–937.
- [371] Lin, C.-L.; Wood, R. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(40), 16399–16409.
- [372] Lue, L.; Blankschtein, D. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(21), 8582–8594.
- [373] Lyubartsev, A. P.; Førrisdahl, O. K.; Laaksonen, A. *J. Chem Phys.* **1998**, *108*(1), 227–233.
- [374] Matubayasi, N.; Levy, R. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(7), 2681–2688.
- [375] Okazaki, S.; Nakanishi, K.; Touhara, H.; Adachi, Y. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*(10), 5863–5871.
- [376] Owicki, J. C.; Scheraga, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*(23), 7413–7418.
- [377] Skipper, N. T. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*(4–6), 424–429.
- [378] Slusher, J. T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(29), 6075–6079.

- [379] Smith, P. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*(3), 525–534.
- [380] Swaminathan, S.; Harrison, S. W.; Beveridge, D. L. *J. Am. Chem. Soc* **1978**, *100*(18), 5705–5712.
- [381] Tsunekawa, N.; Miyagawa, H.; Kitamura, K.; Hiwatari, Y. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*(15), 6725–6730.
- [382] van der Vegt, N. F. A.; Trzesniak, D.; Kasumaj, B.; van Gunsteren, W. F. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*(1), 144–147.
- [383] Wallqvist, A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*(22), 8921–8927.
- [384] Ben-Naim, A.; Marcus, Y. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*(4), 2016–2027.
- [385] Yaacobi, M.; Ben-Naim, A. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*(2), 175–178.
- [386] Koh, C. A.; Wisbey, R. P.; Wu, X.; Westacott, R. E.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(15), 6390–6397.
- [387] Ruckenstein, E.; Shulgin, I. L.; Tilson, J. L. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*(13), 2289–2295.
- [388] Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R. J. *Chem. Rev.* **1977**, *77*(2), 219–262.
- [389] Cao, Z.; Tester, J. W.; Sparks, K. A.; Trout, B. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(44), 10950–10960.
- [390] Klauda, J. B.; Sandler, S. I. *J. Phys. Chem B* **2002**, *106*(22), 5722–5732.
- [391] Plyasunov, A. V.; Shock, E. L. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*(3), 439–468.

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. K. Nagorny danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit ein interessantes Thema bearbeiten und dabei den eigenen Neigungen folgen zu können.

Mein Dank gilt den aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Nagorny

- Dr. K. Kömpe
- Dr. E. Kühl
- Dr. habil. T. Lankau
- Dr. R. Rüdfler

sowie dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Vill, die mich immer freundlich empfangen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. habil. Lankau, der mir erst die Augen für das Gebiet der Computerchemie geöffnet hat und Herrn Dr. E. Kühl für zahlreiche konstruktive Diskussionen und Verbesserungsvorschläge.

Der Eduard–Job–Stiftung danke ich für die zweitweise finanzielle und materielle Unterstützung und Herrn Prof. Dr. Vill für die Überlassung von zwei RS 6000 des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg, ohne die meine Arbeit länger gedauert hätte. Meinen Eltern danke ich für die sehr großzügige finanzielle Unterstützung.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung, Geduld und das sehr große Verständnis dafür, dass ich sehr oft sehr wenig Zeit für sie hatte.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Oliver Konrad
Anschrift Frankfurter Strasse 35
65239 Hochheim am Main
Geburtsdatum 13.05.1970
Staatsangehörigkeit deutsch

Berufsweg

08.2006 – Medical Airport Service GmbH, Fachkraft für Arbeitssicherheit
09.2005 –03.2006 Zentrum für Energie-, Wasser- und Umwelttechnik (ZEWU), Ausbildung zum Referenten für Arbeitssicherheit, Umwelt und Qualität
01.2004 – 09.2004 Eduard Job Stiftung, Hamburg; wissenschaftlich-technischer Assistent,
03.2002 – 08.2003 Eduard Job Stiftung, Hamburg; wissenschaftlich-technischer Assistent,
05.2001 – 07.2001 Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg; studentische Hilfskraft
02.2001 – 04.2001 Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg; studentische Hilfskraft
02.2000 Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg; studentische Hilfskraft

Studium

2001 – Promotion am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
1991 – 2001 Studium der Chemie mit dem Berufsabschluss Diplom-Chemiker, Universität Hamburg
1990 – 1991 Gasthörer Chemie und Informatik, Universität Hamburg

Erklärung

Ich versichere wahrheitsgemäß, die vorliegende Dissertation ohne fremde Hilfe angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet zu haben. Es wurde kein früherer Promotionsversuch unternommen.

Hochheim am Main, den 17. Februar 2008