Molekulardynamische Simulationen von Wasser und wäßrigen Salzlösungen

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von
Jörg Holzmann,
geboren am 14.04.1981 in Wiesbaden

Rostock, August 2010

urn:nbn:de:gbv:28-diss2011-0025-0

„*Tradition ist nicht das Halten der Asche,*
sondern das Weitergeben der Flamme.“

Thomas Morus (1478–1535)

Gutachter:

Prof. Dr. Ralf Ludwig
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung Physikalische Chemie

Prof. Dr. Eckhard Spohr
Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie
Abteilung Theoretische Chemie

Datum der Verteidigung: 11.01.2011

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

1.1. Wasser und wäßrige Salzlösungen 1

1.2. Ziel dieser Arbeit 4

2. Grundlagen und Methodik **5**

2.1. Molekulardynamische Simulationen 5

2.1.1. Zur Technik der molekulardynamischen Simulationen 6

2.1.2. Bewegungsgleichungen 8

2.1.3. Periodische Randbedingungen 9

2.1.4. Thermostate und Barostate 10

2.2. Kraftfelder 12

2.2.1. TIP4P-Ew-Wassermodell 12

2.2.2. Ionenparameter der Salze und des insertierten Methans 13

2.3. Auswertung der Eigenschaften 15

2.3.1. Dichte und Dichtemaximum 15

2.3.2. Selbstdiffusionskoeffizienten 15

2.3.3. Tetraedizitätsmaß 16

2.3.4. Paarkorrelationsfunktionen 16

2.3.5. Umorientierungszeiten 18

2.3.6. Das exzeßchemische Potential 19

Widom-Particle-Insertion-Methode 21

Overlapping-Distribution-Methode 23

Exzeßchemisches Potential und Löslichkeit 26

2.3.7. Die Packungsdichte 27

2.3.8. Das freie Volumen 27

2.3.9. Dynamische Heterogenitäten 28

3. Technischer Teil **31**

3.1. Simulationen 31

3.2. Verwendete Rechentechnik 32

4. Ergebnisse und Diskussion 33

4.1. Die Eigenschaften des reinen Wassers 33
4.1.1. Strukturelle Eigenschaften 33
Dichte 33
Tetraedizitätsmaß 35
Wasser-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen 37
4.1.2. Dynamische Eigenschaften 38
Selbstdiffusionskoeffizienten 39
Umorientierungszeiten 40
Gesamtdynamik 43
4.1.3. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften 44
4.1.4. Dynamische Heterogenitäten 47
4.1.5. Zusammenfassung 50
4.2. Eigenschaften wäßriger Natriumchloridlösungen 51
4.2.1. Strukturelle Eigenschaften 51
Dichte 51
Tetraedizitätsmaß 53
Wasser-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen 55
4.2.2. Dynamische Eigenschaften 57
Selbstdiffusionskoeffizienten 57
Umorientierungszeiten 61
Gesamtdynamik 63
4.2.3. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften 65
Kurz- und langreichweitige Salzeffekte 67
Struktur der Lösungen in der Umgebung des insertierten Teilchens 68
4.2.4. Zusammenfassung 70
4.3. Eigenschaften verschiedener wäßriger Salzlösungen 70
4.3.1. Strukturelle Eigenschaften 71
4.3.2. Dynamische Eigenschaften 76
Gesamtdynamik 76
Selbstdiffusionskoeffizienten 77

Umorientierungszeiten 82
4.3.3. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften 85
Kurz-und langreichweitige Salzeffekte 92
4.3.4. Zusammenfassung 94

5. Zusammenfassung und Ausblick **96**

Literaturverzeichnis **97**

Abbildungsverzeichnis **113**

Tabellenverzeichnis **114**

A. Dynamische Heterogenitäten in wäßrigen Salzlösungen **115**
A.1. Dynamische Heterogenitäten in wäßrigen Natriumchloridlösungen . . . 115
A.2. Dynamische Heterogenitäten in verschiedenen Salzlösungen 117

B. Kriterien für die Einteilung der verschiedenen Wasserregionen **119**

C. Vergleich zwischen der Widom-Particle-Insertion- und der Overlapping-Distribution-Methode **120**
C.1. Exzeßchemisches Potential von Methan in Wasser 120
C.2. Exzeßchemisches Potential von Methan in wäßrigen Salzlösungen 121

D. Paarkorrelationen von Wasserlösungen **122**

E. Eigenschaften wäßriger Salzlösungen **124**
E.1. Paarkorrelationsfunktionen 124
E.2. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften wäßriger Salzlösungen 134
E.3. Ionenabhängigkeit des exzeßchemischen Potentials von Methan in wäßrigen Salzlösungen 134

Danksagung **136**

Erklärung **137**

Lebenslauf **138**

Abkürzungsverzeichnis

$\alpha_2(t)$	– dynamische Heterogenität
δ	– Delta-Funktion
ε	– LENNARD-JONES-Potentialtiefe
ζ	– freies Volumen
η	– Packungsdichte
μ_{ex}	– exzeßchemisches Potential
$\tilde{\nu}$	– Wellenzahl
ρ	– Dichte
σ	– LENNARD-JONES-Stoßdurchmesser
τ_2	– Umorientierungszeit
τ_T	– Kopplungszeit für Thermostat
τ_p	– Kopplungszeit für Barostat
c_i	– Konzentration der Komponente i
D	– Selbstdiffusionskoeffizient
E	– potentielle Energie
$\mathbf{f_i}$	– auf das Teilchen i wirkende Kraft
g_{AB}	– Paarkorrelationsfunktion zwischen Teilchen A und B
$G_{\mathrm{self}}(\boldsymbol{r},t)$	– VAN-HOVE-Korrelationsfunktion
h_{ex}	– Lösungsenthalpie
HS	– Hydratschale
k	– Kraftkonstante
k_{B}	– Boltzmann-Konstante mit $k_{\mathrm{B}} = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$
L	– Boxlänge
m	– Masse
MD	– molekulardynamische Simulation
M_{T}	– Tetraedizitätsmaß
N	– Anzahl der Teilchen
p	– Druck

$\mathbf{P}$	– Drucktensor
$P(M_\mathrm{T})$	– Wahrscheinlichkeit des Tetraedizitätsmaßes
r	– Abstand
r_cut	– Cutoff-Radius
$\mathbf{r_i}$	– Ortskoordinaten des Teilchens i
s_ex	– Lösungsentropie
t	– Zeit
T	– Temperatur
T_MD	– Temperatur der maximalen Dichte
V	– Volumen
$\mathbf{v_i}$	– Geschwindigkeit des Teilchens i

1. Einleitung

1.1. Wasser und wäßrige Salzlösungen

Wasser ist die mit Abstand wichtigste Substanz auf der Erde. Als der einzige Stoff, der auf unserem Planeten in allen drei Aggregatzuständen vorliegt, ist es von zentraler Bedeutung für die Existenz von Leben; sämtliche biochemische und physiologische Prozesse finden in wäßriger Umgebung statt. Aus diesem Grunde wird Wasser auch als "Lebensmatrix" bezeichnet [1–3]. Das chemisch einfach aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen aufgebaute Molekül zeigt makroskopisch eine Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften, die als Anomalien bezeichnet werden [4]. Die wahrscheinlich bekannteste Anomalie des Wassers ist sein Dichtemaximum von $\rho = 0{,}999972\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$ [5] bei 277 K. Ein solches Verhalten zeigen nur wenige andere Substanzen wie z.B. die Schmelzen von Gallium [6] und SiO_2 [7]. Weitere bekannte Anomalien sind u.a. das negative Schmelzvolumen, das Minimum der isothermen Kompressibilität κ_T bei 319 K, das Minimum der Löslichkeit unpolarer Teilchen oder die anfängliche Erhöhung des Selbstdiffusionskoeffizienten bei tiefen bis moderaten Temperaturen bei zunehmenden Druck. Insgesamt sind 67 Anomalien des Wassers bekannt [8].

Da viele dieser Anomalien bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt nur schwach ausgeprägt sind, ist es von besonderem Interesse, das Verhalten des flüssigen Wassers auch unterhalb von 273 K als metastabile Flüssigkeit zu studieren. Während das hexagonale Eis E_h die thermodynamisch stabile Phase unterhalb des Gefrierpunktes ist, läßt sich Wasser bei Normaldruck experimentell bis zu einer Temperatur von 238 K unterkühlen [9]; bei der Anwendung höherer Drücke sind sogar noch tiefere Temperaturen möglich [10]. Unterkühltes Wasser spielt auch in der Natur eine wichtige Rolle; so werden z.B. Schicht- und Kumuluswolken durch unterkühlte Wassertropfen gebildet, außerdem ist unterkühltes Wasser bedeutend für den Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre [11]. Aus diesen Gründen ist es auch ein wichtiges Thema in der gegenwärtigen Forschung [12–15].

Wasser zeigt jedoch nicht nur bei Normaldruck interessante Eigenschaften. So sind bei

Variation von Druck und Temperatur 15 kristalline sowie drei amorphe Eisphasen von Wasser bekannt [16], was man als Polymorphismus bezeichnet; Eis VII z.B. existiert bei Temperaturen oberhalb von 373 K, dem Siedepunkt von Wasser bei Normaldruck, allerdings bei sehr hohen Drücken von über 1 GPa.
In der Natur existiert flüssiges Wasser auch bei verschiedenen Drücken; so herrscht am Marianengraben, der tiefsten Stelle des Meeres auf der Erde, ein Druck von über 1000 bar, während in Baumwipfeln teilweise negative Drücke vorherrschen [17]. Unterschiedlicher Druck bedeutet auch unterschiedliches Verhalten des Wassers, was noch gezeigt werden wird. In der Natur kommt Wasser jedoch selten als Reinstoff vor; meistens dient es als Lösungsmittel für andere Stoffe wie z.B. Salze. Diese beeinflussen nachhaltig u.a. die biophysikalische Stabilität, das Faltungsverhalten sowie die Dynamik von Proteinen und DNA [18–22]. So ist z.B. das richtige Verhältnis von Na^+ zu K^+ im Körper wichtig für die Signaltransduktion zwischen zwei Synapsen und wird dort durch Transmembranproteine wie die Natrium-Kalium-Pumpe [23] reguliert. Daraus folgt, daß es besonders wichtig ist, die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Wasser vollständig zu verstehen.

Viele Eigenschaften wäßriger Salzlösungen sind salzabhängig. Bereits 1888 stellte Franz Hofmeister [24] eine Reihe verschiedener An- und Kationen in ihrer Eigenschaft auf, Hühnereiweiß auszusalzen. Die gleiche Reihenfolge der Ionen zeigt sich auch bei anderen Eigenschaften; der exakte Grund für die verschiedenen An- und Kationeneffekte ist bis heute noch umstritten [25]. Eine dieser noch ungeklärten Fragen besteht darin, ob die Eigenschaften durch direkte Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Protein entstehen oder ob das Wasser als „Vermittler" tätig wird, nachdem es durch die Salze in seinen Eigenschaften beeinflußt worden ist.
Es ist gebräuchlich, Ionen in Kosmotrope (griech. „Kosmos" = (Welt)Ordnung, „tropos" = Art und Weise) und Chaotrope (griech. „chaos" = Unordnung) einzuteilen. Kosmotrope sind Stoffe, die Proteine und Membranen in Wasser stabilisieren und die Löslichkeiten von hydrophoben Teilchen in der Lösung herabsetzen, während Chaotrope zur Entfaltung von Proteinen beitragen und die Löslichkeit von apolaren Teilchen in der Lösung erhöhen. Mehr oder weniger äquivalente Bezeichnungen sind der Begriff Strukturmacher für Kosmotrope bzw. Strukturbrecher für Chaotrope, die R. W. Gurney zuzuschreiben sind [26]. Man spricht von Strukturmachern bzw. Kosmotropen, wenn die Anzahl und Stärke der Wasserstoffbrücken pro Wassermolekül in der Umgebung eines Ions erhöht und von Chaotropen oder Strukturbrechern, wenn die Anzahl und

Stärke der Wasserstoffbrücken pro Wassermolekül in der Umgebung des Ions erniedrigt wird [27]. In der HOFMEISTER-Reihe sind die Ionen nach ihrer Aussalzungstendenz sortiert:
Anionen
$F^- > PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > Br^- > I^- > NO_3^- > ClO_4^- > SCN^-$
Kationen
$NH_4^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$.
Hierbei stehen links mit den stark hydratisierten Anionen bzw. schwach hydratisierten Kationen die Ionen, die eine stabilisierende Wirkung auf die Hydratation von Proteinen haben (Kosmotrope). Rechts befinden sich schwach hydratisierte Anionen bzw. stark hydratisiserte Kationen, die stark chaotrop wirken.
Eine weitere wichtige Anwendung von Salzwasser umfaßt alle Arbeiten zur Meereschemie. Um die Fragen, die in diesem spannenden Themenkomplex entstehen, hinreichend zu beantworten, hat die IAPWS (The **I**nternational **A**ssociation for the **P**roperties of **W**ater and **S**team) eine neue Zustandsgleichung für Standardmeerwasser entwickelt [28], welche das thermodynamische Verhalten von Meerwasser beschreibt. Die Unesco hat entschieden, daß diese ab 2010 für alle Arbeiten zum Meerwasser verbindlich ist.
Hierbei ist natürlich der Einfluß der Salze bedeutend. So beeinflußt beispielsweise eine unterschiedliche Salzkonzentration die Löslichkeit von apolaren Gasen wie CH_4 und CO_2 im Meerwasser. CO_2 spielt sowohl für den Treibhauseffekt als auch für die Entstehung von sogenannten „Todeszonen" im Meer [29] eine wichtige Rolle. Es wird davon ausgegangen, daß zwischen 1800 und 1994 $118 \cdot 10^9$ t Kohlenstoff der anthropogenen CO_2-Emission von den Ozeanen aufgenommen worden sind [30]. CH_4, dessen Löslichkeit in Wasser und wäßrigen Salzlösungen in der vorliegenden Arbeit umfangreich untersucht wird, stellt ein noch stärkeres Klimagas als Kohlendioxid dar, außerdem ist es ein wichtiger fossiler Energieträger.
Um die Auswirkungen der Erhöhung der Konzentration von Gasen wie CO_2 und CH_4 auf das Klima sowie den Meeresraum zu verstehen, sind detaillierte Kenntnisse des Löslichkeitsverhaltens in Salzwasser erforderlich.

1.2. Ziel dieser Arbeit

Diese Arbeit soll zum grundlegenden Verständnis des Verhaltens von Wasser bei verschiedenen Drücken sowie von wäßrigen Salzlösungen beitragen. Mithilfe von molekulardynamischen Simulationen (MD) soll ein tiefer Einblick in die Wasserstruktur bei verschiedenen thermodynamischen Zuständen herausgearbeitet werden. Neben den strukturellen sollen auch thermodynamische sowie dynamische Eigenschaften untersucht und geprüft werden, inwieweit sie mit der Wasserstruktur korreliert sind. Es werden dabei auch die unterschiedlichen Einflüsse diskutiert, die die unterschiedlichen An- und Kationen auf die verschiedenen Eigenschaften haben. Ein Fokus bei deren Auswertung soll im speziellen auf die verschiedenen Wasserumgebungen um die Ionen gelegt werden, d.h. inwieweit sich die Wassermoleküle, welche sich in den verschiedenen Hydratschalen der einzelnen Ionen befinden, von dem ungebundenen Wasser unterscheidet.
Ein Schwerpunkt hierbei bildet die unterschiedliche translatorische und rotatorische Dynamik der Wassermoleküle und die Frage, inwieweit diese miteinander gekoppelt sind.
Ein weiterer wichtiger Punkt dieser Arbeit stellt die Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von Methan in Wasser und wäßrigen Salzlösungen dar. Dieses Verständnis kann sowohl eine entscheidende Rolle für die Energiegewinnung in der Zukunft als auch für den Klimawandel spielen (siehe Kap. 4.1.3).

2. Grundlagen und Methodik

2.1. Molekulardynamische Simulationen

Die molekulardynamische Simulation (MD) ist eine Form der Computer-Simulation, in der Atome und Moleküle miteinander nach Näherungen der klassischen Physik für eine gewisse Zeit wechselwirken. Sie hat sich im Laufe der Zeit zu einer sehr wirkungsvollen Methode u.a. bei der Beschreibung molekularer Flüssigkeiten entwickelt. Mithilfe effektiver Paarpotentiale können eine Vielzahl struktureller, dynamischer und thermodynamischer Eigenschaften mit bis zum Teil quantitativer Genauigkeit beschrieben werden. Verglichen mit klassischen Experimenten, aus denen man häufig nur eine Eigenschaft des zu untersuchenden Systems gewinnt, kann man mit der MD mehrere Größen parallel bestimmen. Weiterhin bietet diese Methode auch den Vorteil, daß man problemlos in verschiedenen Zustandsbereichen simulieren kann. Experimente hingegen werden häufig bei hohen Drücken oder hohen bzw. tiefen Temperaturen aufwendiger und stärker fehlerbelastet. So ist z.B. der Bereich des „Niemandsland" [31] des Wassers bisher nur durch Simulationen beschrieben worden; experimentell ist es (noch) unmöglich, in diesen Zustandsbereich des Wassers vorzudringen. Weiterhin kann man die abgespeicherten Trajektorien einer MD-Simulation als Film auffassen, mit dem das Verhalten der zu untersuchenden Flüssigkeit auf molekularem Level betrachtet werden kann; es ergeben sich Auswertungsmöglichkeiten wie z.B. das Tetraedizitätsmaß des Wassers (vgl. Abschnitt 2.3.3).
Bei der Verwendung von molekulardynamischen Simulationen müssen aber auch immer Experimente berücksichtigt werden. Erst bei hinreichender Übereinstimmung mit gemessenen Werten zeigt sich die Güte eines Kraftfelds (siehe Abschnitt 2.2). Dabei ist es jedoch nicht unbedingt erforderlich, das gesamte System in allen Einzelheiten quantitativ mit den Ergebnissen der Experimente in Übereinstimmung zu bringen. Vielmehr liegt der Vorteil der MD-Methode darin, physikalische Trends aufzuzeigen und das strukturelle Verständnis für die zu untersuchenden Systeme zu fördern.

2.1.1. Zur Technik der molekulardynamischen Simulationen

Die Grundlage für alle klassischen MD-Simulationen ist die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung [32]. Dies bedeutet, daß die berechneten Prozesse durch Potentiale beschrieben werden können, die ausschließlich Funktionen der Kernkoordinaten und somit unabhängig von der Elektronenbewegung sind. Andere Methoden, die letztere noch zusätzlich behandeln, sind quantenmolekulardynamische Methoden wie z.B. die Car-Parrinello-Simulationen [33]. Diese werden immer populärer, sind jedoch rechentechnisch so aufwendig, daß bisher nur kleine System mit kurzen Simulationszeiten untersucht werden konnten.
Klassische MD-Simulationen, die mit Programmen wie z.B. GROMACS [34] und MOSCITO [35] durchgeführt werden, gehen von einem Molekül aus, das aus mehreren Kraftzentren besteht, die sich meistens, aber nicht zwingend, an den Kernorten befinden.
Die potentielle Energie eines simulierten Systems setzt sich aus der inter- und intramolekularen Energie E_{inter} und E_{intra} zusammen

$$E = E_{\text{inter}} + E_{\text{intra}} \qquad . \tag{2.1}$$

Die intermolekularen Wechselwirkungen werden durch Pauli-Repulsion, Dispersionswechselwirkungen und elektrostatische Wechselwirkungen beschrieben. Letztere werden durch Punktladungen q_i ausgedrückt (Gl. 2.2, oben), während die beiden ersteren in Form von Lennard-Jones-Potentialen mit den Potentialparametern σ und ε dargestellt werden (siehe Gl. 2.2, unten)

$$\begin{aligned} E_{\text{inter}} = & \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^{M-1} \sum_{m=n+1}^{M} \sum_{\kappa=1}^{N_n} \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{m}}} \frac{q_{n\kappa} q_{m\lambda}}{r_{n\kappa m\lambda}}}_{\text{Coulomb-Term}} \\ & + \underbrace{\sum_{n=1}^{M-1} \sum_{m=n+1}^{M} \sum_{\kappa=1}^{N_n} \sum_{\lambda=1}^{N_m} 4\varepsilon_{n\kappa m\lambda} \left[\left(\frac{\sigma_{n\kappa m\lambda}}{r_{n\kappa m\lambda}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{n\kappa m\lambda}}{r_{n\kappa m\lambda}} \right)^{6} \right]}_{\text{Lennard-Jones-Term}} \qquad . \end{aligned} \tag{2.2}$$

Hierbei bezeichnet M die Zahl aller Moleküle des Systems, während m und n laufende Indizes über alle Moleküle sind. N_n und N_m sind die Anzahl der Wechselwirkungszentren der Moleküle m und n. κ und λ repräsentieren laufende Indizes über die Wechsel-

wirkungszentren der Moleküle n und m. $n\kappa m\lambda$ bezeichnet ein durch Indizes beschriebenes intermolekulares Wechselwirkungspaar. Die (1–2)- und (1–3)-Wechselwirkungen werden üblicherweise direkt ausgeschaltet, während (1–4)-Wechselwirkungen in der Regel mit einem Faktor z.B. 1/2 skaliert werden.
Diese bisher beschriebenen Wechselwirkungen gelten ausschließlich für gleiche Kraftzentren; die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Kraftzentren werden hier mittels der Mischungsregeln von LORENTZ-BERTHELOT [36]

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \qquad \text{und} \tag{2.3}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \tag{2.4}$$

berechnet. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kraftzentren finden jedoch nur paarweise miteinander statt; Mehrzentrenwechselwirkungen werden jedoch indirekt bei der Parametrisierung berücksichtigt, und es entstehen *effektive* Paarpotentiale.
Während die intermolekularen Kräfte nur über COULOMB- und LENNARD-JONES-Potentiale beschrieben werden, sind zur Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen Funktionen notwendig, die die kovalenten Bindungen und die Stereochemie des Moleküls repräsentieren. Dazu zählen harmonische Bindungspotentiale mit der Kraftkonstanten k^b und der Gleichgewichtsbindungslänge r^0 (Gl. 2.5, 3. Zeile), harmonische Bindungswinkelterme mit der Kraftkonstanten k^a und dem Gleichgewichtswinkel ϕ^0 (Gl. 2.5, 4. Zeile) und Diederwinkelpotentialtherme mit der Kraftkonstanten k^{dp}, der Multiplizität n sowie dem Gleichgewichtsdiederwinkel ψ^0 (Gl. 2.5, 5. Zeile).

$$
\begin{aligned}
E_{\text{intra}} = & \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^{M} \sum_{\kappa=1}^{N_n-1} \sum_{\lambda=\kappa+1}^{N_n} \frac{q_{n\kappa} q_{n\lambda}}{r_{n\kappa\lambda}}}_{\text{COULOMB-Wechselwirkung}} \\
& + \underbrace{\sum_{n=1}^{M} \sum_{\kappa=1}^{N_n-1} \sum_{\lambda=\kappa+1}^{N_n} 4\epsilon_{nk\lambda} \left[\left(\frac{\sigma_{n\kappa\lambda}}{r_{n\kappa\lambda}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{n\kappa\lambda}}{r_{n\kappa\lambda}} \right)^{6} \right]}_{\text{LENNARD-JONES-Wechselwirkung}} \\
& + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{M} \sum_{g=1}^{N_n^b} k_{ng}^b (r_{ng(\kappa\lambda)} - r_{ng}^0)^2}_{\text{Bindungs-Wechselwirkung}} \\
& + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{M} \sum_{g=1}^{N_n^a} k_{ng}^a (\phi_{ng(\kappa\lambda\omega)} - \phi_{ng}^0)^2}_{\text{Bindungswinkel-Wechselwirkung}} \\
& + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{M} \sum_{g=1}^{N_n^{dp}} k_{ng}^{dp} (1 + \cos(m_{ng}\, \psi_{ng(\kappa\lambda\omega\tau)} - \psi_{ng}^0)}_{\text{Diederwinkelpotential}}
\end{aligned}
\tag{2.5}
$$

Hierbei ist $n\kappa\lambda$ ein Wechselwirkungspaar im Molekül n, $n\kappa\lambda\omega$ ein Wechselwirkungstripel und $n\kappa\lambda\omega\tau$ ein Wechselwirkungsquadrupel. Der Index g bezeichnet einen bestimmten Index n-Tupel. Die letzten drei Terme von Gl. 2.5 spielen nur bei größeren Molekülen eine Rolle. Sie entfallen für diese Arbeit, da das starre TIP4P-Ew-Modell benutzt wurde (siehe Kap. 2.2.1) und die Ionen kugelförmig parametrisiert sind.

2.1.2. Bewegungsgleichungen

Bei der Methode der molekulardynamischen Simulation werden die Atomkoordinaten als Funktion der Zeit in Form einer Trajektorie aufgezeichnet. Diese wird durch numerische Integration der NEWTON'schen Bewegungsgleichungen für jedes Atom erhalten:

$$
\frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{r}_\mathrm{i}}{\mathrm{dt}^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \tag{2.6}
$$

mit

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial E(\mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad . \tag{2.7}$$

Hierbei ist E die Potentialfunktion, t die Zeit und $\mathbf{f_i}$ die auf das Atom i wirkende Kraft. Zur numerischen Lösung der NEWTON'schen Bewegungsgleichungen wird der Verlet-Algorithmus in der $leap-frog$ Form [36] verwendet. Hierbei werden Geschwindigkeiten und Orte um je einen halben Zeitschritt verschoben betrachtet

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) + \Delta t m_i^{-1}\, \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_N, t_n) + O(\Delta t^3) \tag{2.8}$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad . \tag{2.9}$$

Dieser Algorithmus hat sich bei der Simulation von Flüssigkeiten im Vergleich zu anderen Algorithmen als stabil erwiesen [36] und produziert nur geringe numerische Fehler in der Größenordnung von $O(\Delta t^3)$.

2.1.3. Periodische Randbedingungen

Um ein makroskopisches System mit vielen Teilchen simulieren zu können, führt man periodische Randbedingungen ein. Dabei wird die Zentralbox von einer unendlich großen Anzahl identischer Nachbarzellen gleicher Teilchenkonfiguration umgeben, d.h. wenn ein Teilchen die zentrale Box verläßt, so dringt automatisch sein Abbild auf der gegenüberliegenden Seite hinein (siehe Abb. 2.1). Die periodischen Randbedingungen dienen dazu, Oberflächeneffekte zu vermeiden und eine homogene Phase herzustellen. Sie betreffen auch die Wechselwirkungen der Teilchen. Jene, die sich nahe am Rande der Box befinden, stehen auch mit Teilchen der angrenzenden Boxen in Wechselwirkung.
Ein Problem bei molekulardynamischen Simulationen ist die Beziehung zwischen erforderlicher Genauigkeit der Simulationen und den dafür benötigten Rechenaufwand. Dieses Problem umfaßt viele Simulationsparameter wie die Anzahl der Teilchen oder den Abstand, über den Wechselwirkungen berechnet werden müssen. Dies ist insbesondere für die COULOMB-Wechselwirkungen wichtig, da sie mit dem Faktor r^{-1} skaliert sind, also nur sehr langsam abklingen. In dieser Arbeit wurden Cutoff-Radien r_{cut} von 0,9 nm verwendet und die längerreichweitigen Wechselwirkungen mit einer Smooth-

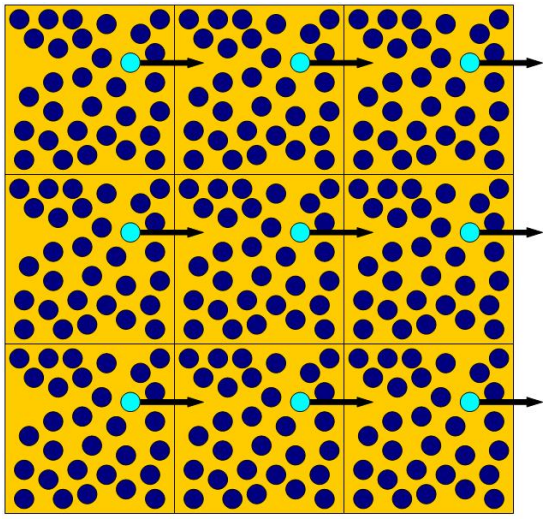

Abbildung 2.1.: Periodische Randbedingungen.

Particle-Mesh-Ewald-Summation [37, 38] berücksichtigt.

2.1.4. Thermostate und Barostate

Da die in dieser Arbeit verwendeten Simulationen im *NPT*-Ensemble stattfinden, ist es nötig, den Druck und die Temperatur konstant zu halten, sie allerdings nicht zu fixieren, damit die natürlichen Fluktuationen nicht unterdrückt werden. Dabei werden mit dem Thermostat die kinetischen Energien der Teilchen erhöht bzw. erniedrigt, wenn die Temperatur zu niedrig bzw. zu hoch ist. Der Barostat reagiert bei zu hohem bzw. zu niedrigen Druck des Systems mit einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Simulationsbox.
Eine einfache Methode, die Temperatur auf einem bestimmten Wert konstant zu halten, ist die Verwendung eines Berendsen-Thermostats [39] mit dem Prinzip der schwachen Kopplung. Hierbei geht man von einem fiktiven äußeren Temperaturbad mit der Temperatur T_0 aus, wobei die Geschwindigkeiten der Teilchen mit dem Faktor λ_T skaliert werden

$$\lambda_T = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T}\left\{\frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} - 1\right\}\right]^{-1/2} \quad . \tag{2.10}$$

Die Einstellung, wie stark oder schwach die Kopplung mit dem Temperaturbad ist, wird über den Parameter τ_T geregelt.
Eine weitere, häufig genutzte Methode, die Temperatur auf einen bestimmten Wert konstant zu halten, ist der Nosé-Hoover-Thermostat [40, 41]. Hierbei werden die Bewegungsgleichungen der Teilchen folgendermaßen ersetzt [42]:

$$\frac{\mathrm{d}^2\mathbf{r_i}}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\mathbf{F_i}}{m_i} - \xi\frac{\mathrm{d}\mathbf{r_i}}{\mathrm{d}t} \quad . \tag{2.11}$$

Hierbei ist die Bewegungsgleichung für den Wärmebadparameter ξ folgendermaßen gegeben:

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{Q}(T - T_0) \quad . \tag{2.12}$$

Die Stärke der Kopplung hängt somit von dem Massenparameter Q in Kombination mit der Referenztemperatur ab. Weiterhin steht dieser mit der Kopplungszeit τ_T in folgender Beziehung:

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_0}{4\,\pi^2} \quad . \tag{2.13}$$

Bei der Verwendung der verschiedenen Thermostate muß man sich ihrer Stärken und Schwächen bewußt sein. Einen guten Vergleich zwischen beiden vorgestellten Thermostaten nahmen Kirchner et al. vor [43]. Der Berendsen-Thermostat ist einfacher und schneller und zeigt weniger Oszillationen, gibt aber kein kanonisches Ensemble wieder. Aufgrund seiner Robustheit wird er aber in dieser Arbeit für die Equilibrierungsphase verwendet, während für die zur Auswertung der Eigenschaften wichtigen Produktionsläufe der Nosé-Hoover-Thermostat benutzt wird.

Bei der Simulation eines *NPT*-Ensembles wird der Druck konstant gehalten. Dafür bietet sich z.B. der Berendsen-Thermostat [39] an. Der Druck wird durch Skalierung der Längen L der Simulationsboxen geregelt

$$L_{\mathrm{neu}} = \mu \cdot L_{\mathrm{alt}} \quad . \tag{2.14}$$

Weiterhin werden auch die Koordinaten der Teilchen $\mathbf{r_i}$ skaliert:

$$\mathbf{r}_{\mathrm{i,\,neu}} = \mu \cdot \mathbf{r}_{\mathrm{i,\,alt}} \quad . \tag{2.15}$$

Der Skalierungsfaktor μ ergibt sich folgendermaßen:

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_p}(\boldsymbol{P} - \boldsymbol{P}_0)\right]^{1/3} \quad . \tag{2.16}$$

Hierbei entsprechen $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{P}_0$ dem aktuellen und dem Referenzdrucktensor, und τ_p ist die Kopplungszeit.

Ein weiterere Möglichkeit, den Druck konstant zu halten, bietet der Parrinello-Rahman-Barostat [44, 45]. Hierbei gehorchen die Box-Vektoren, die durch die Matrix $\boldsymbol{b}$ repräsentiert werden, folgender Gleichung:

$$\frac{d\boldsymbol{b}^2}{dt^2} = V\,\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{b'}^{-1}(\boldsymbol{P}\text{-}\boldsymbol{P}_{\mathrm{ref}}) \quad . \tag{2.17}$$

Das Boxvolumen ist V, und W stellt den Matrix-Parameter dar, der die Stärke der Kopplung widerspiegelt. Er ist folgendermaßen definiert, wobei β die isotherme Wärmekapazität darstellt:

$$(W^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2\beta_{ij}}{3\tau_p^2 L} \quad . \tag{2.18}$$

In dieser Arbeit wurde der Berendsen-Barostat mit der Methode der schwachen Kopplung für die Equilibrierung verwendet, für die Produktionsläufe wurde der Parinello-Barostat benutzt, da er in Verbindung mit dem Nosé-Hoover-Thermostat ein exaktes isobar/isothermes Ensemble widerspiegelt.

2.2. Kraftfelder

2.2.1. TIP4P-Ew-Wassermodell

Bei der molekulardynamischen Beschreibung der Eigenschaften des Wassers und der wäßriger Salzlösungen ist die Wahl eines geeigneten Wasserkraftfeldes von entschei-

dender Bedeutung. Finney et al. [46] teilten die einfachen Wasserpotentiale in reine und effektive Paarpotentiale ein. Erstere beruhen auf der Parametrisierung von der konfigurationsabhängigen potentiellen Energie von Wasserdimeren wie z.B das MCY-Potential von Matsuoka et al. [47]. Die reinen Paarpotentiale haben jedoch den Nachteil, kooperative Effekte, die im Wasser auftreten, nicht zu beschreiben.

Andere Potentiale beschreiben Mehrkörperwechselwirkungen explizit durch gewisse Zusatzterme wie z.B. Polarisierbarkeiten. Dies erhöht jedoch den Rechenaufwand beträchtlich.
Deshalb werden in der Regel bei der Simulation wäßriger Lösungen effektive Paarpotentiale eingesetzt. Ein frühes Modell dieser Art für Wasser ist das ST2-Modell von Rahman und Stillinger [48–50], das schon brauchbare Ergebnisse für die Eigenschaften des Wassers zeigt, aber etwas überstrukturiert ist [51–53]. Weitere Klassen sind die SPC-Modelle [54,55] und die TIP-Modelle [56]. Die Unterschiede der Ergebnisse dieser Modelle wurden in einigen Untersuchungen herausgearbeitet [57,58]. Jedes Modell hat gewisse Stärken und Schwächen. In dieser Arbeit wurde das TIP4P-Ew-Modell [59] verwendet, da es viele Eigenschaften und insbesondere die Anomalien des Wassers wie z.B. das Dichtemaximum sehr gut reproduziert.

Es wurde 2003 von Horn et al. durch eine Reparametrisierung des TIP4P-Modells [56] unter Verwendung der Ewald-Summations-Technik entwickelt. Das TIP4P-Ew-Modell [59] beinhaltet neben den drei Atomen des Wassermoleküls ein zusätzliches virtuelles Zentrum, auf dem die Partialladung von $-1{,}04844\ e$ liegt. Die Wasserstoffatome tragen eine positive Ladung von jeweils $0{,}52422\ e$. Die Lennard-Jones-Parameter liegen allein auf dem Sauerstoff und betragen: $\varepsilon/k_\mathrm{B} = 81,96$ K und $\sigma = 3,16435$ Å. Der Abstand zwischen Sauerstoff und Wasserstoff r_OH beträgt 0,9572 Å. Der von HOH eingeschlossene Winkel θ_HOH beträgt 104,53°. Das virtuelle Zentrum ragt mit einem Abstand d von 0,125 Å zum Sauerstoff in die Ebene HOH hinein. Verdeutlicht wird dies in der Abb. 2.2.

2.2.2. Ionenparameter der Salze und des insertierten Methans

Auch für die verschiedenen An- und Kationen gibt es mehrere Parametersätze. Diese gehen von punktförmigen Kraftzentren aus, welche Parameter für die Coulomb- bzw. für die Lennard-Jones-Wechselwirkungen tragen. Einige Kraftfelder haben zusätzliche Parameter für die Polarisierbarkeiten [60,61], was insbesondere bei den größeren

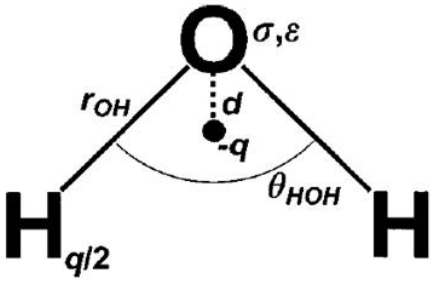

Abbildung 2.2.: TIP4P-Ew Modell für Wasser (entnommen aus [59]).

Ionen wie Cs^+ oder I^- sinnvoll erscheint, da diese stärker polarisierbar sind als die kleineren Ionen wie z.B. Na^+ oder Cl^-. Ob die zusätzliche Berücksichtigung von Polarisierbarkeiten in Kraftfeldern jedoch bessere Ergebnisse zeigen als solche, die ohne Polarisierbarkeiten parametrisiert sind, bleibt umstritten.

In letzter Zeit wurden spezielle Ionenparameter für die jeweiligen Wasserpotentiale entwickelt. So entwickelten Jensen et al. [62] eigene Parametersätze für das TIP4P-Wasser und Joung et al. [63] kürzlich für das TIP4P-Ew-Wasser; beide Kraftfelder enthalten keinen Term für die Polarisierbarkeit. Zu Beginn dieser Arbeit lagen diese Parametersätze noch nicht vor, und es wurde das zu der Zeit gute Kraftfeld von Heinzinger [64] verwendet. Aus Konsistenzgründen wurden die Simulationen mit diesem Kraftfeld beibehalten. Die einzelnen Parameter des hier verwendeten Kraftfelds sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1.: Die Ionenparameter des Kraftfelds von Heinzinger [64].

Ion	$m/(\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}})$	q/e	$\sigma/\mathrm{Å}$	$(\epsilon/k_\mathrm{B})/\mathrm{K}$
Na^+	22,99	+1	2,73	43,06
K^+	39,10	+1	3,36	134,71
Rb^+	85,47	+1	3,57	192,69
Cs^+	132,91	+1	3,92	256,43
Cl^-	35,45	−1	4,86	20,21
Br^-	79,91	−1	5,04	32,47
I^-	126,90	−1	5,40	49,07

Die Parameter für das insertierte Methan stammen aus [65]. Das kugelförmige Methan hat dabei ein σ von 3,73 Å und ein ε/k_B von $147,4\,\mathrm{K}$.

2.3. Auswertung der Eigenschaften

2.3.1. Dichte und Dichtemaximum

Die Dichte eines Systems läßt sich mit der einfachen Beziehung 2.19 beschreiben

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} \qquad \text{mit} \tag{2.19}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \qquad . \tag{2.20}$$

Das Dichtemaximum ($T_{\mathrm{MD}} = \mathbf{T}$emperature of $\mathbf{m}$aximum $\mathbf{d}$ensity) läßt sich berechnen, indem die einzelnen Dichtewerte gegen die Temperatur mit einem Polynom sechsten Grades gefittet werden. Der Vorzeichenwechsel der ersten Ableitung der Temperatur nach der Dichte zeigt den Wert für das Dichtemaximum an.

2.3.2. Selbstdiffusionskoeffizienten

Selbstdiffusionskoeffizienten sind ein Maß für die translatorische Bewegung der Teilchen. Um sie zu berechnen, bedient man sich zunächst des 2. FICKschen Gesetzes mit der Annahme, daß der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig ist:

$$\frac{\partial N(\mathbf{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 N(\mathbf{r},t) \qquad . \tag{2.21}$$

In molekulardynamischen Simulationen läßt sich der Selbstdiffusionskoeffizient einer Spezies j durch deren mittleres Verschiebungsquadrat in Abhängigkeit der Zeit bestimmen:

$$\left\langle \sum_{j=1}^{N} [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]^2 \right\rangle = 6Dt \qquad . \tag{2.22}$$

Bei dieser, zuerst von Albert Einstein gefundenen Beziehung [66], wird das mittlere Verschiebungsquadrat als Funktion der Zeit aufgetragen. Der erste nichtlineare Teil, der auch die Librationsbewegung der Moleküle enthält, wird verworfen und der Rest durch eine lineare Funktion approximiert. Deren Steigung stellt das Sechsfache des Selbstdiffusionskoeffizienten D dar.

Die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion E_{Diff} läßt sich nach dem Arrheniusansatz berechnen:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\mathrm{Diff}}}{RT}\right) \qquad . \tag{2.23}$$

2.3.3. Tetraedizitätsmaß

Die Auswertung des Tetraedizitätsmaßes M_{T} fand mit der von Medvedev und Naberukhin [67] vorgeschlagenen Gleichung 2.24 statt. Man ermittelt die vier nächsten Nachbarn eines zentralen Wassermoleküls und berechnet die Abstände ihrer Schwerpunkte zueinander. Sollten diese perfekt tetraedrisch um das erste Wassermolekül liegen, so sind die Längen ihrer Kanten l_i genauso lang wie die mittlere Länge der Tetraederkante l; der Wert für M_{T} beträgt Null (siehe Abb. 2.3)

$$M_{\mathrm{T}} = \sum_{i<j} (l_i - l_j)^2 / \left(15 \left\langle l^2 \right\rangle\right) \qquad . \tag{2.24}$$

Eine Verzerrung des Tetraeders ergibt unterschiedliche Seitenlängen, und der Wert für M_{T} steigt an. Diese Auswertung geschieht nun für jedes Wassermolekül in jeder abgespeicherter Konfiguration, und es ergibt sich eine Tetraedizitätsmaßverteilung der Wahrscheinlichkeit $P(M_{\mathrm{T}})$, daß der Tetraedizitätswert M_{T} vorkommt. Diese Verteilung spiegelt das strukturelle Verhalten der Wassermoleküle wider.

Eine äquivalente Auswertemethode für die Tetraedizität des Wassers in einer molekulardynamischen Simulation wurde 2001 von Errington und Debenedetti [68] vorgestellt. Sie definierten einen Translations- (t) und einen Rotationsordnungsparameter (q), wobei letzterer von den Tetraederwinkeln abhängt und bei einem perfekten Tetraeder den Wert 1 annimmt. In dieser Arbeit wurde jedoch nur die Methode von Naberukhin et al. verwendet.

2.3.4. Paarkorrelationsfunktionen

Die Paarkorrelationsfunktion $g_{\mathrm{AB}}(r)$, auch radiale Verteilungsfunktion genannt, beschreibt die relative Verteilung der Teilchen B um ein Teilchen A in Abhängigkeit

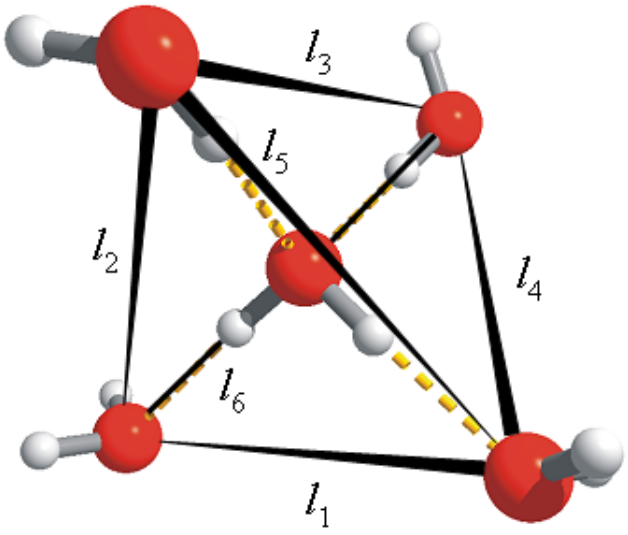

Abbildung 2.3.: Skizze zur Veranschaulichung des Tetraedizitätsmaßes.

ihrer Distanz. Sie entspricht dem Verhältnis zwischen der lokalen und der globalen Dichte von B um A.

$$g_{\mathrm{AB}}(r) = \left\langle \frac{\rho^{\mathrm{A}}_{\mathrm{B,lokal}}}{\rho^{\mathrm{A}}_{\mathrm{B,global}}} \right\rangle = \frac{1}{N_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}}} \left\langle \sum_{k=1}^{N_{\mathrm{A}}} \sum_{l=1}^{N_{\mathrm{B}}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_{kl}}) \right\rangle \quad . \tag{2.25}$$

Abb. 2.4 (links) zeigt als Beispiel die $g_{\mathrm{OO}}(r)$-Paarkorrelationsfunktion von reinem Wasser bei $T = 300\,\mathrm{K}$. Das erste Maximum bei ca. 2,8 Å ist deutlich zu erkennen, was dem Abstand einer Wasserstoffbrücke entspricht. Danach nimmt die Strukturierung der Flüssigkeit ab; das zweite Maximum bei ca. 4,4 Å ist deutlich flacher, aber auch breiter ausgeprägt, während das dritte Maximum bei ca. 6,8 Å fast nur noch zu erahnen ist. Bei noch größeren Abständen nimmt $g_{\mathrm{OO}}(r)$ den Wert 1 an, da die lokale in die globale Dichte übergeht.

Experimentell werden Paarkorrelationsfunktionen durch Fouriertransformation des entsprechenden Strukturfaktors $S(\mathbf{q})$ gewonnen, die in den verschiedenen Streuexperimenten (Röntgen- und Neutronenstreuung) gemessen werden. Der Strukturfaktor für reines Wasser bei 300 K (gewonnen aus der Fouriertransformation der g_{OO}-Paarkorrelationsfunktion) ist in Abb. 2.4 (rechts) zu sehen.

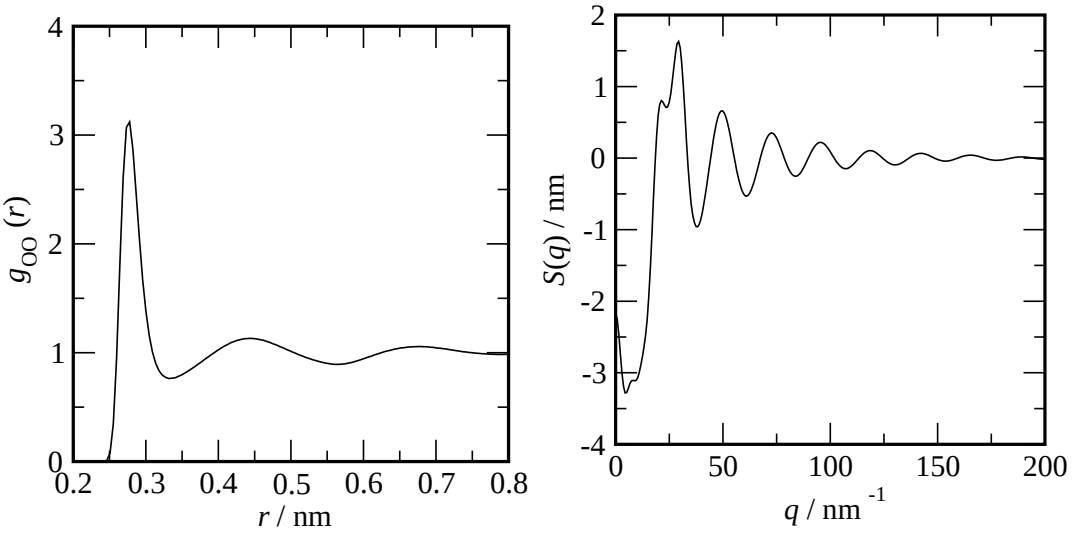

Abbildung 2.4.: Links: $g_{\mathrm{OO}}(r)$-Paarkorrelationsfunktion des reinen Wassers bei 300 K. Rechts: Strukturfaktor (OO) des reinen Wassers bei 300 K.

2.3.5. Umorientierungszeiten

Neben der translatorischen Diffusion ist auch die Umorientierung τ_2, die rotatorische Diffusion, eine wichtige dynamische Eigenschaft. Sie läßt sich als Integral einer Korrelationsfunktion berechnen [69]:

$$\tau_2 = \int_0^\infty \langle C_2(t) \rangle \, dt \qquad . \tag{2.26}$$

Hierbei ist

$$C_2(t) = \frac{\langle P_2\left[\theta(0)\right] P_2\left[\theta(t)\right] \rangle}{\left\langle P_2\left[\theta(0)\right]^2 \right\rangle} \tag{2.27}$$

und $P_2\left[\theta(t)\right]$ das zweite Legendre-Polynom des Winkels zwischen der z-Achse der Simulationsbox und einem definierten Vektor innerhalb des sich rotierenden Moleküls. Bei Wasser wird die Umorientierung über den $\overrightarrow{\mathrm{OH}}$-Vektor berechnet. Abb. 2.5 zeigt beispielhaft den Verlauf der Korrelationsfunktion in reinem Wasser bei einer Temperatur von 270 K.

Die Aktivierungsenergie der Umorientierung E_{Reor} läßt sich nach dem Arrheniusansatz

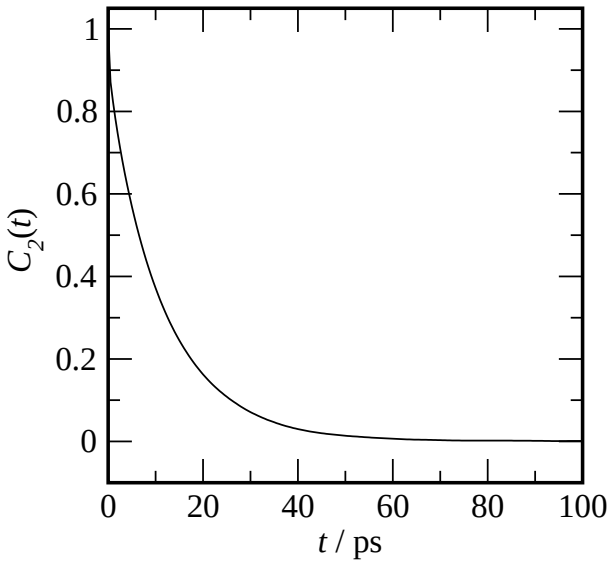

Abbildung 2.5.: $C_2(t)$-Korrelationsfunktion des reinen Wassers bei 270 K.

berechnen:

$$\tau_2 = \tau_{2,0} \cdot \exp\left(\frac{E_{\mathrm{Reor}}}{RT}\right) \quad . \tag{2.28}$$

2.3.6. Das exzeßchemische Potential

Das chemische Potential einer Komponente in einer Mischung gibt deren Beitrag zur Gibbs-Energie G der Mischung an.

$$G = \sum_i n_i \mu_i \tag{2.29}$$

Das chemische Potential ist die Ableitung der Helmholtz-Energie F nach der Teilchenzahl bei konstantem Volumen. Für sehr große Teilchenzahlen kann es als Differenzenquotient ausgedrückt werden [70]

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \tag{2.30}$$

$$= \frac{F(N+1,V,T) - F(N,V,T)}{(N+1) - N} \tag{2.31}$$

$$= F(N+1,V,T) - F(N,V,T) \quad . \tag{2.32}$$

In der statistischen Thermodynamik verknüpft die Zustandssumme Z die thermodynamischen Eigenschaften mit den quantenmechanischen Energiezuständen des Systems

$$F(N,V,T) = -k_\mathrm{B}T \cdot \ln Z(N,V,T) \qquad . \tag{2.33}$$

Mithilfe der thermischen Wellenlänge $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_\mathrm{B} T}}$ als Skalierungsfaktor kann die Zustandssumme durch das skalierte Konfigurationsintegral Q ausdgerückt werden

$$Z(N,V,T) = \left(\frac{2\pi m k_\mathrm{B} T}{h^2}\right)^{3N/2} \cdot Q(N,V,T) \qquad \text{mit} \tag{2.34}$$

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!}\int_V \ldots \int_V \exp[-\beta U(\mathbf{q}^N)]\mathrm{d}\mathbf{q}^\mathrm{N} \qquad . \tag{2.35}$$

Hierbei ist $\beta = 1/k_\mathrm{B}T$, $\mathbf{q}$ die Ortskoordinaten des Phasenraumvektors, U die potentielle Energie, und h ist das PLANCKsche Wirkungsquantum mit $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$Js. Für ein ideales Gas ohne Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$Q(N,V,T) = \frac{V^N}{N!} \qquad . \tag{2.36}$$

Bei der Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Teilchen untereinander werden skalierte Koordinaten $\mathbf{s}^N = \mathbf{q}^N/L$ mit der Kantenlänge L eingesetzt. Damit ergibt sich:

$$Q(N,V,T) = \left(\frac{V^N}{N!}\right)\int_0^1 \ldots \int_0^1 \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)]\mathrm{d}\mathbf{s}^\mathrm{N} \qquad . \tag{2.37}$$

Wird dieser Term in den Ausdruck für die Helmholtz-Energie 2.33 eingesetzt, so kann diese in einen Idealanteil F_id und einen wechselwirkungsbasiertem Exzeßanteil F_ex aufgespalten werden

$$F\left(N,V,T\right) \tag{2.38}$$

$$= -k_{\mathrm{B}}T \cdot \ln\left(\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left(\frac{V^N}{N!}\right) \int_0^1 \ldots \int_0^1 \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N;L)]\mathrm{d}\mathbf{s}^{\mathrm{N}}\right) \tag{2.39}$$

$$= -k_{\mathrm{B}}T \cdot \ln\left(\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \left(\frac{V^N}{N!}\right)\right)$$

$$-k_{\mathrm{B}}T \cdot \ln\left(\int_0^1 \ldots \int_0^1 \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N;L)]\mathrm{d}\mathbf{s}^{\mathrm{N}}\right) \tag{2.40}$$

$$= F_{\mathrm{id}}(N,V,T) + F_{\mathrm{ex}}(N,V,T) \quad . \tag{2.41}$$

Nach Einsetzen in Gl. 2.30 kann auch das chemische Potential in einen Ideal- und einen Exzeßanteil aufgetrennt werden

$$\mu = F(N+1,V,T) - F(N,V,T) \tag{2.42}$$

$$= F_{\mathrm{id}}(N+1,V,T) + F_{\mathrm{ex}}(N+1,V,T) - F_{\mathrm{id}}(N,V,T) - F_{\mathrm{ex}}(N,V,T) \tag{2.43}$$

$$= F_{\mathrm{id}}(N+1,V,T) - F_{\mathrm{id}}(N,V,T) + F_{\mathrm{ex}}(N+1,V,T) - F_{\mathrm{ex}}(N,V,T) \tag{2.44}$$

$$= \mu_{\mathrm{id}} + \mu_{\mathrm{ex}} \quad . \tag{2.45}$$

Der ideale Anteil des chemischen Potentials ist analytisch berechenbar

$$\mu_{\mathrm{id}} = \beta^{-1} \ln \frac{N\Lambda^3}{V} \quad . \tag{2.46}$$

Den Exzeßanteil des chemischen Potentials läßt sich aus den molekulardynamischen Simulationen u.a. mithilfe der Widom-Particle-Insertion-Methode oder der Overlapping-Distribution-Methode berechnen.

Widom-Particle-Insertion-Methode

Diese Methode wurde zuerst von Ben Widom 1963 entwickelt [71,72]. In die Konfigurationen eines Systems finden statistisch unabhängige Insertionen eines Teilchens statt,

wie in Abb. 2.6 skizziert. Dabei wird die Insertionsenergie der erfolgreich verlaufenen Insertionen festgestellt. Insgesamt werden nur Insertionen gezählt, die „passen". Sollte das Teilchen dort eingefügt werden, wo sich schon ein anderes befindet und somit die Energie zu hoch wird, wird diese Insertion verworfen und eine neue probiert. Geht man

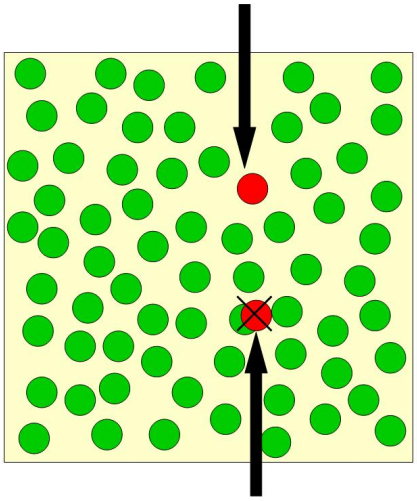

Abbildung 2.6.: Widom-Paricle-Insertion-Methode.

davon aus, daß zwischen den Teilchen eines Systems Paarwechselwirkungen vorliegen, kann formal eine Aufspaltung der Energie des N+1-Teilchen-Systems in die Energie des N-Teilchen-Systems und eine Insertionsenergie ϕ durchgeführt werden

$$U(\mathbf{s}^{N+1}; L) = U(\mathbf{s}^{N}; L) + \phi(\mathbf{s}^{N+1}; L) \qquad . \tag{2.47}$$

Nach Einsetzen in Gl. 2.42 ergibt sich das exzeßchemische Potential folgendermaßen:

$$\mu_{\mathrm{ex}} = -k_{\mathrm{B}}T \ln \int \langle \exp\left(-\beta\phi\right) \rangle_N \, \mathrm{d}\mathbf{s}_{N+1} \qquad . \tag{2.48}$$

$\langle \ldots \rangle_N$ entspricht hierbei der Ensemble-Mittelung über den Konfigurationsraum des N-Teilchen Systems.
Formal müßte bei der Berechnung des chemischen Potentials im NPT-Ensemble noch der Anteil der Volumenarbeit, der durch die Fluktuationen des Volumens zustandekommt, mitberücksichtigt werden [73,74]. Dies spielt aber nur bei großen Volumenfluktuationen wie z.B. bei Simulationen nahe dem kritischen Punkt eine wichtige Rolle.

In diesem Fall verändert sich Gleichung 2.48 zu:

$$\mu_{\mathrm{ex}} = k_{\mathrm{B}} T \ln \left(\frac{\int \langle \exp\left[-\beta\phi\right] \rangle_N \, \mathrm{d}\mathbf{s}_{N+1}}{\langle V \rangle_N} \right) \qquad . \tag{2.49}$$

Dennoch ist für die meisten Fälle die Verwendung von Gl. 2.48 ausreichend [75]; aus diesem Grund findet die Auswertung nach dieser Gleichung auch in der vorliegenden Arbeit Verwendung. Die Paarverteilungsfunktion zwischen dem insertierten Teilchen und dem entsprechenden Referenzzentrum i berechnet sich aus:

$$g(r) = \frac{1}{N_{\mathrm{ref}}} \frac{\int \left\langle \sum_{i=1}^{N_{ref}} \delta(|\mathbf{s}_{\mathrm{N+1}} \cdot \mathrm{L} - \mathbf{r}_{\mathrm{i}}| - \mathrm{r}) \exp\left[-\beta\phi\right] \right\rangle_N \mathrm{d}\mathbf{s}_{N+1}}{\int \langle \exp\left[-\beta\phi\right] \rangle_N \, \mathrm{d}\mathbf{s}_{N+1}} \qquad . \tag{2.50}$$

Da das chemische Potential im thermodynamischen Gleichgewicht überall identisch ist, ergibt sich für den Assoziationsvorgang ein Zusammenhang zwischen der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ und dem Profil der freien Energie $w(r)$ [76]

$$w(r) = -k_{\mathbf{B}} T \ln[g(r)] + C \qquad . \tag{2.51}$$

In den in dieser Arbeit vorgenommen Berechnungen des exzeßchemischen Potentials wurden pro abgespeicherter Konfiguration (2000 pro ns) 2000 erfolgreiche Insertionen für Methan durchgeführt.

Overlapping-Distribution-Methode

Es hat sich gezeigt, daß die Widom-Testteilchen-Methode zwar in den meisten Fällen sehr gute Ergebnisse für die Berechnung exzeßchemischer Potentiale liefert; in manchen Fällen wie z.B. bei zu hohen Dichten kann sie jedoch versagen [75]. Dies liegt daran, daß dann nicht hinreichend genug erfolgreiche Insertionen geschehen sind. Dem Anwender ist dies jedoch zunächst nicht bewußt, da diese Methode keine Überprüfung der Ergebnisse liefert.
Diesen Vorteil bietet die Overlapping-Distribution-Methode, die zuerst 1976 von Bennett [77] vorgestellt wurde. Sie basiert darauf, daß neben der Insertion eines Teilchen in ein System auch die Energie für die Deletion dieses Teilchens berechnet wird. Hierbei müssen zwei Simulationsläufe geschehen. Im ersten Lauf wird analog der Widom-Methode ein N-Teilchen-System simuliert, in der das N+1ste Teilchen insertiert wird.

Der zweite MD-Lauf hat die gleichen Simulationsparameter wie der erste, umfaßt jedoch das N+1-Teilchensystem, aus dem das N+1ste Teilchen gelöscht wird. Das Prinzip der Overlapping-Distribution-Methode wird durch Abb. 2.7 illustriert.

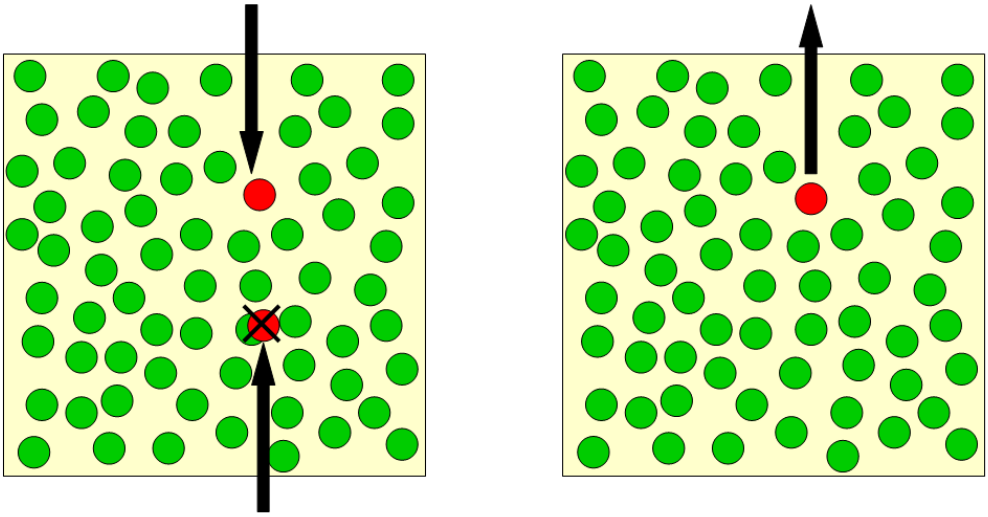

Abbildung 2.7.: Overlapping-Distribution-Methode.
Links: Insertion eines Teilchens. Rechts: Deletion eines Teilchens.

p_0 entspricht dabei der Wahrscheinlichkeitsdichte der potentiellen Energie der Insertion U_0 des Teilchens in das N-Teilchensystem und p_1 der Wahrscheinlichkeitsdichte der potentiellen Energie der Deletion U_1 des Teilchens aus dem N+1-Teilchensystem. Damit ergibt sich für das skalierte Konfigurationsintegral der Zustandssumme [75] folgendes:

$$q_1 = \int_0^1 \mathrm{d}\mathbf{s}^N \exp\left[-\beta U_1(\mathbf{s}^N; L)\right] \quad . \tag{2.52}$$

p_1 läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$p_1(\Delta U) = \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{s}^N \exp(-\beta U_1)\delta(U_1 - U_0 - \Delta U)}{q_1} \quad . \tag{2.53}$$

Hierbei ist δ die Delta-Funktion. Mit $U_1 = U_0 + \delta\mathrm{U}$ ergibt sich

$$p_1(\Delta U) = \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{s}^N \exp[(-\beta U_0 + \Delta U)]\delta(\mathrm{U}_1 - \mathrm{U}_0 - \Delta\mathrm{U})}{q_1} \tag{2.54}$$

$$= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta\Delta U) \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{s}^N \exp[(-\beta U_0 + \Delta U)]\delta(\mathrm{U}_1 - \mathrm{U}_0 - \Delta\mathrm{U})}{q_0} \tag{2.55}$$

$$= \frac{q_0}{q_1} \exp(-\beta\Delta U) p_0(\Delta U) \quad . \tag{2.56}$$

Mittels der Beziehung $\Delta F = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{q_1}{q_0}$ erhält man:

$$\ln p_1(\Delta U) = \ln \frac{q_0}{q_1} - \beta\Delta U + \ln p_0(\Delta U) \tag{2.57}$$

$$= \beta(\Delta F - \Delta U) + \ln p_0(\Delta U) \quad . \tag{2.58}$$

Aus praktischen Gründen definiert man die f_0- und f_1-Funktionen:

$$f_0(\Delta U) = \ln p_0(\Delta U) - \frac{\beta\Delta U}{2} \tag{2.59}$$

$$f_1(\Delta U) = \ln p_1(\Delta U) + \frac{\beta\Delta U}{2} \quad . \tag{2.60}$$

Daraus folgt:

$$f_1(\Delta U) = f_0(\Delta U) + \beta\Delta F \quad . \tag{2.61}$$

Graphik 2.8 zeigt als Beispiel die beiden f-Funktionen von reinem Wasser bei $T = 270\,\mathrm{K}$, aufgetragen gegen ΔU. Nach Entfernen der Abbruchkanten ist die Differenzfunktion $f_1 - f_0$ eine Konstante, und man kann daraus das exzeßchemische Potential gewinnen

$$\mu_{\mathrm{ex}} = f_1(\Delta U) - f_0(\Delta U) \quad . \tag{2.62}$$

In dieser Arbeit wurde die rechenzeitintensivere Overlapping-Distribution-Methode zur Berechnung der exzeßchemischen Potentiale von Methan bei den reinen Wasserlösungen verwendet, um die bereits angesprochenen Probleme der Widom-Methode bei zu hohen Dichten zu vermeiden. Weiterhin wurden auch die μ_{ex}-Werte für die 1,961–

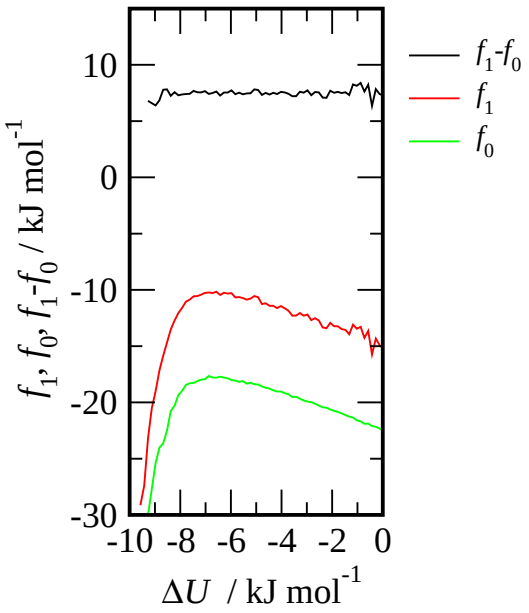

Abbildung 2.8.: f_1, f_0 und $f_1 - f_0$ Funktionen von reinem Wasser bei 270 K.

und 4,762 molprozentigen Salzlösungen mit dieser Methode bestimmt (siehe Anhang C.2), um die Resultate der Widom-Methode zu überprüfen.

Exzeßchemisches Potential und Löslichkeit

Die Löslichkeit eines gasförmigen Stoffes B in einer Flüssigkeit A wird häufig mit dem Ostwald-Koeffizienten $L^{\frac{l}{g}}$ beschrieben, dem Quotienten zwischen dessen Dichte in der Flüssig- und in der Gasphase:

$$L^{\frac{l}{g}} = \frac{\rho_B^l}{\rho_B^g} = \exp\left[-\beta\left(\mu_{\mathrm{ex,B}}^l - \mu_{\mathrm{ex,B}}^g\right)\right] \quad . \tag{2.63}$$

Unter der Vorraussetzung, daß sich das Gas ideal verhält, wird das exzeßchemische Potential der Gasphase Null, und der Ostwald-Koeffizient nimmt die Werte des Löslichkeitsparameters γ_{B}^l an:

$$\mu_{\mathrm{ex,B}}^l \approx 0 \qquad L^{\frac{l}{g}} \approx \gamma_{\mathrm{B}}^l = \exp\left[-\beta\mu_{\mathrm{ex,B}}^l\right] \quad . \tag{2.64}$$

Der Löslichkeitsparameter ist mit der Henry-Konstante k_{H} folgendermaßen verknüpft:

$$k_{\mathrm{H}} = \frac{\rho_A^l \mathrm{R}T}{\gamma_B^l} \quad . \tag{2.65}$$

Das exzeßchemische Potential $\mu^{l}_{\mathrm{ex,B}}$, das im folgenden der Einfachheit halber mit μ_{ex} bezeichnet werden soll, ist also ein Maß für die Löslichkeit des Stoffes A in Flüssigkeit B. Je größer der Wert für μ_{ex} , umso schlechter löst er sich.

Der entropische und enthalpische Anteil des exzeßchemischen Potentials lassen sich durch dessen Ableitungen nach der Temperatur bestimmen. Hierbei ist

$$s_{\mathrm{ex}} = -\left[\frac{\partial \mu_{\mathrm{ex}}}{\partial T}\right]_p \qquad \text{und} \tag{2.66}$$

$$h_{\mathrm{ex}} = -T^2\left[\frac{\partial (\mu_{\mathrm{ex}}/T)}{\partial T}\right]_p \qquad . \tag{2.67}$$

2.3.7. Die Packungsdichte

Zur Beschreibung der Struktur wäßriger NaCl-Lösungen haben Doherty et al. den Parameter η als Maß für die Packungsdichte eingeführt [78]. Dieser ist folgendermaßen definiert:

$$\eta = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{1}{V} \cdot \sum_i N_i \sigma_i^3 \qquad . \tag{2.68}$$

Die Bedeutung dieses Parameters wird ersichtlich, wenn man sich die bekannte Formel des Volumens einer Kugel vor Augen führt:

$$V_{\mathrm{Kugel}} = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 = \frac{\pi}{6} \cdot \sigma^3 \qquad . \tag{2.69}$$

η ist also der Quotient zwischen dem Volumen, das alle Teilchen einnehmen würden, wenn sie als reine Kugeln mit dem Durchmesser σ vorliegen würden und dem Gesamtvolumen. Ein Wert für $\eta \approx 1$ bedeutet also eine hohe Packungsdichte und starkes Hartkugelverhalten. Damit resultiert ein entsprechend geringes freies Volumen, in dem z.B. apolare Teilchen wie Methan insertiert werden können.

2.3.8. Das freie Volumen

Damit die Widom-Testteilchen-Methode funktionieren kann, müssen genügend erfolgreiche Insertionen in das freie Volumen des Wassers stattfinden. Dieses ist in dieser

Arbeit für den Bereich definiert, der sich außerhalb von $0{,}7\,\sigma$ der Teilchen-Wasser-Wechselwirkung befinden (siehe Abb. 2.9). Befinden sich die verschiedenen Wassermo-

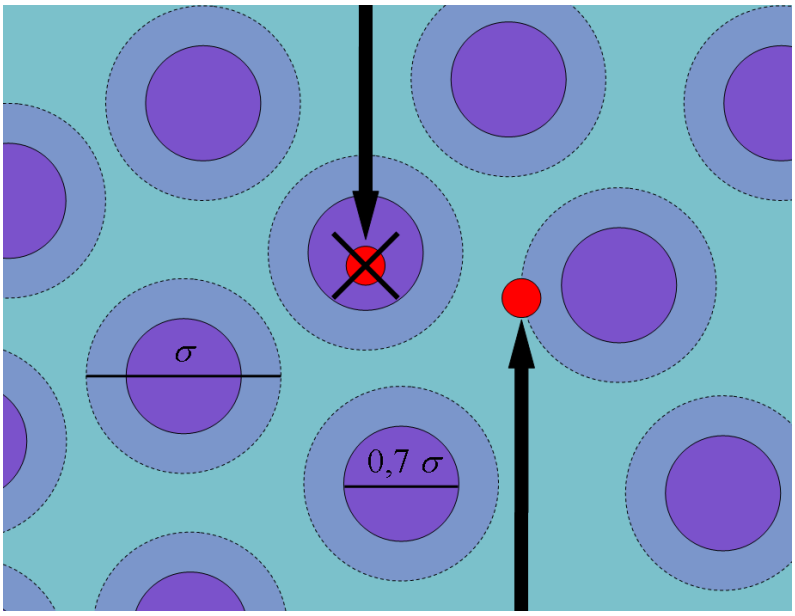

Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des freien Volumens. Sollte ein Teilchen in den Bereich von $0{,}7\,\sigma$ eines anderen Teilchens insertiert werden (dunkler Bereich), wird diese Insertion verworfen und eine neue versucht.

leküle sehr dicht beieinander, so ist natürlich das freie Volumen, in das das Testteilchen insertiert werden kann, sehr klein. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu insertieren, wird hier mit ζ bezeichnet und stellt eine statistische Aussage über die Wasserdichte dar. Je höher der Wert für ζ ist, desto geringer ist die Dichte. Die Berechnung des freien Volumens auf diese Art und Weise hat gegenüber der Packungsdichte den Vorteil, daß die Annahme der harten Kugeln entfällt.

2.3.9. Dynamische Heterogenitäten

In molekularen Systemen zeigen die einzelnen Teilchen eine von der Temperatur bestimmte Geschwindigkeitsverteilung. Handelt es sich hierbei um ein homogenes System, so ist die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, eine bestimmte Geschwindigkeit zu besitzen, an jedem Ort gleich. Es gibt jedoch auch Systeme, die dynamische Heterogenitäten aufweisen, d.h. es gibt geordnete Gruppen bzw. Cluster von Molekülen, die sich abweichend von der Gauss-Verteilung schneller oder langsamer in der Flüssigkeit bewegen. Beispiele für solches Verhalten findet man in unterkühltem Wasser [79],

ionischen Flüssigkeiten [80,81] und glasartigen Materialien wie Polymeren oder metallischen Gläsern [82]. Berechnen lassen sich die dynamischen Heterogenitäten aus den Abweichungen vom GAUSS-Verhalten der VAN-HOVE-Korrelationsfunktion. Diese ist folgendermaßen definiert:

$$G_{\mathrm{self}}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta\left(\boldsymbol{r}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{c}}(\mathrm{t}) - \boldsymbol{r}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{c}}(0) - \boldsymbol{r}\right)\right\rangle \quad . \tag{2.70}$$

Diese Funktion zeigt die Wahrscheinlichkeit für den Schwerpunkt eines Moleküls an, nach der Zeit t am Ort $\boldsymbol{r}_i^c(t)$ zu sein, wenn er sich zum Zeitpunkt 0 am Ort $\boldsymbol{r}_i^c(0)$ befunden hat. $G_{\mathrm{self}}(\boldsymbol{r},t)$ zeigt die Form einer GAUSS-Funktion bei sehr kurzen Zeiten wegen des Verhaltens von freien Teilchen und bei sehr großen Zeiten im hydrodynamischen Limit. Für die meisten Flüssigkeiten unter normalen Bedingungen, in denen keine dynamischen Heterogenitäten vorherrschen, behält $G_{\mathrm{self}}(\boldsymbol{r},t)$ die GAUSS-Form zu allen Zeiten bei:

$$G_{\mathrm{self}}(|\boldsymbol{r}|,t) = (4\pi D t)^{3/2} \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{r}|}{4Dt}\right) - 1 \; . \tag{2.71}$$

Abb. 2.10 zeigt die VAN-HOVE-Korrelationsfunktionen von Wasser bei 230 K und 300 K und einem Druck von 1 bar. Hierbei zeigen die roten Kurven die simulierten Werte, während die schwarzen Kurven das reine GAUSS-Verhalten aus Gleichung 2.71 widerspiegeln.

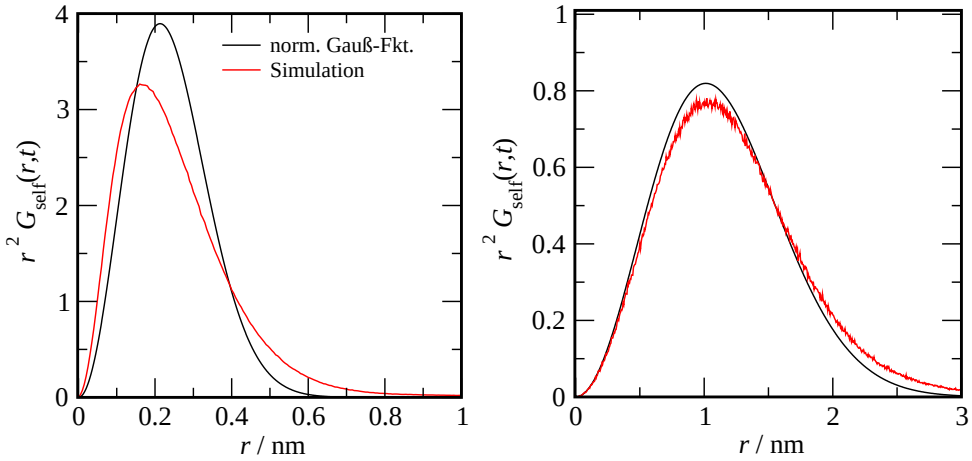

Abbildung 2.10.: Van-Hove-Korrelationsfunktion des Wassers bei p=1 bar, $t = 100$ ps und $T = 230$ K (links) bzw. $T = 300$ K (rechts).

Es zeigen sich größere Abweichungen im unterkühlten Bereich als bei Raumtemperatur. Diese Abweichungen sind mit den dynamischen Heterogenitäten verknüpft [83] und lassen sich mit dem Nicht-GAUSSizitätsparameter berechnen:

$$\alpha_2(t) = \frac{3\left\langle|\Delta\boldsymbol{r}(t)|^4\right\rangle}{5\left\langle|\Delta\boldsymbol{r}(t)|^2\right\rangle^2} - 1 \qquad . \tag{2.72}$$

Hierbei ist $\Delta\boldsymbol{r}(t)$ die Verschiebung zum Zeitpunkt t in Bezug zum Ursprungszeitpunkt 0. In einer GAUSSverteilung nimmt $\alpha_2(t)$ den Wert 0 an.
Bei der Auswertung der dynamischen Heterogenitäten des reinen Wassers wird $\alpha_2(t)$ nach Gleichung 2.72 berechnet. Bei der Berechnungen für die Salzlösungen findet zunächst eine Extraktion der Salzmoleküle aus den simulierten Trajektorien statt; es entstehen neue Trajektorien, die nur noch die Koordinaten der Wassermoleküle enthalten. Aus ihnen findet dann analog zum reinen Wasser die Berechnung von $\alpha_2(t)$ statt.

3. Technischer Teil

3.1. Simulationen

Für die MD-Simulationen wurden die beiden Programmpaketen MOSCITO 4.14 [35] und GROMACS 3.2 [34] verwendet. Hierbei wurden die verschiedenen Simulationsboxen mithilfe von MOSCITO-Programmen aufgebaut, während die eigentlichen Simulationsläufe mit GROMACS durchgeführt wurden. Die entstandenen Trajektorien wurden dann mit Programmen beider MD-Pakete sowie dem Programm zur Berechnung der Heterogenitäten von A. Appelhagen und eigenen Programmen und Skripten ausgewertet.
Simuliert wurden Systeme von 1000 Molekülen TIP4P-Ew-Wasser [59]. Für die Simulation der Salzlösungen wurden zusätzlich 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 An- und Kationen hinzugegeben, was Salzkonzentrationen von 0,498, 0,990, 1,478, 1,961, 2,913, 3,846 und 4,762 Molprozent entspricht. Für die verschiedenen Ionen wurden die Kraftfeldparameter von Heinzinger [64] verwendet. So wurden Simulationen für wäßrige NaCl-, KCl-, RbCl-, CsCl-, NaBr-, NaI-, CsBr- und CsI- Lösungen im Temperaturbereich von 230 - 400 K bei einem Druck von 1 bar durchgeführt. Die Simulationen des reinen TIP4P-Ew Wassers fanden bei Druckwerten von 1, 200, 400, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000 und 8000 bar für die gleichen Temperaturen statt.
Die Atomabstände wurden mit der SETTLE-Prozedur [84] konstant gehalten. Der Cutoff-Radius der Kraftberechnung wurde auf 0,9 nm festgelegt. Um die Konvergenz der langreichweitigen Wechselwirkungen zu gewährleisten, wurde eine Smooth-Particle-Mesh-Ewald-Methode [38] mit einem Ewald-Konvergenz-Parameter α von $3{,}38\,\mathrm{nm}^{-1}$ verwendet, was einer Genauigkeit der Ewald-Summe von 10^{-5} entspricht. Die Gitterweite betrug 0,12 nm; dazwischen wurde mit einem Polynom vierter Ordnung interpoliert.
Um bei den Simulationen stabil isotherm isobare Bedingungen sicherzustellen, wurde ein Nosé-Hoover-Thermostat [40, 41] sowie ein Parrinello-Rahman-Barostat [44, 45] mit Kopplungszeiten von $\tau_T = 1{,}0\,\mathrm{ps}$ und $\tau_p = 2{,}0\,\mathrm{ps}$ eingesetzt.

Tabelle 3.1.: Verwendete Simulationsparameter.

Simulationsschrittweite Δt	2 fs
Erneuerung der Nachbarschaftsliste	alle 6 Schritte
Cutoff-Radius	9 Å
PME-Gitterweite	1,2 Å
Ewald-Konvergenz-Parameter α	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Temperatur-Kopplung	K_T 1,0 ps
Druck-Kopplung	K_p 2,0 ps

Jede der Simulationen war nach Abzug der Equilibrierungszeit mindestens 12 ns lang; ein einzelner Zeitschritt Δt betrug 2 fs. Abgespeichert wurde jeder 250ste Schritt, d.h. alle 0,5 ps. Zur Berechnung der dynamischen Heterogenitäten wurden 1 ns lange Simulationen durchgeführt, wobei jeder Schritt, d.h. alle 2 fs abgespeichert wurde, während der Rest der oben beschriebenen Parameter unverändert blieb. In Tabelle 3.1 sind die einzelnen Simulationsparameter aufgelistet.

3.2. Verwendete Rechentechnik

Die Rechnungen wurden auf dem arbeitskreisinternen Rechencluster der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Ludwig an der Universität Rostock durchgeführt. Dieser besteht aus 42 Einzel-PCs sowie 64 Computer-Nodes. Diese sind mit Single- bzw. Dual-Core-AMD-Opteron-Prozessoren mit Geschwindigkeiten zwischen 1600 und 2000 MHz ausgestattet. Das verwendete Betriebssystem war SUSE Linux 10.2.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Die Eigenschaften des reinen Wassers

Vor der Beschäftigung mit den verschiedenen Salzlösungen ist es wichtig nachzuweisen, daß das TIP4P-Ew-Modell die Eigenschaften des reinen Wassers charakteristisch widerspiegelt. Aus diesem Grunde werden in diesem Kapitel nachfolgend sowohl strukturelle, dynamische als auch thermodynamische Eigenschaften des simulierten reinen Wassers vorgestellt und mit experimentellen Werten verglichen. Gleichzeitig wird gezeigt, daß diese verschiedenen Größen miteinander zusammenhängen, daß also die Wasserstruktur für das dynamische und thermodynamische Verhalten der Wasserlösungen entscheidend ist.

4.1.1. Strukturelle Eigenschaften

Als strukturelle Eigenschaften zur Untersuchung der Eigenschaften des Wassers werden die Dichte, das Tetraedizitätsmaß sowie die verschiedenen Wasser-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen betrachtet.

Dichte

Abb. 4.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dichte von reinem Wasser in einem breiten Temperatur- und Druckbereich. Hierbei entsprechen die durchgezogenen Linien den experimentellen Werten aus der Zustandsgleichung von Wagner et al. [5], während die gepunkteten Linien die MD-Resultate dieser Arbeit widerspiegeln. Die Ergebnisse aus den molekulardynamischen Simulationen stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein, insbesondere im Bereich der Raumtemperatur. Die thermische Ausdehnung fällt bei niedrigen Drücken im Vergleich zu den Experimenten etwas zu hoch aus, bei hohen Drücken zeigen die Simulationen jedoch leicht zu hohe Dichten. Das Dichtemaximum wird durch das TIP4P-Ew-Modell semiquantitativ wiedergegeben, auch wenn es im Vergleich zum Experiment ein wenig zu tief liegt. Bei

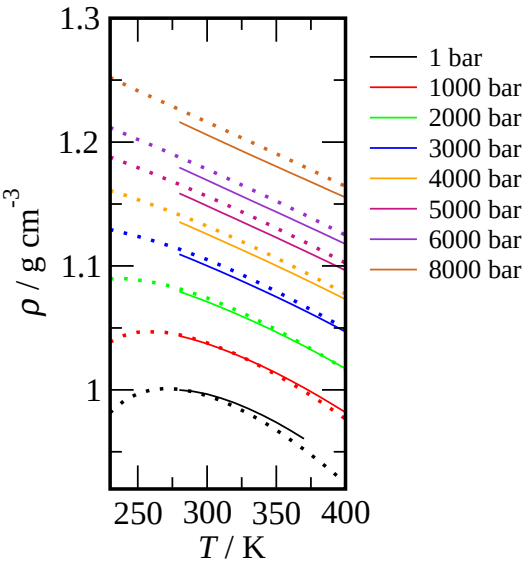

Abbildung 4.1.: Dichte des reinen Wassers.
Linien: Exp. Werte von Wagner et al. [5].
Punkte: Simulierte Werte dieser Arbeit.

der Betrachtung dieser Eigenschaft stellt sich die Frage, wieso Wasser überhaupt ein Dichtemaximum ausbildet.

Man kann heutzutage davon ausgehen, daß diese ungewöhnliche Eigenschaft des Wassers ebenso wie die anderen bekannten Anomalien hauptsächlich mit der Existenz von mindestens zwei wesentlichen lokalen Strukurelementen verknüpft sind [13,16]. Bei tiefen Temperaturen und niedrigen bis moderaten Drücken bildet flüssiges Wasser eine ähnliche Struktur wie im hexagonalen Eis E_h aus. Abb. 4.2 (links) zeigt diese Struktur, die einer niedrigdichten Flüssigkeit ähnelt und deshalb mit LDL (**l**ow **d**ensity **l**iquid) bezeichnet wird. In dieser Struktur hat jedes Wassermolekül im Mittel vier nächste Nachbarn, die es tetraedrisch umgeben.

Molekulardynamische Simulationen konnten jedoch zeigen, daß sich bei Druckerhöhung die Struktur ändert und vermehrt fünffach koordinierte Wassermoleküle auftreten. Diese Zunahme der nächsten Nachbarn bei Druckerhöhung konnten inzwischen auch experimentell gezeigt werden [85]. Dieses Strukturelement, das in Abb. 4.2 (rechts) zu sehen ist, hat eine größere Dichte als LDL und wird deshalb als HDL (**h**igh **d**ensity **l**iquid) bezeichnet. Beim fünffach koordinierten Wassermolekül ist eine starke Wasserstoffbrücke durch zwei schwache Wasserstoffbrücken ersetzt. Man spricht hierbei auch von einer „gegabelten Wasserstoffbrücke". Diese Defekte ermöglichen ei-

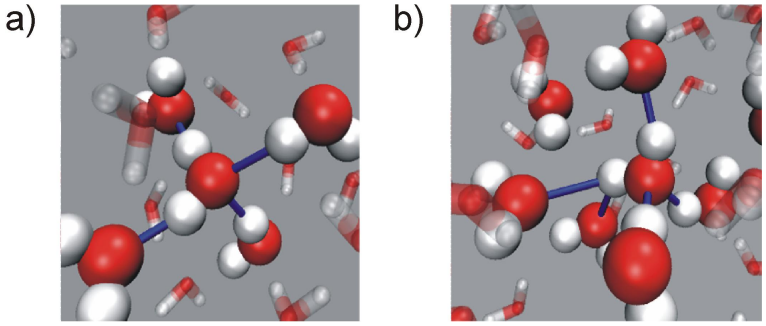

Abbildung 4.2.: Typische Konfiguration für transiente lokale Umgebungen von Wassermolekülen in flüssigen Wasser. a) "Niedrigdichte" LDL-Konfiguration mit vier nächsten Nachbarn, die eine geordnete Tetraederstruktur ausbilden. b) "Hochdichte" HDL-Konfiguration mit mehr als vier nächsten Nachbarn und einer gestörten Tetraederumgebung. Diese Konfiguration zeigt auch die Existenz von gegabelten Wasserstoffbrücken, die eine leichte Reorientierung des Wassermoleküls ermöglichen. H weiß, O rot; blaue Linien: Wasserstoffbrücken.

ne einfachere Reorientierung und katalysieren somit eine Umstrukturierung des Netzwerks.

Das Dichtemaximum ergibt sich also aus zwei einander entgegen gerichteten Effekten: Einerseits die „normale" thermische Expansivität einer Flüssigkeit, die sich aufgrund der Molekularbewegung ergibt, andererseits findet bei Temperaturerniedrigung eine Umformung von HDL- zu den weniger dichten LDL-Strukturelementen statt.

Die Erhöhung des Drucks, dargestellt in Abb. 4.1, zeigt erwartungsgemäß eine Erhöhung der Dichte. Die Verschiebung des Dichtemaximums hin zu tieferen Temperaturen läßt sich dadurch erklären, daß eine Druckerhöhung zu Zerstörung der Tetraederstrukturen (LDL) zugunsten von HDL-Strukturen beiträgt. Geht man davon aus, daß ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen HDL- und LDL-Strukturen am Dichtemaximum vorliegt, so sind tiefere Temperaturen vonnöten, damit dieses Gleichgewicht auch bei Erhöhung des Drucks gewahrt bleibt. Die Anzahl der Wassermoleküle, die sich in der HDL- bzw. in der LDL-Struktur befinden, läßt sich sehr gut mit dem Tetraedizitätsmaß von Medvedev und Naberukhin [67] bestimmen.

Tetraedizitätsmaß

Die Einteilung der Wassermoleküle in die beschriebenen HDL- und LDL-Strukturen erscheint schwierig, da Wasser kein statisches, sondern ein zufällig fluktuierendes Netz-

werk besitzt, in dem beide Strukturen koexistieren. Die mittlere Lebensdauer einer Wasserstoffbrücke liegt im Bereich von Picosekunden [86], was bedeutet, daß ein Wassermolekül schnell von einem in den anderen Zustand wechseln kann. Zur besseren Beschreibung der Struktur wird eine Größe benötigt, die die Wahrscheinlichkeitsverteilung der beiden Zustände angibt. Diese Größe ist mit dem Tetraedizitätsmaß von Medvedev und Naberukhin gegeben [67] (vgl. Abschnitt 2.3.3). . Abb. 4.3 zeigt das Tetraedizitätsmaß von reinem Wasser bei 1 bar und verschiedenen Temperaturen, Abb. 4.4 dessen Druckabhängigkeit bei 230 und 300 K.

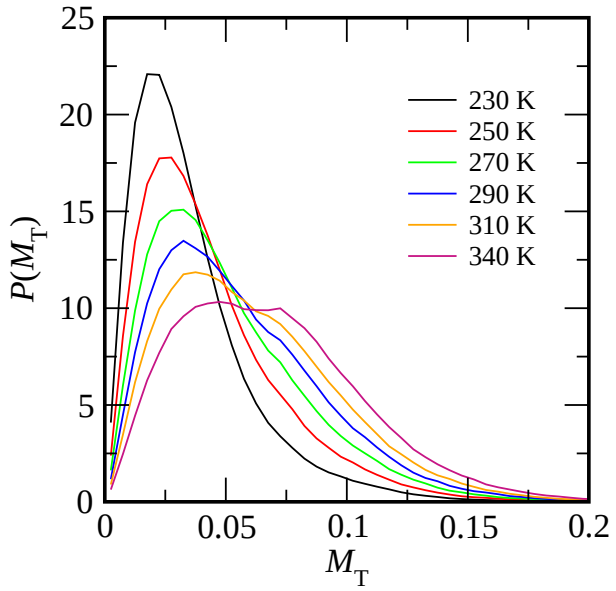

Abbildung 4.3.: Tetraedizitätsmaß von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abb. 4.3 ist zu sehen, daß bei tiefen Temperaturen im unterkühlten Flüssigkeitsbereich die hochgeordnete LDL-Struktur, die man M_T-Werten von $\leq 0{,}05$ zuordnen kann, überwiegt. Dieser Wert kann deshalb zum Vergleich herangezogen werden, da sich dort ein pseudoisosbestischer Punkt der verschiedenen Isothermen ausbildet. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Abnahme dieser Werte in diesem Größenbereich und einem Anwachsen der M_T-Werte von $\geq 0{,}05$, die man der HDL-Struktur zuordnen kann, was zu einer bimodalen Verteilung führt, die auf die Koexistenz beider Strukturen hinweist.

Abb. 4.4 zeigt den Einfluß des Drucks auf die Wasserstruktur bei 230 K (links) und 300 K (rechts). Es zeigt sich in beiden Fällen, daß eine Zunahme des Drucks zu einer Abnahme der M_T-Werte von $\leq 0{,}05$ und zu einem Anwachsen der Werte von $\geq 0{,}05$ führt. Dies demonstriert, daß ein höherer Druck die tetraedrischen Strukturen zugun-

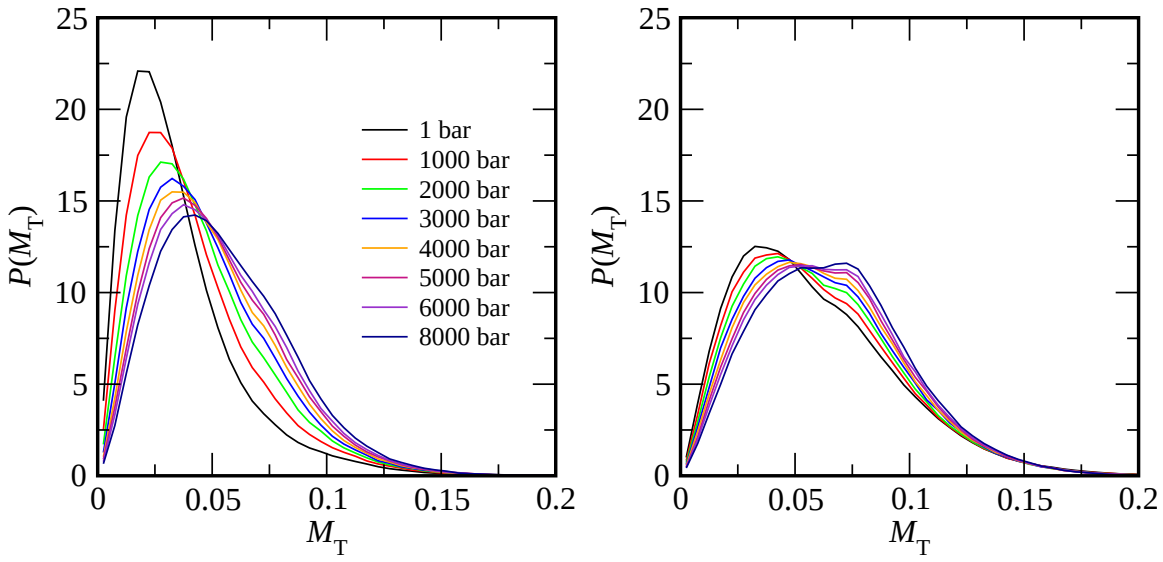

Abbildung 4.4.: Tetraedizitätsmaß von Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts) in Abhängigkeit des Drucks.

sten der Ausbildung von HDL-Elementen zerstört. Dieser Effekt ist im unterkühlten Wasser deutlich stärker als bei Raumtemperatur, da dort mehr Tetraederstrukturen vorliegen, die unter der Wirkung des Drucks zerstört werden können. Bei Raumtemperatur ist eine bimodale Verteilung der Tetraedizitätswerte um den pseudoisosbestischen Punkt gut zu erkennen. Insgesamt muß aber festgehalten werden, daß der Druckeffekt auf die Wasserstruktur deutlich schwächer ausgeprägt ist als der Temperatureffekt.

Wasser-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen

Eine in der MD häufig zur Strukturaufklärung verwendete Größe sind Paarkorrelationsfunktionen. In dieser Arbeit wurden die $g_{OO}(r)$-, $g_{OH}(r)$ und $g_{HH}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen berechnet. Es ist bekannt, daß sich bei Änderung der Wasserstruktur die $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen am empfindlichsten sind [87]. Aus diesem Grund werden sie hier auch eingehender besprochen, während die Ergebnisse für die $g_{OH}(r)$, und $g_{HH}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen im Anhang D vorgestellt werden. Die berechneten $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen für reines Wasser bei 1 bar sind in Abb. 4.5 dargestellt. Sie zeigen gute Übereinstimmungen mit experimentellen Werten von Soper et al. [88]. Wie zu erwarten war, nimmt die Strukturierung bei höherer Temperatur ab. So schrumpfen die Maxima, während die Minima ansteigen. Weiterhin sind im unterkühlten Bereich auch noch ein drittes bzw. viertes Minimum erkennbar, während

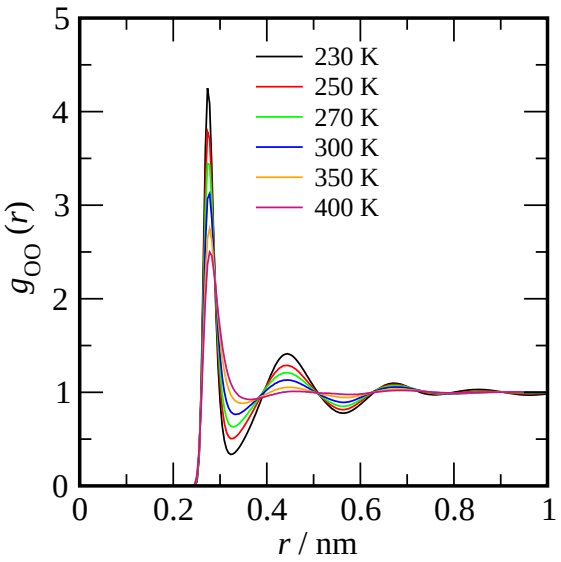

Abbildung 4.5.: Temperaturabhängigkeit der $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen des reinen Wassers

das überhitzte Wasser bei 400 K praktisch kein zweites Maximum mehr ausbildet.

Um die Druckabhängigkeit auf die Wasserstruktur zu überprüfen, wurden die $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen für 230 und 300 K für reines Wasser in Abb. 4.6 bestimmt. Es zeigt sich, daß diese ebenfalls die zuvor besprochenen Änderungen in der Wasserstruktur widerspiegeln. Bei Erhöhung des Drucks fällt das erste Maximum, während das zweite Maximum sinkt und nach innen wandert. Dieser zusätzliche Hinweis auf die Entstehung der HDL-Form stimmt mit den Ergebnissen der Streuexperimente von Soper und Ricci in reinem Wasser überein [88]. Sie betrachteten dies als ein gestörtes, aber noch nicht zwingend gebrochenes Wasserstoffbrückennetzwerk und vermuteten einen eventuellen Kollaps der zweiten Hydratschale in die erste bei sehr hohen Drücken. Selbstverständlich ist dieser Effekt in der geordneteren Struktur bei 230 K stärker ausgebildet als bei 300 K.

4.1.2. Dynamische Eigenschaften

Für die Qualität des Wasserkraftfelds ist es wichtig, die dynamischen Eigenschaften des Wassers in hinreichender Güte wiederzugeben. In dieser Arbeit wurden sowohl der translatorische Selbstdiffusionskoeffizient als auch die rotatorische Diffusion, die Umorientierungszeiten des $\overrightarrow{OH}$-Vektors, berechnet.

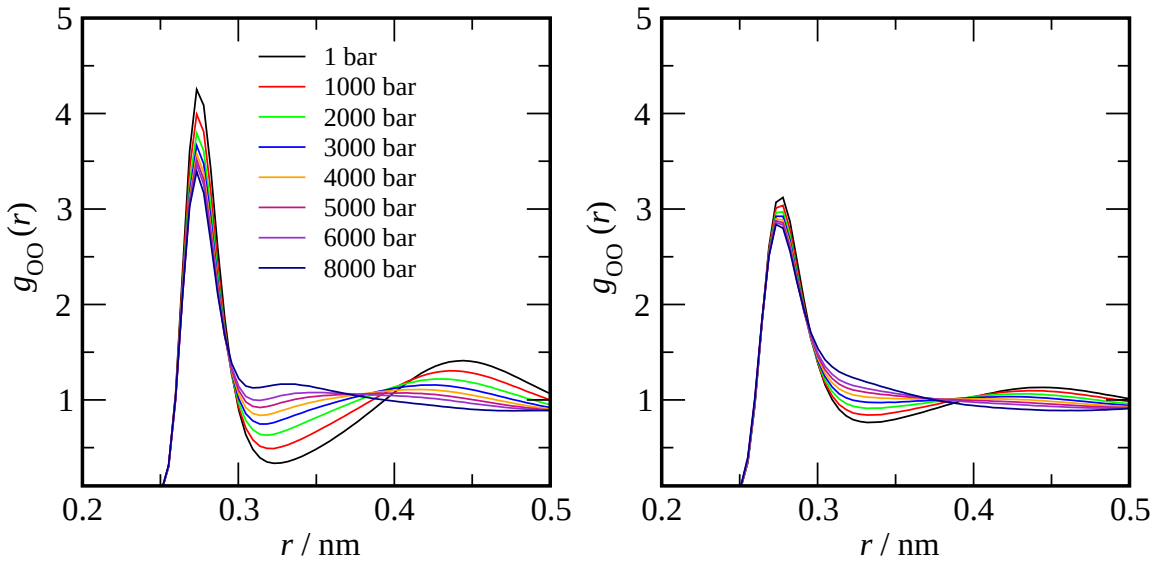

Abbildung 4.6.: $g_{OO}(r)$ -Paarkorrelationsfunktionen des reinen Wassers bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

Selbstdiffusionskoeffizienten

Die translatorische Beweglichkeit des Wassers wird durch den Selbstdiffusionskoeffizienten D (vgl. Abschnitt 2.3.2) beschrieben. Abb. 4.7 zeigt die berechneten D-Werte des reinen Wassers in einem weiten Temperatur- und Druckbereich im Vergleich zu den experimentellen Daten von Prielmeier et al. [89]. Experimentelle und simulierte Werte zeigen eine gute Übereinstimmung. Bei hohen Temperaturen zeigt Wasser das Diffusionsverhalten einer „normalen" Flüssigkeit: Der Selbstdiffusionskoeffizient nimmt ab. Unterhalb von etwa 300 K hingegen ist ein anomales Diffusionsverhalten erkennbar: D erhöht sich zuerst bei mäßiger Druckerhöhung, durchläuft dann ein Maximum, bevor er bei zunehmender Druckerhöhung wieder abnimmt. Hierbei sind die Werte für das Maximum gegenüber den Experimenten zu etwas höheren Drücken verschoben (um etwa 1 kbar bei 230 K).
Dieses Verhalten läßt sich ebenso wie die Dichteanomalie mit den zuvor besprochenen Strukturelementen erklären: Bei tiefen Temperaturen und niedrigen Drücken befindet sich die überwiegende Anzahl der Wassermoleküle in der LDL-Form. In diesem Zustand sind sie in vier starke Wasserstoffbrücken eingebunden, was ihre Beweglichkeit reduziert. Eine Druckerhöhung führt, wie schon beschrieben wurde, zu einen Übergang eines Teils der Moleküle in die HDL-Form, in der die Wassermoleküle nicht so stark eingebunden sind. In diesem Fall „katalysiert" der fünfte Nachbar die Dynamik, und

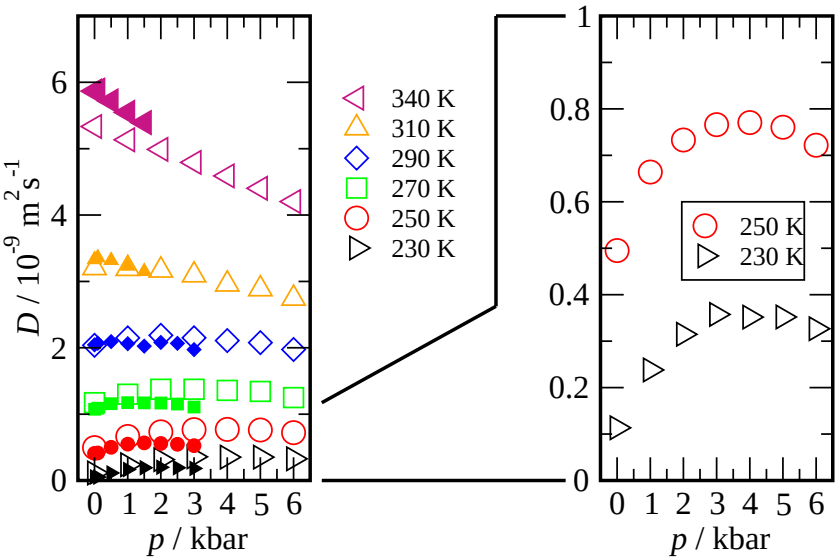

Abbildung 4.7.: Selbstdiffusionskoeffizienten für TIP4P-Ew-Wassermoleküle (ungefüllte Symbole) im Vergleich zu experimentellen Werten von Prielmeier et al. (gefüllte Symbole) [89].

der Selbstdiffusionskoeffizient steigt an.

Es zeigt sich also, daß die Wasserstruktur für die erhöhte Dynamik im unterkühlten Bereich verantwortlich ist. Deren Defekte führen zu einer leichteren Reorientierung der Wassermoleküle und fördern so deren Dynamik.
Bei höheren Temperaturen, bei denen sich schon ein größerer Teil der Moleküle in der HDL-Form befindet, überwiegt die „normale" Behinderung der Beweglichkeit der Moleküle bei höherem Druck. Aus diesem Grund geht dort eine Erhöhung des Drucks mit einer gleichzeitigen Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten einher.

Umorientierungszeiten

Abb. 4.8 (links) zeigt die Umorientierungszeiten des TIP4P-Ew-Wassers im Vergleich zu den experimentellen Werten von Ludwig et al. [90] sowie zu den von Lang et al. angegebenen Fitfunktionen [91]. Es zeigt sich eine fast quantitative Übereinstimmung mit den Werten von Ludwig et al., insbesondere bei hohen Temperaturen. Bei tieferen Temperaturen liegen die simulierten Werte etwas unterhalb der Meßwerte. Insgesamt zeigt die Abnahme der τ_2-Werte bei Zunahme der Temperatur erwartungsgemäß eine Zunahme der rotatorischen Diffusion. Die Differenzen der einzelnen Werte für die Umorientierung wird bei höheren Temperaturen immer geringer. Interessanterweise zeigen

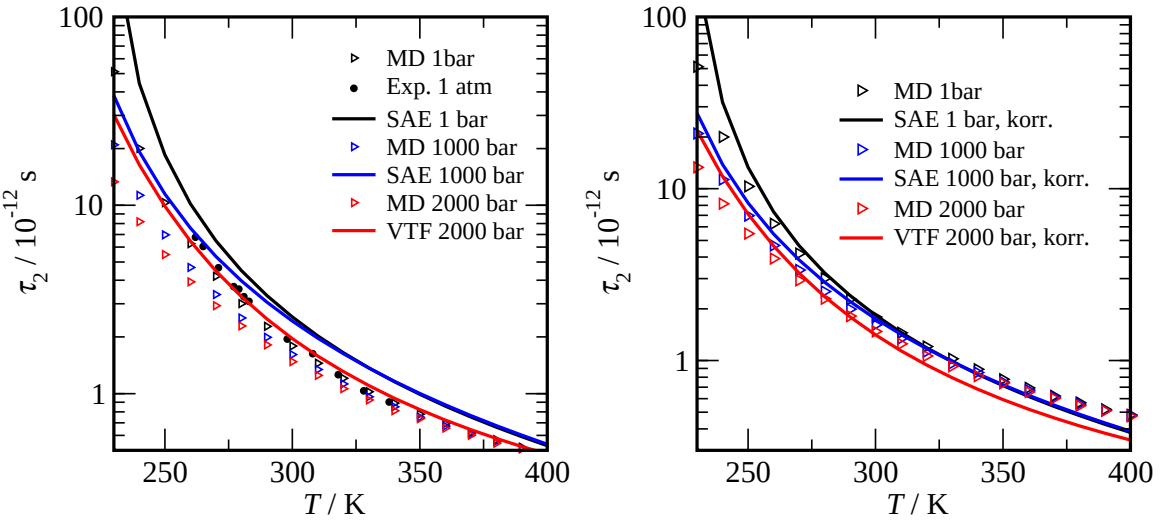

Abbildung 4.8.: Links: Umorientierungszeiten des TIP4P-Ew-Wassers bei verschiedenen Drücken (Dreiecke) im Vergleich zu experimentellen Werten von Ludwig et al. [90] (schwarze Punkte) und den Werten aus angegebenen Fitfunktionen von Lang et al. [91].
Rechts: Umorientierungszeiten des TIP4P-Ew-Wassers bei verschiedenen Drücken (Dreiecke) im Vergleich zu den Werten der korrigierten Fitfunktionen von Lang et al. [91].

die zu den von Lang et al. angegebenen Fitfunktionen (Speedy-Angell-Gleichung [92] bei Druckwerten 1 und 1000 bar und Vogel-Tamann-Fulcher-Gleichung [93–95] bei einem Druck von 2000 bar) sowohl gegenüber den Meßwerten von Ludwig et al. als auch zu den simulierten Werten deutlich zu hohe Werte an. Dies stellten auch schon Paschek et al. fest [69] und führten dies auf zwar gut gemessene T_1-Zeiten, aber bei der Umrechnung in τ_2-Werte falsch angenommene Quadrupolkopplungskonstanten χ zurück. Da diese quadratisch proportional zu den gemessenen Relaxationszeiten sind, wirkt sich dies in den τ_2-Werten sehr stark aus.

$$\frac{1}{T_1} \approx \chi^2 \tau_2 \tag{4.1}$$

Es ist davon auszugehen, daß Lang et al. Werte für die Quadropolkopplungskonstanten von Eis verwendet haben, die zwischen 213 und 216 kHz liegen, da sie auch in [96] einen Wert von 214 kHz angeben. Ludwig et al. geben für flüssiges Wasser von 262-338 K χ-Werte zwischen 253-259 kHz an [90]. Paschek et al. errechneten daraus einen Korrekturfaktor von 0,72 ($214^2/253^2 \approx 0,72$), mit dem sie die Werte von Lang et al. skalierten. Dieser Skalierungsfaktor wird auch in dieser Arbeit verwendet, wobei er als

druckunabhängig betrachtet wird.

Abb. 4.8 zeigt die verschiedenen Umorientierungszeiten im Vergleich zu den korrigierten experimentellen Daten von Lang et al.. Es zeigen sich für das TIP4P-Ew-Wasser weitaus bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten als für das ST2-Modell [69], das wegen seiner Überstrukturierung zu große Umorientierungszeiten bei tiefen Temperaturen und zu kleine Werte bei höheren Temperaturen aufweist. Hier ist es umgekehrt: Die simulierten Werte liegen im unterkühlten Bereich leicht tiefer und bei hohen Temperaturen leicht oberhalb der experimentellen Ergebnisse. Insgesamt ergibt sich eine bessere Übereinstimmung mit den gefitteten Werten der Speedy-Angel-Gleichung als mit denen der Vogel-Tamann-Fulcher-Gleichung. Abb. 4.9 zeigt den kompletten Verlauf der Umorientierungszeiten über den gesamten simulierten Druckbereich.

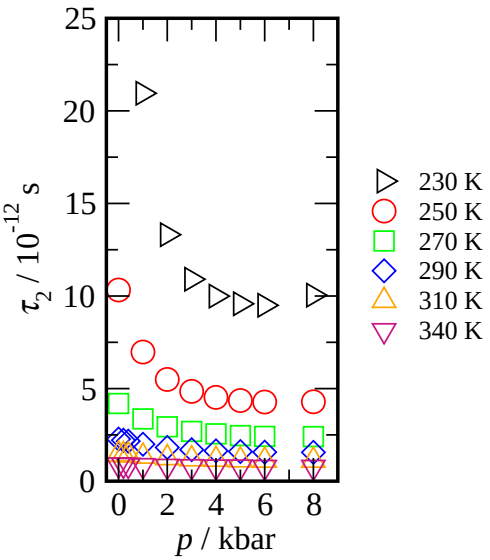

Abbildung 4.9.: Druckabhängigkeit der Umorientierungszeiten des reinen Wassers.

Offensichtlich spiegelt sich das anomale Diffusionsverhalten nicht nur in der Translation, sondern auch in der Rotation der Wassermoleküle wider. Im unterkühlten Bereich geht die Druckerhöhung mit einer Erhöhung der translatorischen Diffusion einher. Bei weiterer Druckerhöhung gibt es ein Minimum in den Umorientierungszeiten, das in etwa den Druckwerten der translatorischen Diffusion entspricht, bevor die τ_2-Werte wieder ansteigen. Schlußfolgern läßt sich auch hier, daß die druckbedingte Umwandlung von LDL- in HDL-Strukturen für die erhöhte Dynamik verantwortlich ist. Bei hohen Temperaturen nimmt die Umorientierungszeit bei den höheren betrach-

ten Drücken nicht zu, sondern leicht ab, die rotatorische Diffusion wird also auch bei höheren Drücken – wenn auch schwach – beschleunigt.

Gesamtdynamik

In Abschnitt 4.1.2 konnte gezeigt werden, daß sich die translatorische und rotatorische Diffusion unterschiedlich bei einer Druckerhöhung ändert: Im unterkühlten Bereich nehmen die dynamischen Eigenschaften zu Beginn zu, bei höheren Temperaturen nimmt die Translation ab und die Rotation zu. In diesem Abschnitt soll die Gesamtdynamik untersucht werden. Weiterhin wird überprüft, ob Translation und Rotation auch in gleicher Stärke durch den Druck beeinflußt werden. Dazu wird das Produkt aus dem Selbstdiffusionskoeffizient D und der Umorientierungszeit τ_2 betrachtet. Abb. 4.10 zeigt diesen Wert für verschiedenene TIP4P-Ew-Lösungen in einem großen Temperaturbereich .

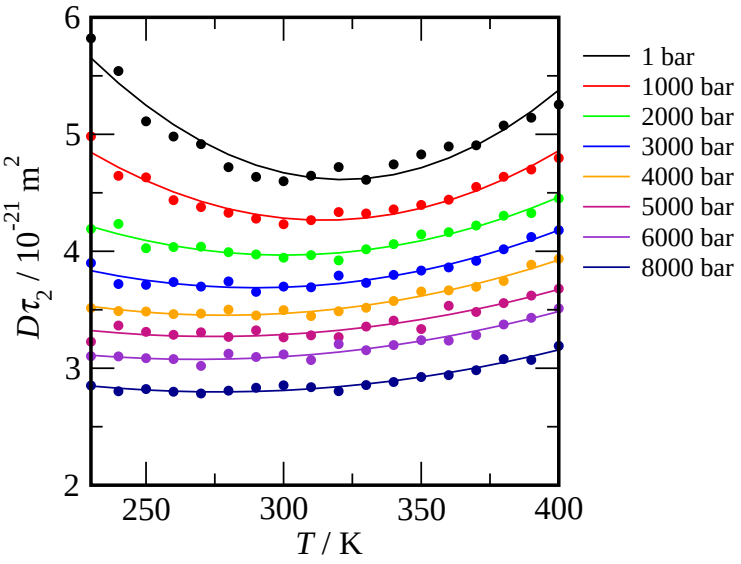

Abbildung 4.10.: Produkt zwischen Selbstdiffusionskoeffizienten und Umorientierungszeiten des TIP4P-Ew-Wassers bei verschiedenen Drücken. Punkte: Einzelwerte bei den jeweiligen Temperaturen. Linien: Fit durch Polynom zweiten Grades.

Es ergeben sich nach oben offene Parabeln, d.h. im stark unterkühlten Bereich steigt die Umorientierungszeit stärker an als die Selbstdiffusion geringer wird, während bei hohen Temperaturen der Anstieg von D größer wird als die Abnahme der τ_2-Werte. Eine Druckerhöhung verschiebt die komplette Parabel zu tieferen Werten. Dies bedeutet,

daß eine Druckerhöhung im unterkühlten Bereich die Translation der Wassermoleküle stärker beschleunigt als deren Rotation. Weiterhin wird die Parabel auch breiter. Zur Interpretation dieser Daten ist ein Blick auf die Aktivierungsenergien der verschiedenen Diffusionen hilfreich. Die translatorische Diffusion zeigt bei mittleren Temperaturen (290–310 K) und p =1 bar eine Aktivierungsenergie E_{Diff} von 16,93 kJ mol^{-1} (exp. 19,16 kJ mol^{-1} zwischen 283 und 323 K [97]), die Reorientierung eine Aktivierungsenergie E_{Reor} von 16,91 kJ mol^{-1} (exp. 18,83 kJ mol^{-1} zwischen 298 und 318 K [90]). Für 8000 bar ergeben sich Werte von E_{Diff} =12,58 kJ mol^{-1} und E_{Reor} =12,46 kJ mol^{-1}. Im unterkühlten Bereich von 230–250 K ergeben sich bei einem Druck von 1 bar Werte von $E_{\mathrm{Diff}} = 35{,}27$ kJ mol^{-1} und $E_{\mathrm{Reor}} = 39{,}21$ kJ mol^{-1}, während die Aktivierungsenergien bei 8000 bar E_{Diff} =20,09 kJ mol^{-1} und $E_{\mathrm{Reor}} = 20{,}48$ kJ mol^{-1} betragen. Diese Zahlen lassen sich folgendermaßen verstehen:

1. Bei Raumtemperatur sind die Aktivierungsenergien für die translatorische und rotatorische Diffusion annähernd gleich; beide Bewegungsformen sind miteinander gekoppelt.
2. Im unterkühlten Bereich ist die Aktivierungsenergie für die Rotation deutlich höher als für die Translation; es ergibt sich eine Zunahme im Produkt $D \cdot \tau_2$.
3. Druck reduziert beide Aktivierungsenergien und führt auch bei niedrigen Temperaturen zu einer Nivellierung von E_{Diff} und E_{Reor} .

4.1.3. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften

Unpolare kleine Solute sind hydrophob und zeigen eine geringe Löslichkeit in Wasser. Interessanterweise steigt diese bei tieferer Temperatur an [4]. Dieses anomale Verhalten wird auch als hydrophobe Hydratation bezeichnet. Die mit dem Lösen verbundene freie Solvatationsenergie nimmt große positive Werte ein und zeichnet sich insbesondere durch eine dominierende negative Hydratationsenthalpie aus. Diese läßt sich auf die spezifischen Besonderheiten der hydrophoben Hydratschale zurückführen [98–101]. Wegen der Hydrophobie des Teilchens ist eine direkte Wechselwirkung mit den Wassermolekülen ungünstig. Stattdessen versucht das Wasser, sein tetraedrisches Wasserstoffbrückennetzwerk um das unpolare Teilchen zu stärken. Graphik 4.11 veranschaulicht dieses Bild.

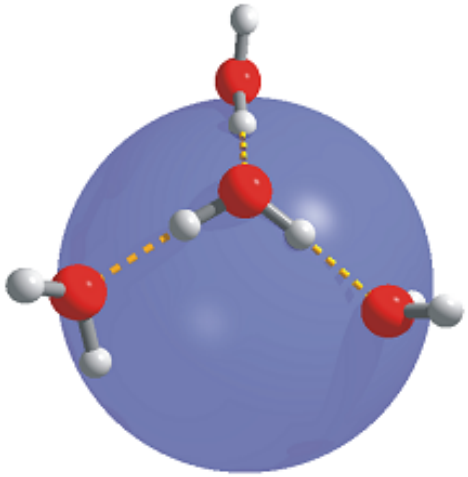

Abbildung 4.11.: Hydratschale um ein hydrophobes Teilchen (entnommen aus [102]).

Das Löslichkeitsverhalten des in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Methans in Wasser und wäßrigen Salzlösungen ist vom fundamentalen Interesse. Ungefähr 6,4 Trillionen Tonnen Methan liegen in Form von Clathrathydraten am Ozeanboden vor [103]. Selbst die vorsichtigsten Schätzungen gehen davon aus, daß die Menge an nutzbarer Energie, die in Hydraten, von denen über 99,9 % Methanhydrate sind [104], vorliegt, der doppelten Menge aller anderen fossilen Brennstoffe zusammengenommen entspricht [105]. Die mögliche Verwendung der Hydrate könnte den steigenden Energiebedarf der Menschheit decken; gleichzeitig steckt darin auch ein riesiges Wirtschaftspotential.
Die Menge der im Ozean gelösten Hydrate könnte sich aber auch negativ auf das Klima auswirken. Kennett et al. legten Belege vor, daß die Klimaerwärmung im späten Quartär vor ca. 15000 Jahren durch Methanhydrate verursacht wurde [106]. Dies wird allgemein als „Hypothese des Clathratgewehrs" (clathrate gun hypothesis) bezeichnet. Da die Gashydrate nur in einem kleinen Temperatur- und Druckbereich stabil sind, befürchten manche Wissenschaftler, daß diese aus den Meeren in die Atmosphäre austreten könnten. Da Methan ein deutlich stärkeres Klimagas als Kohlendioxid ist, würde dies den Treibhauseffekt deutlich verstärken.
Ein weiteres Interesse an Gashydraten resultiert daraus, daß diese in arktischen Regionen Gasleitungen verschließen. Die Öl- und Gasindustrien suchen deswegen nach Möglichkeiten, diese Hydratbildung zu verhindern [107].

Egal, ob die Clathrathydrate Fluch oder Segen für die Menschheit werden, es ist von fundamentalem Interesse, das Löslichkeitsverhalten von Gasen wie Methan im Wasser zu verstehen.
In dieser Arbeit werden vor allem die Ergebnisse der Löslichkeit von Methan in Wasser und wäßrigen Salzlösungen vorgestellt, da es wahrscheinlich das einfachste kleine unpolare Solut ist und umfangreich untersucht wurde [78, 108–112]. Weiterhin paßt es von der Größe sehr gut in die Tetraederlücken, die sich bilden, wenn Wasser überwiegend die LDL-Form annimmt. Aus diesem Grund lassen sich die Ergebnisse gut mit den in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Strukturänderungen in Relation setzen.

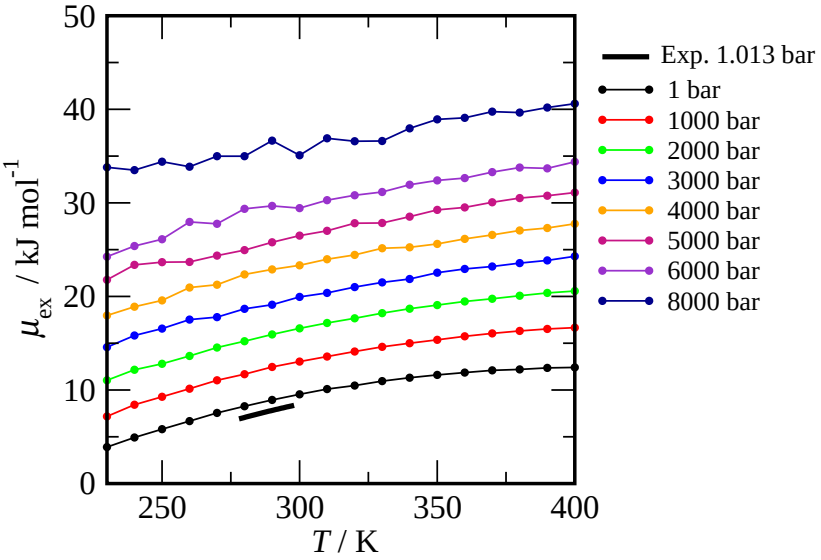

Abbildung 4.12.: Exzeßchemisches Potential von Methan in Wasser im Vergleich zu experimentellen Daten von Ben-Naim et al. [101].

Abb. 4.12 zeigt das exzeßchemische Potential von Methan in Wasser im Vergleich zu experimentellen Daten von Ben-Naim et al. [101]. Der erhaltene Wert von 9,54 kJ mol^{-1} für das exzeßchemische Potential von Methan in reinem Wasser bei 300 K entspricht dem Wert von Krouskop [113] und liegt auch verhältnismäßig nah bei den simulierten Werten von 9,79 kJ mol^{-1} von Shimizu und Chan [114] sowie von 9,78 kJ mol^{-1} von Paschek [57, 115] für 298 und 300 K. Der Wert liegt jedoch etwas höher als der experimentelle Wert von 8,4 kJ mol^{-1} [101] (siehe Abb. 4.12). Es konnte jedoch gezeigt werden, daß diese Differenz durch explizite Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des gelösten Teilchens geringer wird [116]. In dieser Arbeit wurden dennoch die Originalparameter von Hirschfelder benutzt [65] unter der Berücksichtigung, daß die hydrophobe Hydratation eines Lennard-Jones-Teilchens sich sehr ähnlich in einem qualitativen bis

semiquantitativen Bereich verhält [57]. Auch hier wird der Temperaturverlauf relativ gut wiedergegeben. Eine genauere Untersuchung zum Einfluß von Polarisierbarkeiten auf die hydrophobe Hydratation in reinem Wasser haben wir in [117] vorgenommen.
Je höher die Temperatur ist, umso stärker steigt μ_{ex} an. Dies hängt wiederum mit der Wasserstruktur zusammen. Wie einleitend erläutert, ist die Löslichkeit von apolaren Teilchen in Wasser umso größer, je tetraedrischer die Wassermoleküle angeordnet sind. Dies liegt daran, daß sich somit genügend große Kavitäten ausbilden können, in denen die Methanmoleküle Platz finden. Mit der gleichen Begründung läßt sich auch das Druckverhalten deuten. Die Erhöhung des Drucks führt ebenfalls wie die Erhöhung der Temperatur zu einer Abnahme der Tetraeder- zugunsten der HDL-Strukturen, was zu einer Abnahme der Löslichkeit und einer Zunahme des exzeßchemischen Potentials führt.

4.1.4. Dynamische Heterogenitäten

Im Abschnitt 2.3.2 haben wir den Zusammenhang zwischen den anomalen Diffusionsverhalten von Wasser unter Druck und den unterschiedlichen Strukturelementen (HDL, LDL) diskutiert. Da dies ein Zeichen für statische Heterogenitäten ist, soll hier untersucht werden, inwieweit diese mit den dynamischen Heterogenitäten verknüpft sind. Über statische Heterogenitäten werden von vielen MD-Arbeitsgruppen berichtet. Die mikroskopische Natur lokaler Dichtefluktuationen in Wasser wurden zuerst von Geiger und Stanley vorgestellt [118]. Errington und Debenedetti sahen einen isosbestischen Punkt im Histogram des Rotationsordnungsparameters, was auf zwei wohldefinierte lokale Volumina hinweist [68]. Stanley et al. legten einen Statusbericht über dynamische und statische Heterogenitäten in Wasser vor [119].
Im folgenden sollen nun die statischen Hetrogenitäten, die über das Tetraedizitätsmaß beschrieben werden, mit dynamischen Heterogenitäten $\alpha_2(t)$ verknüpft werden. Das charakteristische Aussehen der $\alpha_2(t)$-Werte für reines Wasser ist in Abb. 4.13 bei vier verschiedenen Temperaturen abgebildet.

Bei sehr kurzen Zeiten hängt $\alpha_2(t)$ nicht von Zeit und Temperatur ab, sondern die Wassermoleküle bewegen sich ballistisch aufgrund der Librationsbewegung. Dies erkennt man an der ersten Schulter der Kurve bei ungefähr 0,1 ps. Bei mittleren Zeiten zeigt $\alpha_2(t)$ ein Maximum, das bei Temperaturerhöhung weniger stark ausgeprägt und zu kürzeren Zeiten verschoben ist. Dieser Effekt ist insbesondere im unterkühlten Bereich stark ausgeprägt. In diesem Bereich verlassen die Wassermoleküle ihre „Käfige"

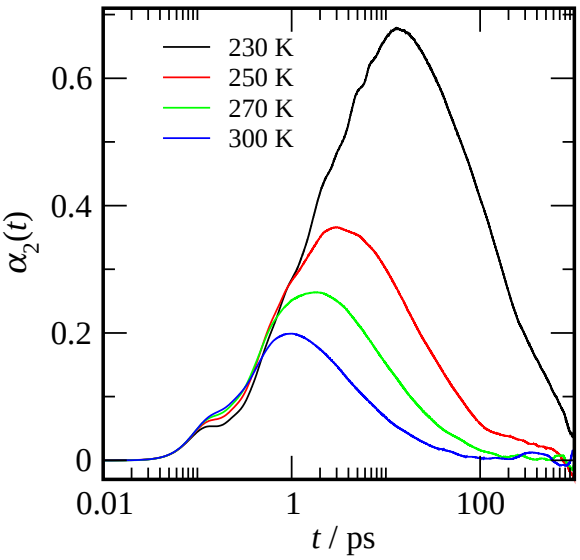

Abbildung 4.13.: Temperaturabhängigkeit der $\alpha_2(t)$-Werte des reinen Wassers.

und gehen in den normalen diffusionskontrollierten Bereich über. Im weiteren Verlauf fallen die Werte für $\alpha_2(t)$ bis auf Null ab. Eventuelle Abweichungen davon, die in den Graphiken zu sehen sind, liegen dort an zu geringer statistischer Mittelung. Es konnte sowohl für atomare [120], unterkühlte molekulare [83, 121] als auch für ionische Flüssigkeiten [80] gezeigt werden, daß diese nichtGAUSSförmigen Abweichungen sich zu einer Verteilung verschiedener Relaxationsprozesse mit unterschiedlichen Relaxationsraten zuordnen lassen. Die heterogene Dynamik wird durch unterschiedliche Regionen von schnellen bzw. langsamen Molekülen bestimmt. Aus diesem Grund gibt es auch interessante Arbeiten, die eine Trennung der langsamsten und schnellsten Moleküle vornehmen, wie z.B. von Mazza et al. [121], um die Zusammenbrüche der STOKES-EINSTEIN- und der STOKES-EINSTEIN-DEBYE-Beziehung im unterkühlten Wasser zu zeigen. Diese Untersuchungen finden in dieser Arbeit jedoch keine Berücksichtigung.

Abb. 4.14 zeigt die unterschiedlichen Druckeinflüsse auf die dynamischen Heterogenitäten bei 230 und 300 K. Bei Raumtemperatur zeigt sich ein geringer Abfall der $\alpha_2(t)$-Werte. Dies steht in Übereinstimmung mit der weniger starken Abnahme der tetraedrischen HDL-Elemente zugunsten der LDL-Elemente mit mehr als vier Nachbarn (siehe Abb. 4.4). Die Maxima sind nur schwach ausgeprägt und konstant bei $t \approx 1$ ps angesiedelt. Über einen längeren Zeitraum betrachtet, fällt $\alpha_2(t)$ auf Null nach ca. 50 ps ab. Sowohl der Abfall als auch der Wert des Maximums sind nur leicht vom Druck abhängig. Ein anderes Bild ergibt sich bei Betrachtung des unterkühlten Bereichs. Bei

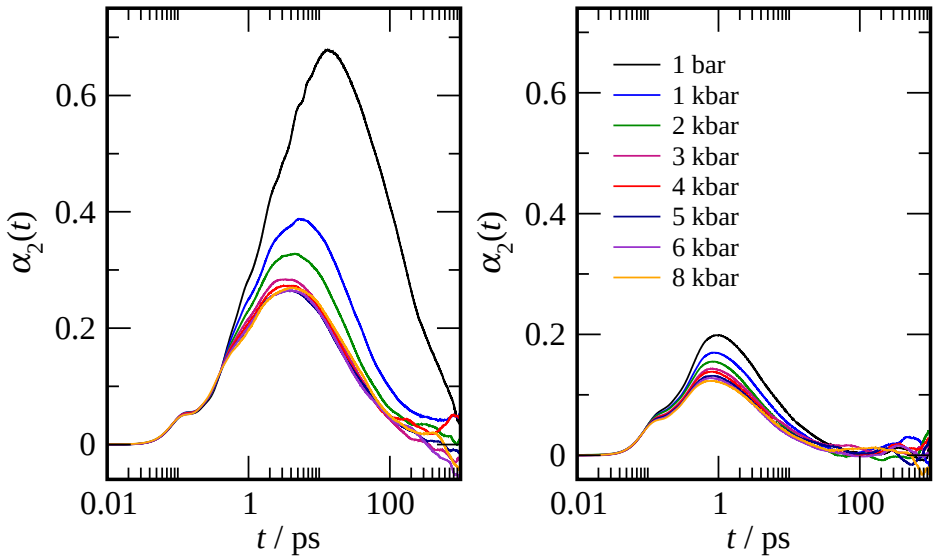

Abbildung 4.14.: $\alpha_2(t)$-Werte des reinen Wassers bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

230 K sind die dynamischen Heterogenitäten und das Maximum zu deutlich höheren Zeiten von ungefähr 20 ps (bei $p = 1$ bar) verschoben. Der Abfall auf Null auf der langen Zeitskala findet auch viel später statt; bei Normaldruck ist dieser Punkt noch nicht ganz nach 1 ns erreicht. Eine Druckerhöhung führt nun zu einer deutlichen Reduktion der dynamischen Heterogenitäten, genauso wie zu einer bemerkbaren Verschiebung des Maximums zu kleineren Zeitwerten. Diese Änderungen finden vor allem am Beginn der Druckerhöhung bis ca. 3 - 4 kbar statt; eine weitere Druckerhöhung führt nur noch zu leichten Änderungen. Interessanterweise entspricht dieser Druck genau dem Maximum des Selbstdiffusionskoeffizienten (vgl. Abb. 4.7). Ein Vergleich mit Abb. 4.4 zeigt, daß ab diesem Druck sich auch die Tetraedizitätsverteilung $P(M_T)$ nur noch geringfügig ändert. Dies läßt den Schluß zu, daß das anomale Diffusionsverhalten von Wasser sowohl auf die dynamischen als auch die statischen Heterogenitäten zurückzuführen ist. Diese Kopplung dieser beiden Heterogenitäten fällt besonders bei der Betrachtung von Abb. 4.15 auf.

Die linke Seite von Abb. 4.15 zeigt die Maxima der verschiedenen Tetraedizitätsverteilungen in Abhängigkeit des Drucks bei 230, 250, 270 und 300 K; der rechte Teil stellt die Maxima der $\alpha_2(t)$-Werte in Abhängigkeit des Drucks bei den gleichen Temperaturen vor. Es zeigt sich, daß die Maxima beider Größen das gleiche Verhalten zeigen. Größere Veränderungen ergeben sich erst bei Temperaturen kleiner 270 K und Drücken unter 4 kbar. Es läßt sich also zusammenfassend sagen, daß die dynamischen

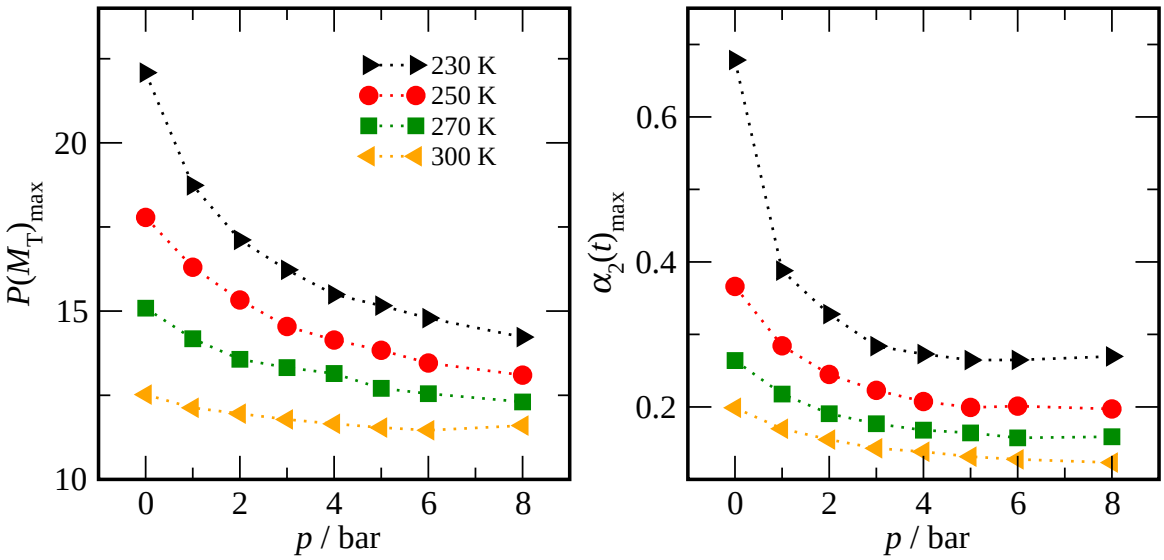

Abbildung 4.15.: Links: Maxima der Tetraedizitätsverteilung von reinem Wasser. Rechts: Maxima der dynamischen Heterogenitäten von reinem Wasser.

Heterogenitäten vor allem auf die Anzahl der tetraedrischen Strukturen im Wasser zurückzuführen sind. Eine weitgehende Zerstörung dieser Strukturen durch Temperatur und/oder Druck führt zu mehr HDL-Strukturen, und der Wert für $\alpha_2(t)$ nimmt ab.

4.1.5. Zusammenfassung

Die Anomalien des Wassers werden hauptsächlich durch die Koexistenz der HDL- und LDL-Strukturelemente hervorgerufen. Hierbei zeichnet sich die LDL-Form durch eine niedrige Dichte, langsame Dynamik und ein gute Löslichkeit von apolaren Teilchen aus, während die HDL-Form eine höhere Dichte besitzt, sich schneller bewegt und apolare Teilchen schlechter löst. Temperatur- und Druckerhöhung führen zu einer Verminderung der LDL- zugunsten von mehr HDL-Strukturelementen, wobei der Temperatureffekt stärker ausgeprägt ist. Insgesamt sind die durch Druck hervorgehenden Eigenschaftsänderungen des Wassers im unterkühlten Bereich ausgeprägter als bei höheren Temperaturen. Die Verteilung zwischen LDL und HDL läßt sich mithilfe des Tetraedizitätsmaßes bestimmen. Diese strukturelle Größe des Wassers spiegelt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Heterogenitäten wider.

4.2. Eigenschaften wäßriger Natriumchloridlösungen

Der Einfluß, den die Zugabe von NaCl auf die Struktur, Dynamik und Thermodynamik von Wasser hat, wird in den folgenden Abschnitten untersucht.

4.2.1. Strukturelle Eigenschaften

Dichte

Abb. 4.16 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dichte verschieden konzentrierter wäßriger Natriumchloridlösungen im Vergleich zu experimentellen Arbeiten von Rogers et al. [122].

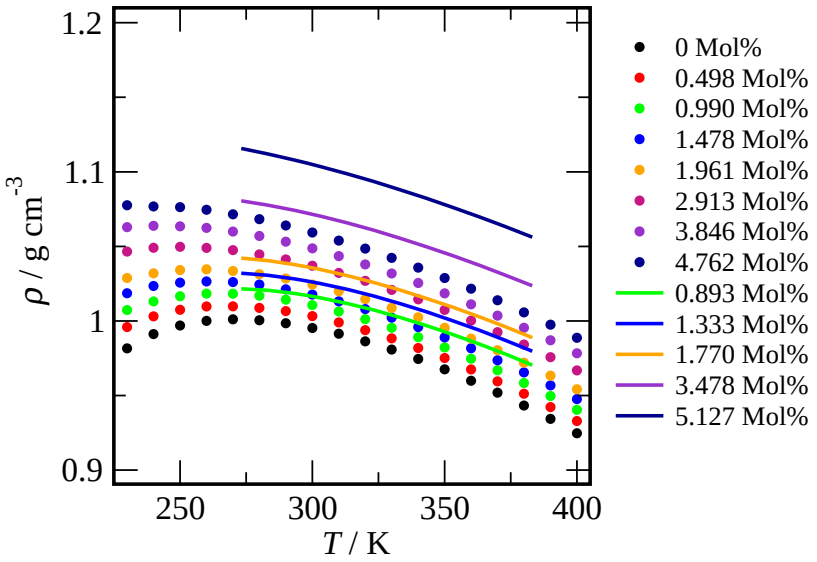

Abbildung 4.16.: Dichtewerte von wäßrigen NaCl-Lösungen.
Punkte: MD-Simulationen.
Linien: Experimentelle Werte aus [122].

Die Dichte steigt mit zunehmender Salzkonzentration, wobei die Dichteunterschiede bei tiefen Temperaturen stärker ausfallen als bei hohen. Weiterhin wird analog zum Wasserverhalten bei Erhöhung des Drucks das Dichtemaximum bei Erhöhung der Salzkonzentration zu tieferen Temperaturen verschoben. Auch wenn sich die Konzentrationen in den Simulationen und den Experimenten unterscheiden, ist eindeutig, daß insbesondere bei hoher Salzkonzentration die Simulationen die Dichtewerte unterschätzen. Ähnlich wie beim reinen Wasser bei 1 bar findet man die besten Übereinstimmungen

im Bereich um Raumtemperatur; bei höheren Temperaturen zeigen die simulierten Werte einen zu starken Abfall der Dichten an.

Um die kurz- und langreichweitigen Einflüsse, die die Ionen auf die Struktur des Wassers haben, zu untersuchen, wurde eine Unterteilung der verschiedenen Wasserregionen vorgenommen (siehe Abb. 4.17). Es wird unterschieden zwischen Wassermolekülen, die sich in den ersten und zweiten Hydratschalen der Ionen befinden und den Wassermolekülen, die sich außerhalb der Hydratschalen aufhalten. Letztere werden als „freies Wasser" bezeichnet. Das Kriterium, ab welcher Distanz ein Wassermolekül zu einer bestimmten Wasserregion gehört, legen die Minima der Wasser-Ionen-Paarkorrelationsfunktionen fest. Bei dieser Einteilung wird bei der Zugehörigkeit zur zweiten Hydratschale aus praktischen Gründen nicht unterschieden, ob es sich um die zweite Hydratschale des Kations, die zweite Hydratschale des Anions oder um eine gemeinsame zweite Hydratschale handelt.

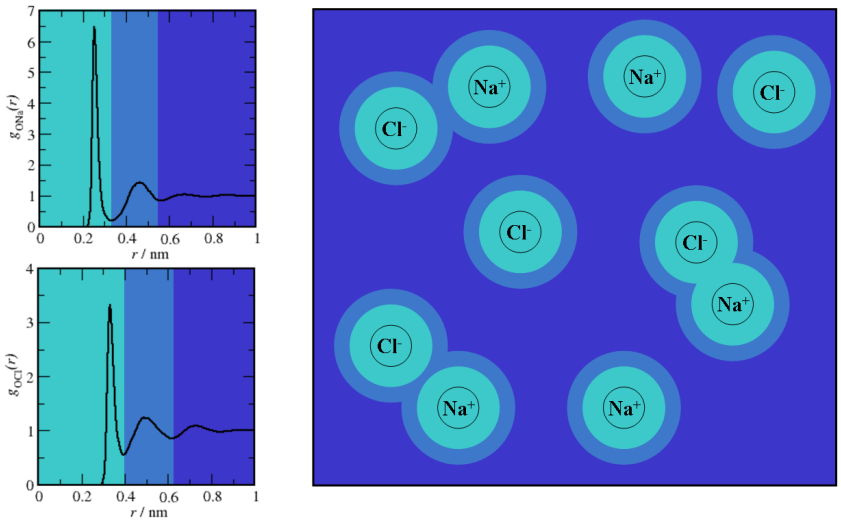

Abbildung 4.17.: Schematische Darstellung der Struktur einer wäßrigen Salzlösung. Das erste und zweite Minimum der Ion-Wasser-Paarkorrelationsfunktion bestimmen die Radien der ersten und zweiten Hydratschale (türkis und hellblau gefärbt). Die dunkelblau gefärbte Region entspricht dem „freien Wasser".

Spezielle Eigenschaften können nun separat für eine Wasserregion bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte des freien Wassers ist in Abb. 4.18 illustriert.

Bei hohen Temperaturen entsprechen die Dichten exakt denen des reinen Wassers, bei niedrigen Temperaturen wird jedoch ein signifikanter Anstieg beobachtet (um etwa

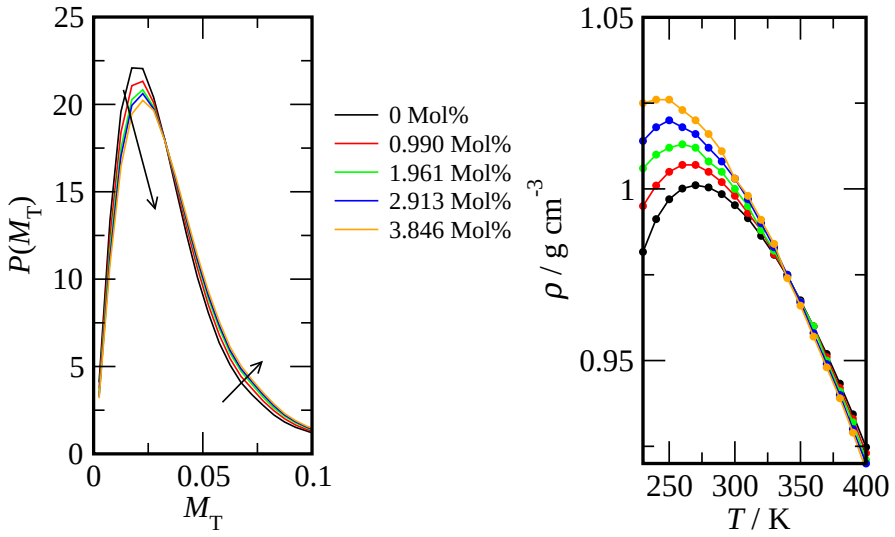

Abbildung 4.18.: Tetraedizitätsmaß (links) und Dichte (rechts) des freien Wassers.

2 % bei 250 K und 2,913 Molprozent NaCl). Dieser Dichteanstieg entspricht etwa dem einer Druckerhöhung um 0,4 kbar. Die freie Wasserphase durchläuft ebenfalls ein Maximum, das mit steigender Salzkonzentration zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Abb. 4.19 demonstriert, daß die Temperatur der maximalen Dichte T_{MD} für das freie Wasser und die gesamte Lösung fast genau übereinstimmen. Es läßt sich annehmen, daß die experimentell gemessene Verschiebung von T_{MD} der wäßrigen Salzlösung gleichfalls das veränderte Verhalten der freien Wasserphase in der realen Lösung widerspiegelt.

Tetraedizitätsmaß

Um den Einfluß der Salzkonzentration auf die Struktur des Wassers weiter zu untersuchen, wurde das Tetraedizitätsmaß für verschiedene Salzkonzentrationen und Temperaturen berechnet. Interessanterweise hat die Zugabe von Salz einen ähnlichen Einfluß auf die Wasserstruktur und die damit verbundenen Zustandssänderung wie die Erhöhung des Drucks. Abb. 4.20 zeigt das Tetraedizitätsmaß des Wasser bei 230 und 300 K bei verschiedener NaCl-Konzentrationen. Man sieht analog zum Druckeffekt eine Abnahme der geordneten Tetraederstrukturen zugunsten der HDL-Elemente.

Da die Salze natürlich die Wasserstruktur in ihrer Nähe deutlich stärker beeinflussen als die Wassermoleküle, die sich in deutlicher Entfernung zu ihnen befinden, und Abb. 4.20 die Struktur von allen Wassermolekülen beschreibt, ist es zweckmäßiger, das Te-

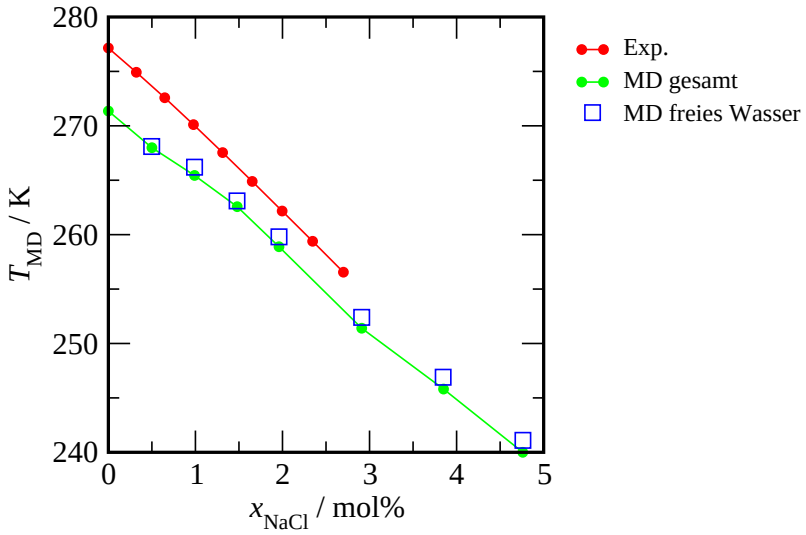

Abbildung 4.19.: Temperatur der maximalen Dichte in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration für die Gesamtlösung und das freie Wasser.
Rot: Experimentelle Daten aus [123].
Grün: Simulierte Werte für die Gesamtlösung.
Blau: Simulierte Werte für das freie Wasser.

traedizitätsmaß speziell für die Wassermoleküle in den einzelnen Wasserregionen zu berechnen. Von besonderen Interesse ist natürlich das freie Wasser, da ja schon dessen Dichteverhalten angedeutet hat, daß es das Verhalten der Salzlösung hauptsächlich bestimmt.

Abb. 4.21 zeigt das Tetraedizitätsmaß der einzelnen Wasserregionen, eingeteilt nach den Kriterien von Abb. 4.17, von einer 0,498 molprozentigen NaCl-Löung bei 230 und 300 K im Vergleich mit reinem Wasser. Im unterkühlten Bereich bildet das reine Wasser die am stärksten tetraedrische Struktur aus. Danach folgt das freie Wasser vor dem Wasser der zweiten Hydratschale. Sehr starke Abweichungen zeigt das Wasser in den ersten Hydratschalen der Ionen. Es ist so stark in seiner Struktur beeinflußt, daß es sich praktisch nicht mehr mit den anderen Wasserregionen vergleichen läßt. Dies liegt neben der deutlichen Verzerrung des Wassertetraeders in den Hydratschalen vor allem daran, daß bei der Berechnung des Tetraedizitätsmaßes nur die vier nächsten **Wasser**moleküle betrachtet werden. Die An- und Kationen befinden sich somit auf Plätzen, an denen sich sonst andere Wassermoleküle befinden. Als vierter Nachbar wird somit ein Wassermolekül definiert, das mit den anderen drei keine tetraedrische oder tetraederähnliche Struktur ausbildet.
Die anderen betrachteten Wasserregionen lassen sich sehr gut miteinander vergleichen,

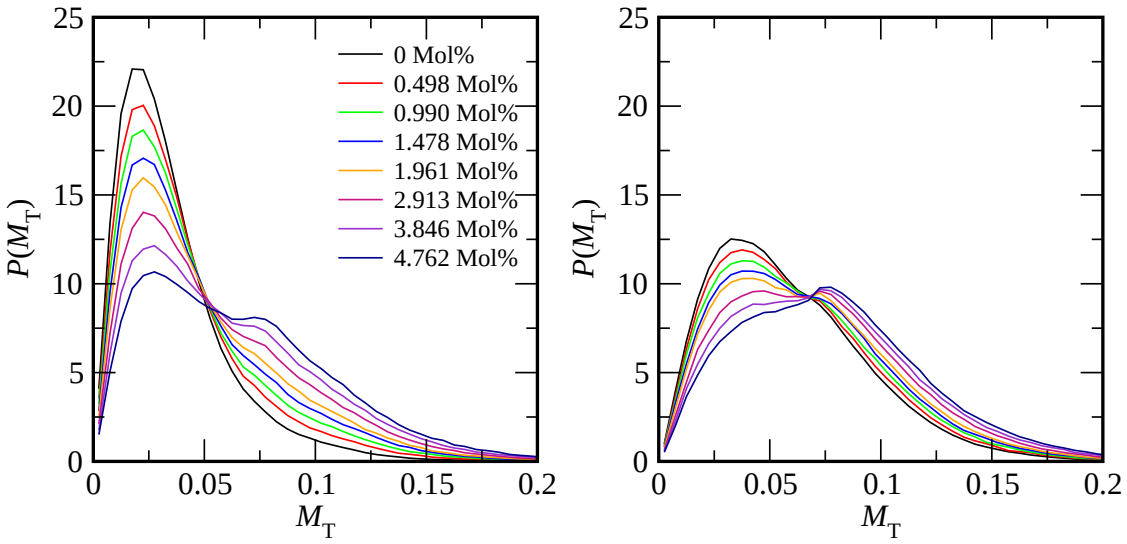

Abbildung 4.20.: Tetraedizitätsmaß von Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts) in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration.

da dort jedes betrachtete Wassermolekül nur von anderen Wassermolekülen umgeben ist. Es zeigt sich, daß die Wassermoleküle umso stärker durch die Präsenz der Ionen beeinflußt werden, je näher sie sich zu diesen befinden. Das freie Wasser ist seiner Struktur dem reinen Wasser ziemlich ähnlich (es zeichnet sich nur durch eine leicht weniger tetraedrische Struktur aus); die Wassermoleküle in der zweiten Hydratschale sind deutlich stärker beeinflußt. Dennoch muß festgehalten werden, daß ein Wassermolekül, das sich in sehr weiter Entfernung von einem Ion befindet, dessen Anwesenheit immer noch „spürt", also dadurch in seinen Eigenschaften beeinflußt wird. Bei Raumtemperatur bleibt die Reihenfolge der Tetraedizitäten erhalten, allerdings sind die Effekte deutlich schwächer ausgeprägt. So ist zwischen dem Tetraedizitätsmaß des reinen und des freien Wassers kaum mehr zu unterscheiden, und der Unterschied zum Wasser der zweiten Hydratschale ist ebenfalls geringer.

Wasser-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen

Die $g_{OO}(r)$-Paarkorrelation bei Änderung der Salzkonzentration ist in Abb. 4.22 für 230 K (links) und 300 K (rechts) dargestellt.

Analog zum Druckeffekt spiegelt sich die Erhöhung der Salzkonzentration in tieferen Maxima und höhern Minima wider. Die Verschiebung des zweiten Maximums hin zu kleineren Abständen zeigt auch hier die gleiche Veränderung wie bei der Druck-

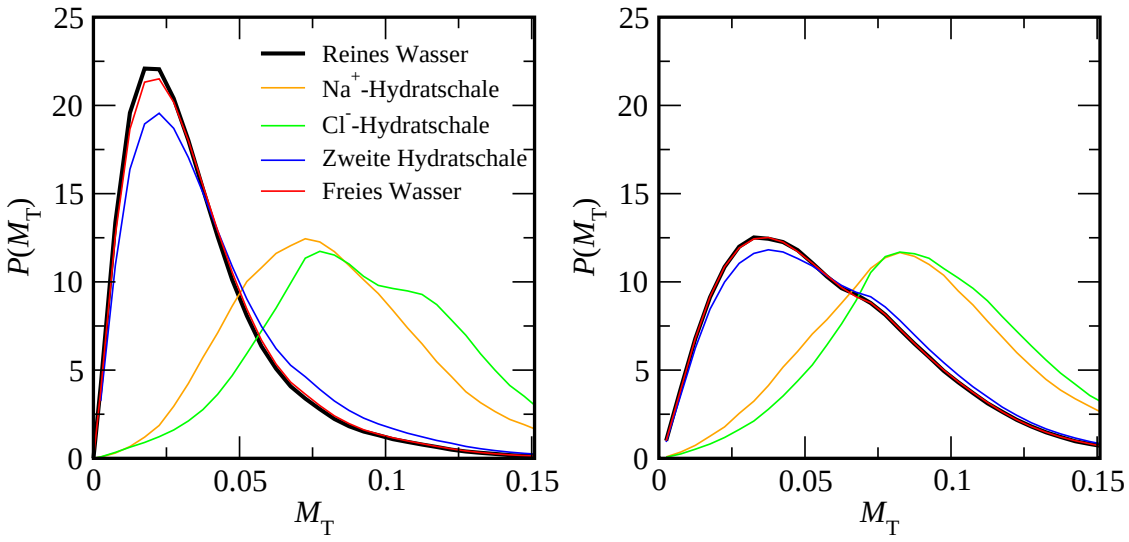

Abbildung 4.21.: Tetraedizitätsmaße verschiedener Wasserumgebungen einer 0,498 molprozentigen NaCl-Lösung bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

erhöhung. Ähnliches entdeckten Lebermann und Soper mithilfe von Neutronenstreuexperimenten [124]. Sie stellten jedoch ebenfalls fest, daß die Stärke dieses Effektes ionenspezifisch ist. Ähnliche Effekte wurden von Botti et al. berichtet, die die Hydratschalen von H^+ und OH^- in Wasser untersuchten [125, 126]. Mancinelli et al. zeigten anhand von NaCl- und KCl-Lösungen, daß die strukturellen Änderungen, die durch monovalente Ionen entstehen, sich auch außerhalb der ersten Hydratschale bemerkbar machen [87].
Die Zugabe von Salz zeigt bei tiefen Temperaturen eine stärkere Änderung der Paarkorrelationsfunktion als bei Raumtemperatur.

Die strukturellen Änderungen der Wasserstruktur spiegeln sich gut in den anderen Wasser-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen wider. Zur besseren Erläuterung der sich ergebenden Unterschiede sind die Differenzen $\Delta g_{\mathrm{xy}}(r) = g_{\mathrm{xy}}(r)_{\mathrm{Salzlösung}} - g_{\mathrm{xy}}(r)_{\mathrm{Wasser}}$ der $g_{\mathrm{HH}}(r)-$ und $g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationen in Abb. 4.23 und Abb. 4.24 dargestellt.

Insgesamt zeigen die Δg_{HH}-Werte für die NaCl-Lösungen gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten von Lebermann und Soper aus Neutronenstreuexperimenten einer 4 M Natriumchloridlösung [124]. Sie berichten von einem negativen Bereich bei einem Abstand von 0,2 nm, einem positiven Bereich bei 0,3 nm und einer weiteren breiten negativen Region um 0,45 nm. Dies paßt zu den simulierten Bereichen von 0,23, 0,31 und 0,5 nm.

Δg_{OH} zeigt eine deutliche Abnahme beim Peak von 0,185 nm bei Zugabe von NaCl.

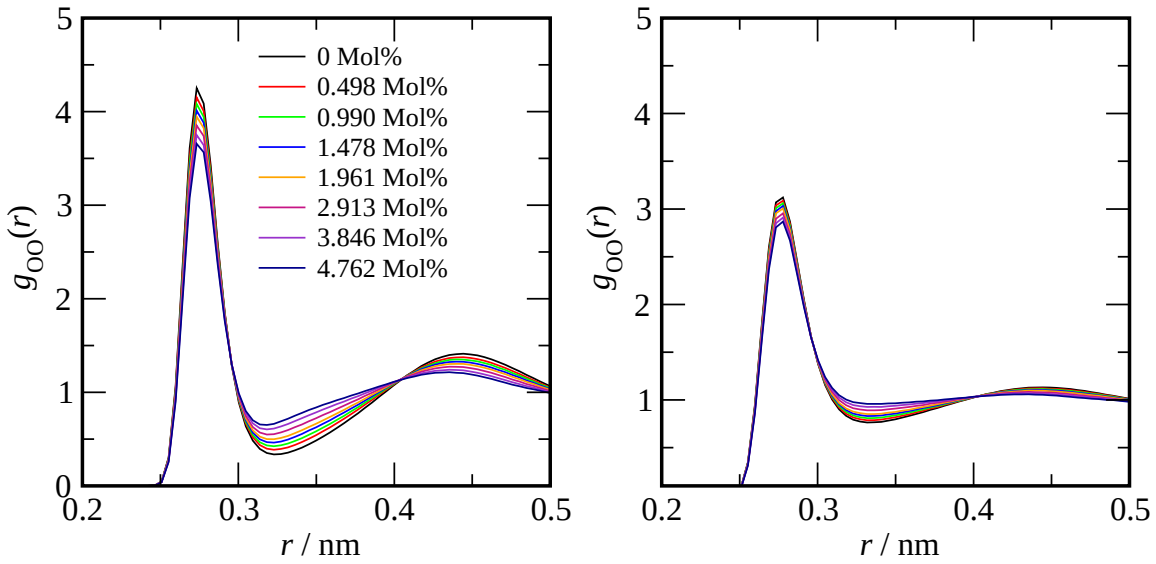

Abbildung 4.22.: $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen wäßriger NaCl-Lösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

Dieser Effekt wird bei steigender Salzkonzentration ausgeprägter, da das geordnete tetraedrische Wassernetzwerk stärker angegriffen wird. Die tiefere negative Bande von Δg_{OH} bei ca. 0,5 nm ist auf die Abnahme der zweiten Bande von g_{OH} durch die Abnahme der Tetraederstrukturen zu erklären.

4.2.2. Dynamische Eigenschaften

In diesem Teil der Arbeit soll untersucht werden, inwieweit die Zugabe von NaCl zu Wasser dessen translatorisches und rotatorisches Diffusionsverhalten beeinflußt.

Selbstdiffusionskoeffizienten

Abb. 4.25 zeigt den Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Natriumchloridkonzentration. Bei höheren Temperaturen und Normaldruck wird die Wasserbeweglichkeit mit zunehmender Salzkonzentration herabgesetzt. Dieser experimentell von McCall und Douglas gefundene Salzeffekt [127] wird durch die Simulationen gut reproduziert. Bei tieferen Temperaturen wird die Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten immer geringer, bis dieser schließlich ein anomales Verhalten zeigt. Bei 230 K nimmt D mit zunehmender Salzkonzentration zunächst zu und durchläuft zwischen 2 und 3 Molprozent ein breites Maximum.

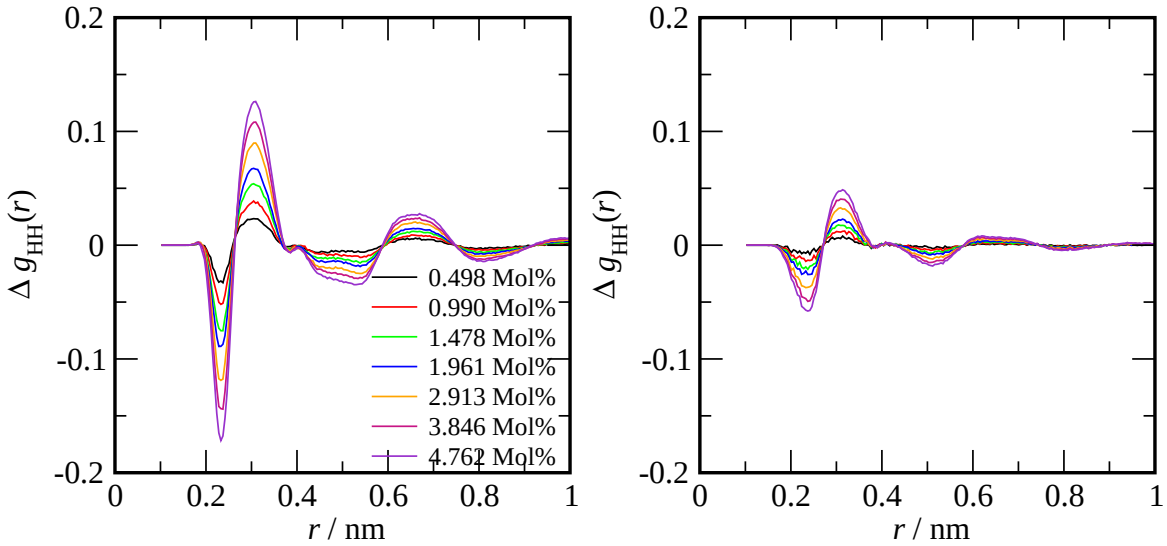

Abbildung 4.23.: Δg_{HH}-Differenzpaarkorrelationsfunktion bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

Dieses Verhalten entspricht dem von strukturbrechenden Salzen wie KNO_3 [128] nach der Einteilung in strukturbildende und strukturbrechende Ionen. Dies unterstreicht, daß selbst Ionen wie Na^+ und Cl^-, die bei Raumtemperatur Strukturbildner sind, bei tiefer Temperatur strukturbrechend wirken.

Ein besseres Verständnis für den Salzeffekt wird erlangt, wenn der Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers der NaCl-Lösungen in bezug auf den Selbstdiffusionskoeffizienten des reinem Wassers dargestellt wird. Abb. 4.26 zeigt dies über einen großen Temperaturbereich.

Im unterkühlten Bereich ist die Beschleunigung der Wassermoleküle durch das Salz sehr gut zu sehen. So ist die translatorische Dynamik bei 230 K je nach untersuchter Salzkonzentration auf das 1,1 – 1,5–fache erhöht. Bei Temperaturerhöhung nimmt dieser Wert bis ca. 270 K rapide ab; bei weiterer Temperaturerhöhung ändert sich das Verhältnis der verschiedenen Selbstdiffusionskoeffizienten nicht mehr. Je höher in diesem Bereich die Salzkonzentration ist, umso langsamer bewegen sich die Wassermoleküle.

Um den Salzeffekt auf die Dynamik des Wassers besser zu verstehen, wurde die Simulationszelle in verschiedene Untervolumina für „gebundenes Wasser" in der ersten und zweiten Hydratschale und freies Wasser außerhalb der beiden Hydratschalen separiert und dort die Dynamik einzeln bestimmt. Die Abstände für diese Unterteilung

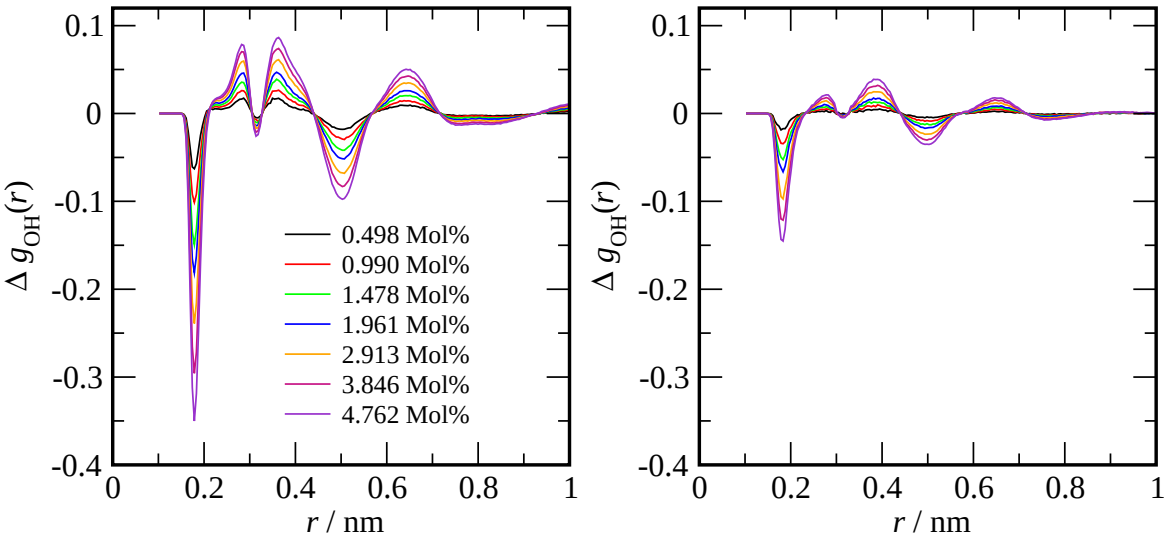

Abbildung 4.24.: Δg_{OH}-Differenzpaarkorrelationsfunktion bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

gewinnt man aus den entsprechenden Abstandswerten der Minima der Ion-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen (vgl. Abb. 4.17). Abb. 4.27 zeigt die mittleren quadratischen Verschiebungen des Wassers der ersten Hydratschalen des Na^+ und des Cl^-, sowie der zweiten Hydratschale und des freien Wassers im Vergleich zu reinem Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts). Die in diesen Graphiken gezeigten Zeitspannen wurden so gewählt, daß sie etwa die Bewegung über einen Moleküldurchmesser widerspiegeln. Ein selbständiger Diffusionskoeffizient nach Gleichung 2.22 für die verschiedenen Wasserumgebungen läßt sich jedoch nicht angeben, da die dafür nötige Bedingung $\lim_{t\to\infty}$ nicht gegeben ist. Dies läßt sich nicht bestimmen, da bei längeren Betrachtungszeiten Austauschprozesse existieren und Wassermoleküle, welche sich noch zu Beginn der Betrachtung einer bestimmten Umgebung zurechnen lassen, sich am Ende in einer anderen befinden können.

Die Werte in Abb. 4.27 (rechts) zeigen eine herabgesetzte Beweglichkeit der Wassermoleküle in den Hydratschalen der Ionen bei Raumtemperatur im Vergleich zu reinem Wasser. Dies entspricht experimentellen Beobachtungen der verlangsamten Wasserreorientierung aus IR-Kurzzeitexperimenten [129] und NMR-Relaxationszeitmessungen [128]. Insbesondere die Wassermoleküle in der ersten Hydratschale des Na^+ bewegen sich am langsamsten, was auf die starke Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit dem Kation hinweist, die sich auch im äußerst tiefen ersten Minimum der Natrium-Wasser-Paarverteilungsfunktion zeigt. Die Wassermoleküle, die sich in

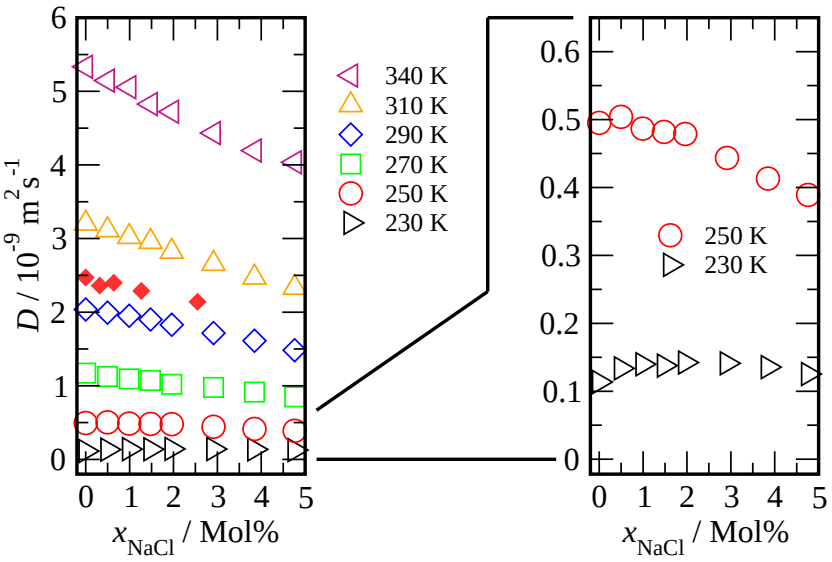

Abbildung 4.25.: Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in simulierten NaCl-Lösungen (ungefüllte Symbole) im Vergleich zu den experimentellen Werten (gefüllte Symbole) von McCall et al. [127] bei 296 K.

der zweiten Hydratschale beider Ionen befinden, sind in ihrer Beweglichkeit minimal herabgesetzt, während das freie Wasser sich in etwa genauso schnell bewegt wie reines Wasser.

Im unterkühlten Bereich ist die Reihenfolge der Wasserdynamik die gleiche wie bei Raumtemperatur. Auch hier sind die Wassermoleküle in der ersten Hydratschale des Na^+ am langsamsten, doch diesmal nur geringfügig langsamer als bei reinem Wasser. Die Wassermoleküle in der Hydratschale des Cl^- sind hingegen schneller als in reinem Wasser, was strukturbrechendes Verhalten andeutet. Ebenfalls schneller als das reine Wasser bewegen sich die Wassermoleküle in der zweiten Hydratschale und insbesondere auch das freie Wasser. Es liegt also nahe, daß der anfängliche Anstieg des Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in Abb. 4.25 auf die veränderten Eigenschaften des freien Wassers zurückzuführen ist. Davon zeugt auch der Fakt, daß ein bemerkenswert hoher Anteil der Wassermoleküle der freien Wasserphase zuzuordnen ist; selbst bei der höchsten hier untersuchten Salzkonzentration von 4,762 Molprozent sind es ungefähr ein Drittel. Eine genauere Aufteilung der prozentualen Verteilung der Wassermoleküle in den unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen bei 230 und 300 K zeigen die Tabellen 4.1 und 4.2. Hierbei entsprechen N_1 und N_2 dem prozentualen Anteil der Wassrmoleküle in den ersten und zweiten Hydratschalen, während N_{frei} den prozentualen Anteil des freien Wasser widerspiegelt.

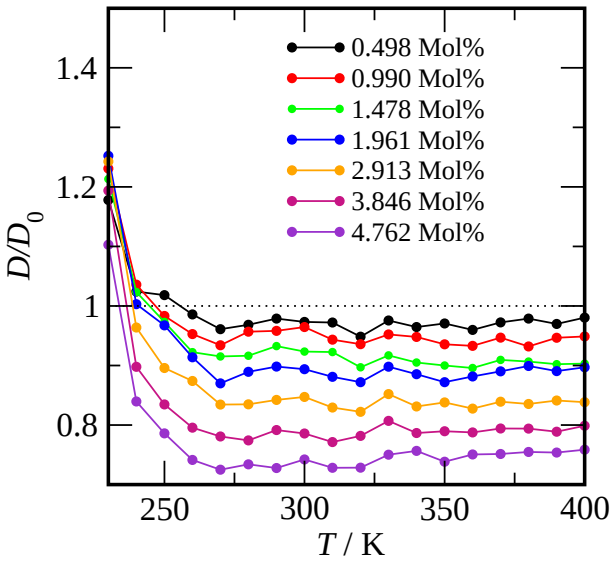

Abbildung 4.26.: Selbstdiffusionskoeffizienten D des Wassers wäßriger NaCl-Lösungen in bezug zu den Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 von reinem Wasser.

Tabelle 4.1.: Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von NaCl-Lösungen bei $T = 230\,\mathrm{K}$. Hierbei entsprechen N_1 und N_2 den Wassermolekülen in der ersten und zweiten Hydratschale und N_{frei} dem freien Wasser.

c /Molprozent	N_1 /%	N_2 /%	N_{frei} /%
0,498	6,34	4,09	89,57
0,990	12,04	7,19	80,77
1,478	17,94	10,40	71,66
1,961	23,03	12,66	64,31
2,913	31,80	15,54	52,66
3,846	40,68	17,74	41,58
4,762	48,74	18,93	32,33

Umorientierungszeiten

Abb. 4.28 zeigt die verschiedenen Umorientierungszeiten des $\overrightarrow{\mathrm{OH}}$ -Vektors des Wassers in verschiedenen wäßrigen NaCl-Lösungen. Es zeigt sich ein ähnlich anomales Verhalten wie beim translatorischen Selbstdiffusionskoeffizienten: Bei hohen Temperaturen führt die Zugabe von Salz zu einer Herabsetzung der rotatorischen Beweglichkeit, und die Umorientierungszeiten steigen an. Im unterkühlten Bereich führt die Zugabe von NaCl zuerst zu einer Abnahme der τ_2-Werte, bis sich ein Minimum (bei ca. 2–3 Molprozent bei 230 K) ausbildet: Die weitere Zugabe von Salz führt zu einem Anstieg der Umorientierungszeiten. Interessanterweise entspricht der Konzentrationswert des Mi-

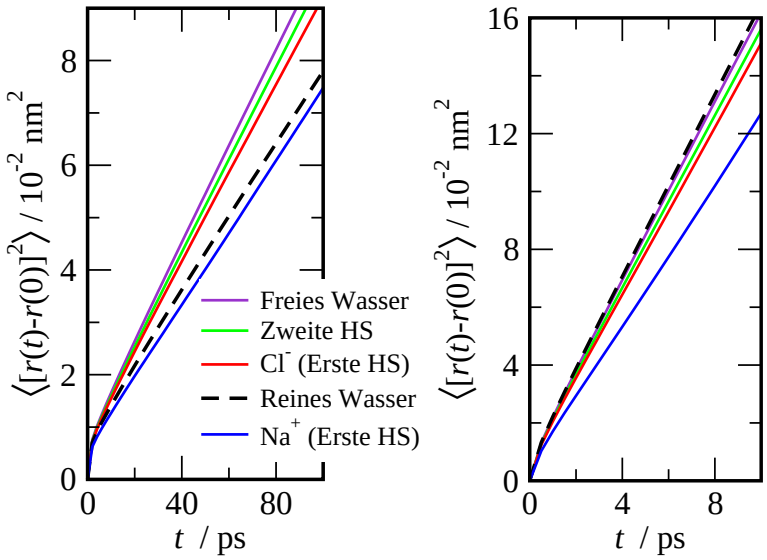

Abbildung 4.27.: Mittlere quadratische Verschiebung bestimter Wassermoleküle bei $T = 230\,\mathrm{K}$ (links) und $T = 300\,\mathrm{K}$ (rechts) als Funktion der Zeit in einer wäßrigen Salzlösung (0,498 Molprozent) und einem Druck von 1 bar und von reinem Wasser.

Tabelle 4.2.: Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von NaCl-Lösungen bei $T = 300\,\mathrm{K}$.

c /Molprozent	N_1 /%	N_2 /%	N_{frei} /%
0,498	6,42	3,95	89,63
0,990	12,45	7,30	80,25
1,478	18,07	10,08	71,85
1,961	23,29	12,26	64,45
2,913	32,80	15,57	51,63
3,846	41,02	17,53	41,45
4,762	47,98	18,35	33,67

nimums dem Wert des Maximums des Selbstdiffusionskoeffizienten (siehe Abb. 4.25). Man kann daher schließen, daß die translatorische und die rotatorische Diffusion miteinander gekoppelt sind. Deren ungewöhnliche Verläufe in unterschiedlichen Temperaturregionen hängen direkt von den jeweils vorliegenden Wasserstrukturen ab. Abb. 4.29 zeigt das Verhältnis der Umorientierungszeiten des Wassers in den NaCl-Lösungen im Vergleich zum reinen Wasser.

Analog zum Selbstdiffusionskoeffizienten ist die Rotation bis ca. 250 K bei niedriger Salzkonzentration beschleunigt. Danach werden die τ_2-Werte der Salzlösungen größer

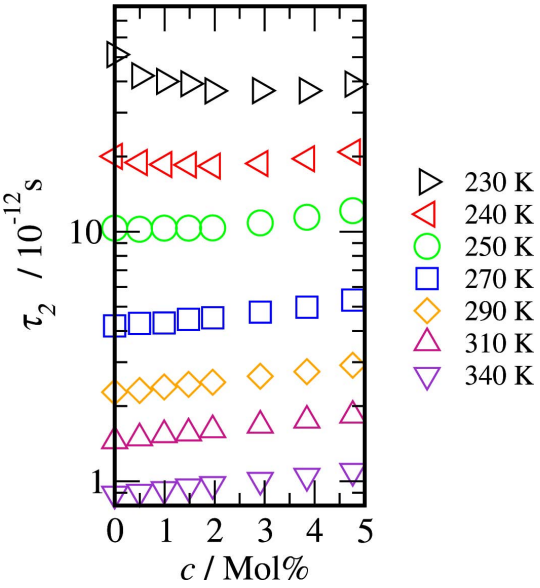

Abbildung 4.28.: Umorientierungszeiten des Wassers in simulierten NaCl-Lösungen.

als im reinen Wasser. Interessanterweise ändert sich bei niedrigen Temperaturen das Verhältnis der Umorientierungszeiten der Salzlösungen und dem Wasser bei Temperaturerhöhung nicht mehr. Bei der höchsten Salzkonzentration von 4,762 Molprozent steigt das Verhältnis von $\tau_2/\tau_{2,0}$ auf ca. 1,3 bei 270 K an, bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt der Quotient wieder leicht ab auf unter 1,2 bei 400 K.

Gesamtdynamik

In Abschnitt 4.2.2 konnte gezeigt werden, daß sich die translatorische und rotatorische Diffusion der Wassermoleküle in gleicher Weise durch die Anwesenheit von NaCl ändert: Im unterkühlten Bereich nehmen beide Dynamiken bei Anwesenheit der Ionen zu, bei höheren Temperaturen nehmen sie ab. In diesem Abschnitt soll überprüft werden, ob diese auch gleich stark durch die Ionen beeinflußt werden. Dazu wird das Produkt zwischen der Umorientierungszeit τ_2 und dem Selbstdiffusionskoeffizienten D betrachtet. Abb. 4.30 zeigt diesen Wert für die unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen für einen großen Temperaturbereich.

Es ergeben sich nach oben offene Parabeln, d.h. im stark unterkühlten Bereich steigt die Umorientierungszeit stärker an als die Selbstdiffusion geringer wird, während bei hohen Temperaturen der Anstieg von D größer wird als der von τ_2. Die Zugabe von NaCl verschiebt die komplette Parabel zu tieferen Werten; weiterhin wird diese auch

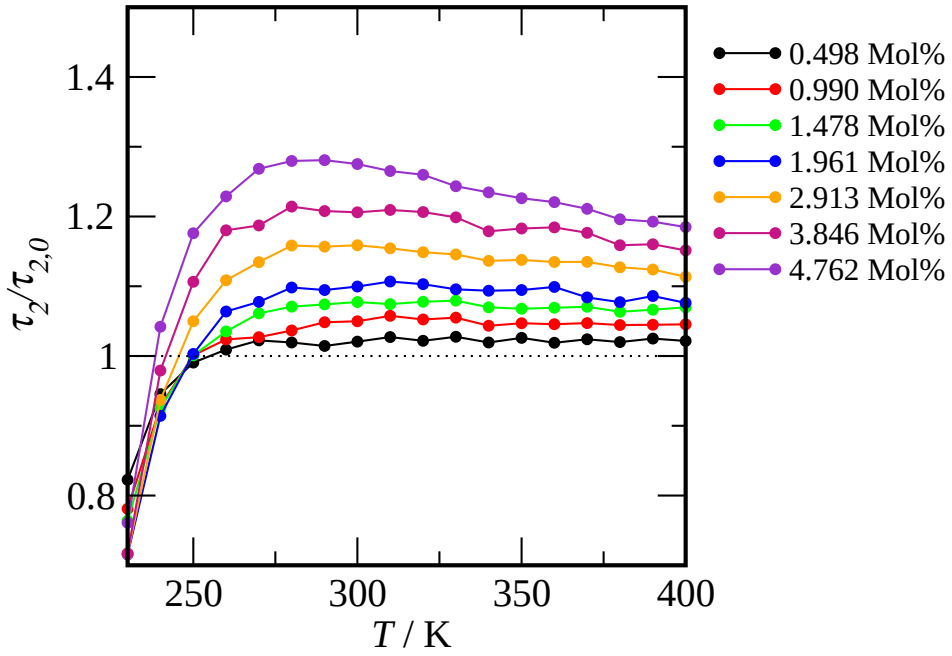

Abbildung 4.29.: Umorientierungszeiten des Wassers in wäßrigen NaCl-Lösungen im Vergleich zu reinem Wasser.

breiter. Dies läßt sich damit erklären, daß sich im unterkühlten Bereich die Abnahme des Selbstdiffusionskoeffizienten nach dessen Maximum größer ist als die Zunahme der Umorientierung nach deren Minimum. Der geringere Anstieg als im reinen Wasser bei höheren Temperaturen läßt sich auf die Abnahme des $\tau_2/\tau_{2,0}$-Verhältnisses bei höherer Salzkonzentration zurückführen, während das D/D_0-Verhältnis annähernd konstant bleibt. Insgesamt sind die Änderungen, die sich durch Zugabe von Salz ergeben, jedoch deutlich geringer als die zuvor besprochenen Druckänderungen.

Berechnet man die Aktivierungsenergien für die Selbstdiffusion der Wassermoleküle in der NaCl-Lösung, so ergeben sich Werte von 27,11 kJ mol^{-1} bei 230–250 K (reines Wasser: 35,27 kJ mol^{-1}) und 16,96 kJ mol^{-1} bei 290–310 K (reines Wasser: 16,93 kJ mol^{-1}). Für die Reorientierung ergeben sich für die NaCl-Lösung Aktivierungsenergien von 27,91 kJ mol^{-1} bei 230–250 K (reines Wasser: 39,21 kJ mol^{-1}) und 17,32 kJ mol^{-1} bei 290–310 K (reines Wasser: 16,91 kJ mol^{-1}). Es zeigt sich sowohl für die Translation als auch für die Rotation eine Abnahme der Aktivierungsenergien im unterkühlten Bereich. Bei Raumtemperatur bleiben die Werte ungefähr gleich (leichte Zunahme bei der Rotation).

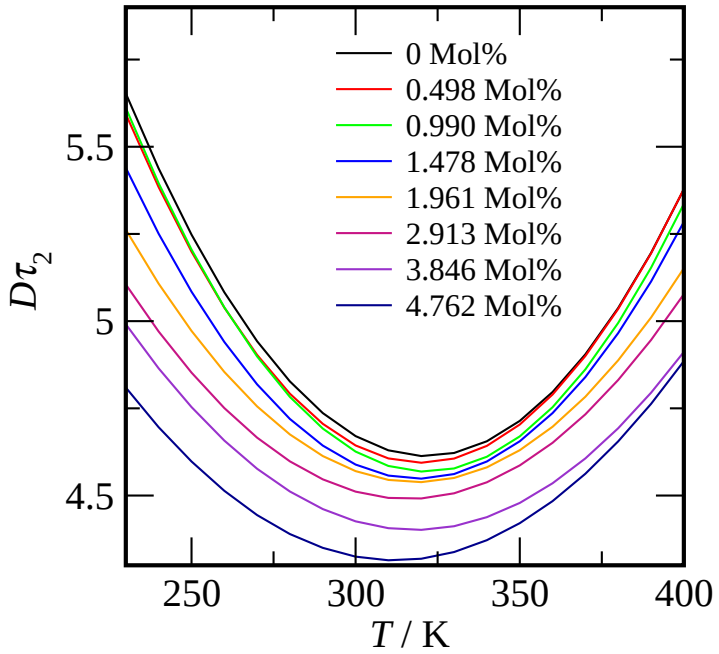

Abbildung 4.30.: Gekoppeltes $D{\cdot}\tau_2$-Verhalten für wäßrige NaCl-Lösungen. Gefittete Werte durch Polynome zweiten Grades.

4.2.3. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften

Die Zugabe von Salz (NaCl) erniedrigt die ohnehin schon niedrige Löslichkeit der unpolaren Teilchen in wäßrigen Lösungen und erhöht somit die freie Lösungsenthalpie. Dies ist jedoch verbunden mit einer reduzierten Solvatationsentropie. Die damit verbundene „Aussalzungstendenz" kann sehr gut mit dem Setchenov-Koeffizienten [130, 131] beschrieben werden.

Nichtsdestotrotz ist es heutzutage immer noch umstritten, inwieweit die Ionen die Lösungseigenschaften beeinflussen [132]. Zwei verschiedene Theorien wurden hierzu aufgestellt. Die erste geht davon aus, daß die Salze die Wasserstruktur entscheidend verändern und diese veränderte Wasserstruktur der Ursprung der Löslichkeitsunterschiede ist [133]. Hiernach werden die verschiedenen Ionen in Kosmotrope bzw. Chaotrope eingeteilt: Die Kosmotrope stärken die Wasserstruktur um das Ion, was den hydrophoben Effekt verstärkt und beispielsweise Proteine stabilisieren kann [134]. Chaotope schwächen den hydrophoben Effekt und destabilisieren Proteine. Ob ein Ion kosmotrop bzw. chaotrop wirkt, hängt von seiner Größe und seiner Ladungszahl ab; so wird NaCl als schwaches Kosmotrop angesehen [135].

Die zweite Theorie, die von Timasheff et al. vorgeschlagen wurde [136, 137], stellt die direkte Wechselwirkung mit den Ionen in den Mittelpunkt. Sie stellten fest, daß Salze, die Proteine denaturieren lassen, Bindungen mit diesen eingehen, während Salze, die Proteine stabilisieren, von der Proteinoberfläche entfernt sind. In dieser Arbeit, in der nur reines Wasser und wäßrige Salzlösungen ohne die Anwesenheit von Proteinen untersucht werden, soll vor allem die erste Hypothese untersucht werden.

Die Werte für das exzeßchemische Potential von Methan sowie die daraus berechneten Exzeßlösungsenthalpien und Exzeßlösungsentropien von reinem Wasser und einer 3,846 molprozentigen NaCl-Lösung ($\approx$ 2 mol/L) bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu den experimentellen Werten von Ben-Naim und Yaacobi [101] sind in Abb. 4.31 dargestellt.

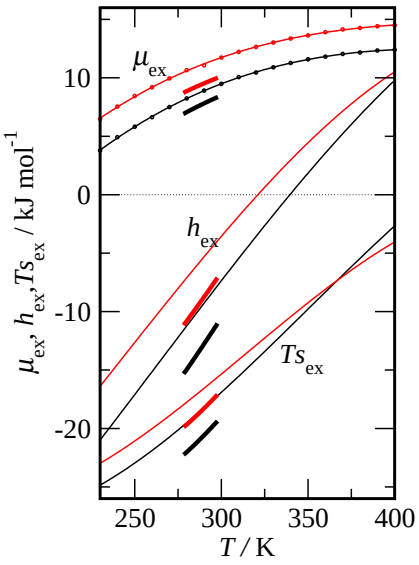

Abbildung 4.31.: μ_{ex}, h_{ex} und Ts_{ex} in Wasser (schwarz) und einer 3,846 molprozentigen NaCl-Lösung (rot).
Dicke Linien: Exp. Ergebnisse von Ben-Naim et al. [101].
Dünne Linien: Ergebnisse der Widom-Particle-Insertion-Methode.

Das exzeßchemische Potential μ_{ex} zeigt in Übereinstimmungen mit experimentellen Daten positive Werte über den gesamten Temperaturbereich, die mit steigender Temperatur ebenfalls ansteigen. Sowohl die Lösungsenthalpien h_{ex} als auch Lösungsentropien Ts_{ex} zeigen zu Beginn negative Werte und steigen bei steigender Temperatur stark an. Die Werte sind jedoch weniger negativ als die experimentell gefundenen. So beträgt bei 298 K der simulierte Wert in für die Lösungsenthalpie in reinem Wasser $-7{,}7\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ im Vergleich zu den experimentell gefundenen Wert von $-10{,}9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$,

und auch der simulierte Wert für die Lösungsentropie Ts_{ex} ist mit $-17{,}2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ geringer als im Experiment mit $-19{,}3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Interessante Aspekte ergeben sich, wenn die Differenzen der exzeßchemischen Potentiale von Methan in der Salzlösung und dem Wasser $\Delta\mu_{\mathrm{ex}} = \mu_{ex}(\mathrm{Salzlösung}) - \mu_{ex}(\mathrm{Wasser})$ berücksichtigt werden. Der Wert von $2{,}25\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ zeigt fast das gleiche Resultat wie die Simulationsergebnisse von $2{,}3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ von Athawale et al. [108] mit dem SPCE-Modell für Wasser, liegt aber über dem experimentellen Ergebnis von $1{,}6\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Der Wert für die Lösungsenthalpiedifferenz zeigt jedoch mit $3{,}8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ fast quantitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von $3{,}9\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (im Vergleich dazu ergibt das SPCE-Modell einen Wert von $4{,}1\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$). Dies ist umso bemerkenswerter, da die Enthalpie an der exzeßchemischen Potentialdifferenz den größten Anteil hat. Athawale formulierte, daß der Salzeffekt „von Natur aus enthalpisch" ist [108]. Dies trifft jedoch nur für niedrige bis mittlere Temperaturen zu; im betrachteten Bereich zeigt es sich auch fast immer so, daß $\Delta h_{\mathrm{ex}} > T\Delta s_{\mathrm{ex}}$ ist. Dieser Betrag wird jedoch immer kleiner, bis sich ein Kreuzungspunkt bei ca. 392 K zeigt. Ab dieser Temperatur ist der entropische Beitrag größer, und man könnte behaupten, daß der Salzeffekt „von Natur aus entropisch ist".

Kurz- und langreichweitige Salzeffekte

Analog zu Abschnitt 4.2.1 wird nun überprüft, inwieweit die besprochenen strukturellen Unterschiede in den verschiedenen Wasserregionen einer NaCl-Lösung deren Lösungseigenschaften beeinflussen. Aus diesem Grund wurde das exzeßchemische Potential von Methan separat für das gebundene als auch für das freie Wasser berechnet. Als gebundenes Wasser werden der Einfachheit halber die Wassermoleküle in der ersten und zweiten Hydratschale zusammengefaßt.
Abb. 4.33 zeigt die verschiedenen $\Delta\mu_{\mathrm{ex}}$-Werte zwischen wäßrigen NaCl-Lösungen und Wasser bei 300 K. Hierbei werden sowohl die Gesamtwerte in der gesamten Salzlösung als auch die Werte für das gebundene und freie Wasser betrachtet.

Die Wassermoleküle, die in den Hydratschalen stärker an die Ionen gebunden sind und die dadurch ihre tetraedrische Struktur verlieren, zeichnen sich durch größere $\Delta\mu_{\mathrm{ex}}$-Werte und einer damit verbundenen niedrigeren Löslichkeit aus. Die $\Delta\mu_{\mathrm{ex}}$-Werte sind deutlich geringer, während die Gesamtlösung mittlere Werte zwischen den beiden Wasserregionen annimmt. Interessanterweise ist auch das Temperaturverhalten in den verschiedenen Wasserumgebungen unterschiedlich: Während der Wert für $\Delta\mu_{\mathrm{ex}}$ für

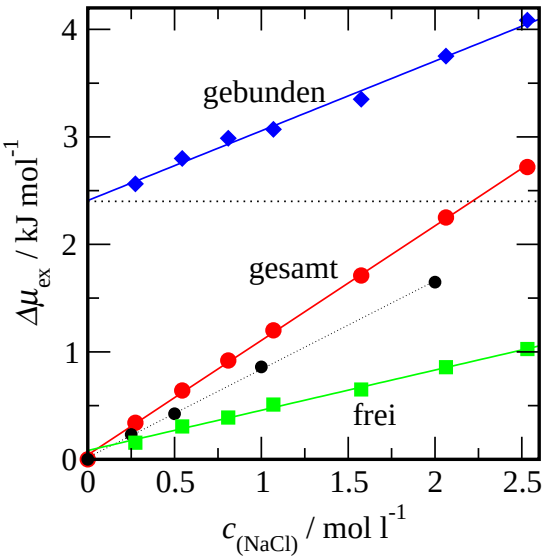

Abbildung 4.32.: $\Delta\mu_{ex}$ von Methan in verschiedenen Wasserregionen von wäßrigen NaCl-Lösungen und Wasser bei 300 K im Vergleich zu experimentellen Werten (schwarze Punkte) von Ben-Naim et al. bei $T = 298$ K [101].

Methan im freien Wasser stetig abnimmt, zeigt sich für das gebundene Wasser ein Minimum bei ca. 330 K, und danach nehmen die Werte für $\Delta\mu_{ex}$ wieder zu. Abb. 4.33 (rechts) quantifiziert den Temperatureffekt durch eine Auftragung von Δs_{ex} für die Gesamtlösung bzw. dem gebundenen und dem freien Wasser. Es zeigt sich, daß bei sehr niedrigen Temperaturen sowohl die Regionen des freien und gebundenen Wassers zu den hohen Werten der Lösungsentropie beitragen. Der Abfall von Δs_{ex} in Abhängigkeit der Temperatur ist jedoch für das gebundene Wasser deutlich stärker als für das freie Wasser. Dies führt schließlich zu den schon erwähnten $\Delta\mu_{ex}$-Werten für das gebundene Wasser aus Abb. 4.32.

Struktur der Lösungen in der Umgebung des insertierten Teilchens

Abb. 4.34 und 4.35 zeigen die Paarkorrelationsfunktionen zwischen dem insertierten Methan mit dem Kation Na^+, dem Anion Cl^- sowie dem Sauerstoffatom des Wassers in verschieden stark konzentrierten NaCl-Lösungen. Insgesamt zeigen sie Ähnlichkeiten mit denen aus der Literatur [108,111,138]. Dadurch, daß das sehr hydrophile Na^+ dicht von Wassermolekülen umpackt ist, gibt es praktisch keine direkte Wechselwirkung mit dem Methan. Dies zeigt sich im Fehlen eines ausgeprägten ersten Maximums in Abb. 4.34 (links). Dies zeigt sich stattdessen in Abb. 4.34 (rechts) in der Paarkorrelations-

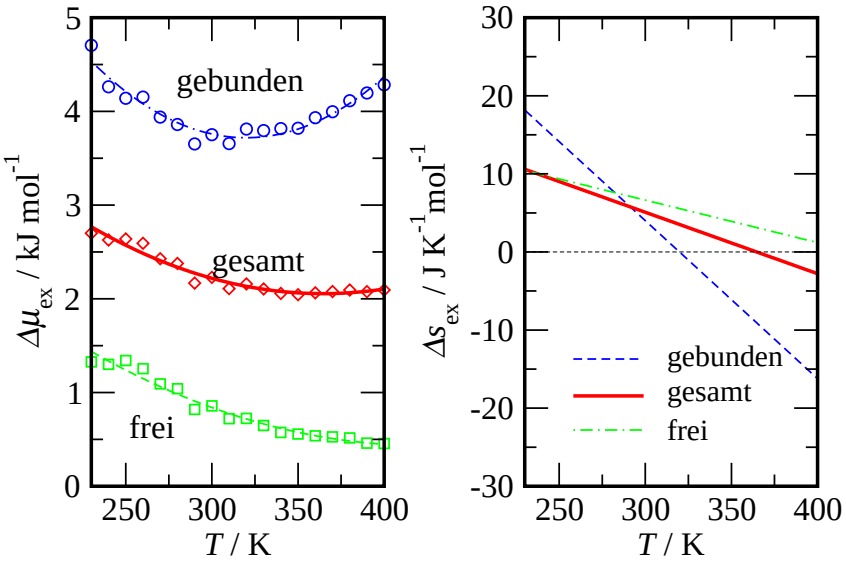

Abbildung 4.33.: Links: Exzeßchemische Potentialdifferenz von Methan in einer 3,846 molprozentigen NaCl-Lösung und reinem Wasser. Betrachtung auch für verschiedene Wasserregionen.
Rechts: Lösungsentropiedifferenz zwischen gelösten Methan in einer 3,846 molprozentigen NaCl-Lösung und Wasser. Betrachtung auch für verschiedenen Wasserregionen.

funktion zwischen Cl^- und Methan. Dies zeugt von der schwächeren Wasserpackung um das Anion. Das erste Maximum liegt jedoch insgesamt relativ tief bei Werten von unter 1,5, und es ist keine direkte Methan-Chlorid-Aggregation erkennbar. Es spricht dafür, daß der hohe Wert von $\Delta\mu_{ex}$ in dem gebundenen Wasser (siehe Abb. 4.32 und 4.33) hauptsächlich auf die abweisende Wirkung des Na^+ zurückzuführen ist. Die leichten Maximaerhöhungen bei Erhöhungen der Salzkonzentration sind in Übereinstimmung mit früheren Befunden [108]. So findet man für alle drei Paarkorrelationsfunktionen einen Anstieg von ca. 0,1 – 0,15 bei einer Erhöhung der Salzkonzentration von 0,990 auf 4,762 Molprozent. Da anscheinend keine der möglichen Kontakte Methan-(Wasser, Anion, Kation) stark bevorzugt sind, verhält sich der Salzeffekt relativ neutral. Dies spricht auch dafür, daß sich das exzeßchemische Potential $\Delta\mu_{ex}$ bei Salzkonzentrationserhöhung sowohl für das freie als auch gebunden Wasser analog ändert (linearer Anstieg, siehe Abb. 4.32).

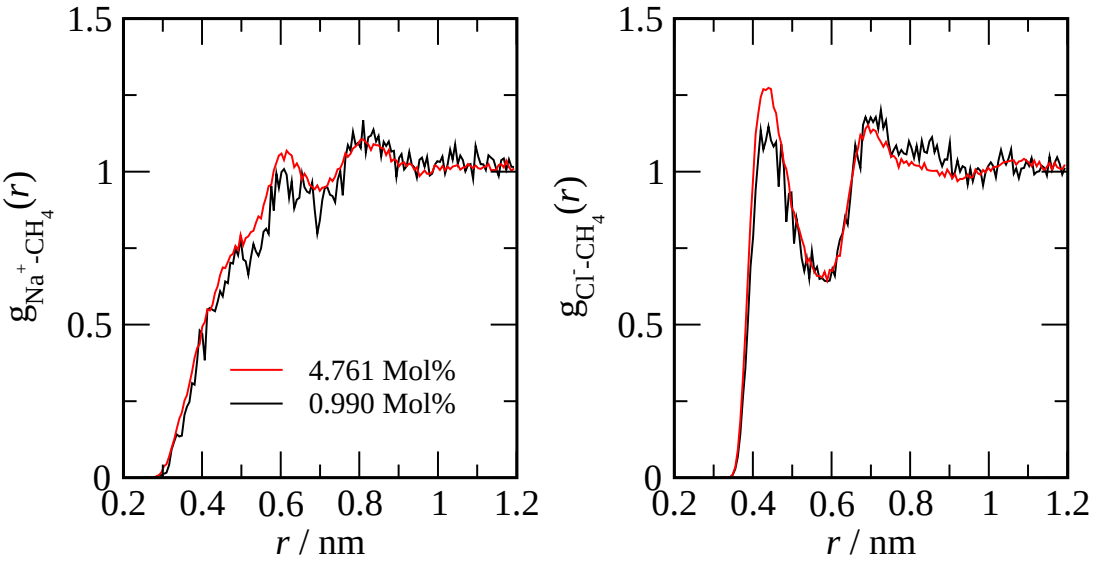

Abbildung 4.34.: Links: Paarkorrelationsfunktion zwischen Na^+ und insertierten Methan in wäßrigen NaCl-Lösungen
Rechts: Paarkorrelationsfunktion zwischen Cl^- und insertierten Methan in wäßrigen NaCl-Lösungen.

4.2.4. Zusammenfassung

Die Zugabe von NaCl zu Wasser führt zu ähnlichen Eigenschaftsänderungen wie eine Druckerhöhung. Obwohl der Druckeffekt stärker ist als der Salzeffekt, zeigt sich ebenfalls eine Abnahme der tetraedrischen LDL– zugunsten der dichteren HDL–Strukturen. Die Veränderung der Wasserstruktur tritt nicht nur lokal um die Ionen auf, sondern betrifft auch das freie Wasser. Gerade diese Wasserregion läßt sich sehr gut mit Wasser unter Druck vergleichen. Die Eigenschaftsänderungen durch die Zugabe von Salz sind im unterkühlten Bereich stärker ausgeprägt als bei höheren Temperaturen.

4.3. Eigenschaften verschiedener wäßriger Salzlösungen

Um den Einfluß verschiedener Salze auf die Struktur und Dynamik des Wassers zu zeigen, werden im folgenden Abschnitt die zuvor besprochenen Eigenschaften insbesondere für NaCl, NaI, CsCl und CsI diskutiert. Diese Salze wurden gewählt, da sie von den simulierten Ionen die „extremen" sind, d.h. es sind die jeweils größten und kleinsten betrachteten Kat- und Anionen und verdeutlichen somit die Effekte, die sich bei Änderung des Salzes ergeben. Hierbei werden Cs^+ und I^- im Vergleich zu den an-

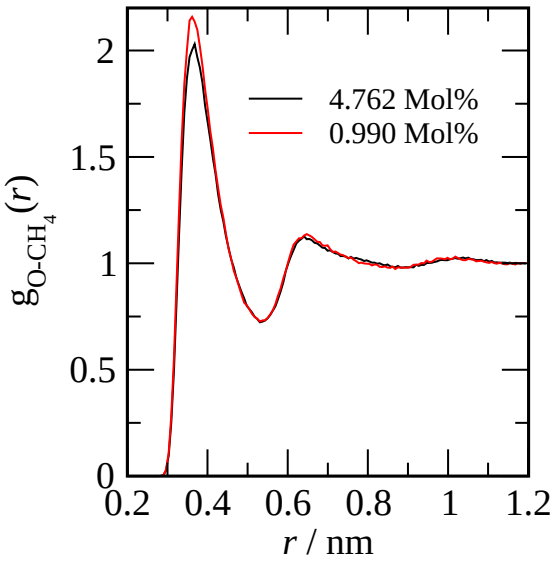

Abbildung 4.35.: Paarkorrelationsfunktion zwischen Wasser und insertierten Methan in wäßrigen NaCl-Lösungen

deren Ionen als unpolar angesehen, während Na^+ und Cl^- als polar bezeichnet werden. Um die Effekte stärker hervorzuheben, wird auch fast immer die höchste Salzkonzentration von 4,762 Molprozent beschrieben.
Ausgewählte Eigenschaften weiterer simulierter Salze werden im Anhang E vorgestellt.

4.3.1. Strukturelle Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt soll auf die stukturellen Unterschiede eingegangen werden, die sich in verschiedenen Alkalihalogenidlösungen ergeben.

Abb. 4.36 zeigt die Tetraedizitätsmaße des freien Wassers 4,762 molprozentiger Salzlösungen bei 230 und 300 K. Im unterkühlten Bereich zeigt das durch die Abwesenheit von Ionen „ungestörte" reine Wasser die größte Anzahl perfekter Tetraeder. Die Ionen in den Salzlösungen beeinflussen die Wasserstruktur alle dahingehend, daß einige tetraedrische Strukturen zugunsten der HDL-Strukturen verschwinden. Am geringsten ist dieser Effekt bei der CsI-Lösung ausgeprägt, die sowohl unpolare Kationen als auch unpolare Anionen besitzt. Danach folgen die CsCl- und NaI-Lösungen, mit jeweils einem unpolarem Kation bzw. Anion. Daß die Wassermoleküle in der CsCl-Lösung marginal tetraedrischer angeordnet sind als in der NaI-Lösung, zeugt von einem stärkeren Kationeneinfluß auf die Wasserstruktur. Die wenigsten tetraedrischen Strukturen zeigen sich in der NaCl-Lösung, weil diese am stärksten durch das kleine Kation und das

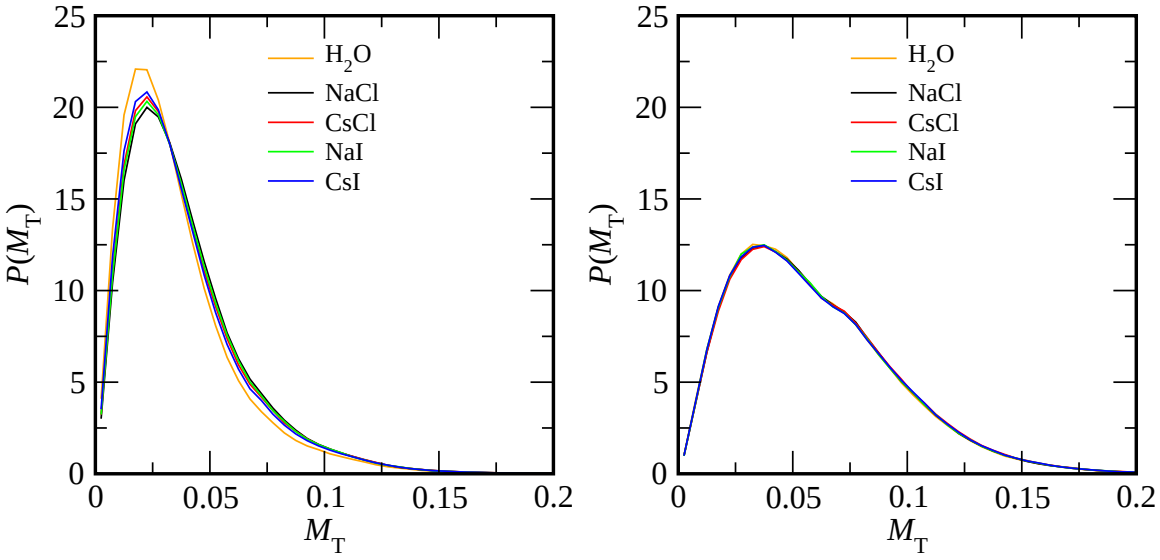

Abbildung 4.36.: Tetraedizitätsmaß des freien Wassers 4,762 molprozentiger NaCl-, CsCl-, NaI- und CsI-Lösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

kleine Anion verdrängt werden. Bei Raumtemperatur hingegen ist praktisch kein Unterschied in der Struktur des freien Wassers erkennbar, unabhängig davon, ob Salz und wenn ja, welches Salz vorliegt. Dies läßt nur die Schlußfolgerungen zu, daß entweder keine Unterschiede mehr im freien Wasser auszumachen sind; es sich also nicht mehr von reinem Wasser unterscheidet, oder daß das Tetraedizitätsmaß nicht aussagekräftig genug ist und allein nicht genug Informationen über die Struktur der Lösung liefern kann.

Der strukturelle Einfluß der Salze auf die Wasserstruktur wird sehr gut durch die Differenzpaarkorrelationsfunktionen $\Delta g_{xy}(r) = g_{xy}(r)_{\text{Salzlösung}} - g_{xy}(r)_{\text{Wasser}}$ wiedergegeben. Alle $\Delta g_{xy}(r)$-Funktionen sind für die Salzlösungen in den Abb. 4.37 4.38 und 4.39 bei 300 K dargestellt (Die jeweiligen Funktionen bei 230 K finden sich im Anhang E.1).

Bei allen drei Differenzpaarkorrelationsfunktionen zeigen sich bei den Caesiumhalogenidlösungen positive Abweichungen für das erste Maximum. Dies ist ein deutlicher Hinweis für stärkere Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu reinem Wasser. Dieser Effekt ist bei den CsI-Lösungen am stärksten ausgeprägt. Die Natriumhalogenidlösungen weisen eine Schwächung der Wasserstruktur aus, die bei den NaCl-Lösungen stärker zum Tragen kommt als in der NaI-Lösungen. Offensichtlich schwächen die kleinen polaren Ionen die Wasserstruktur, während die großen polaren Ionen die Wasserstoffbrückenbindungen verstärken, außerdem überwiegt der Kationeneffekt.

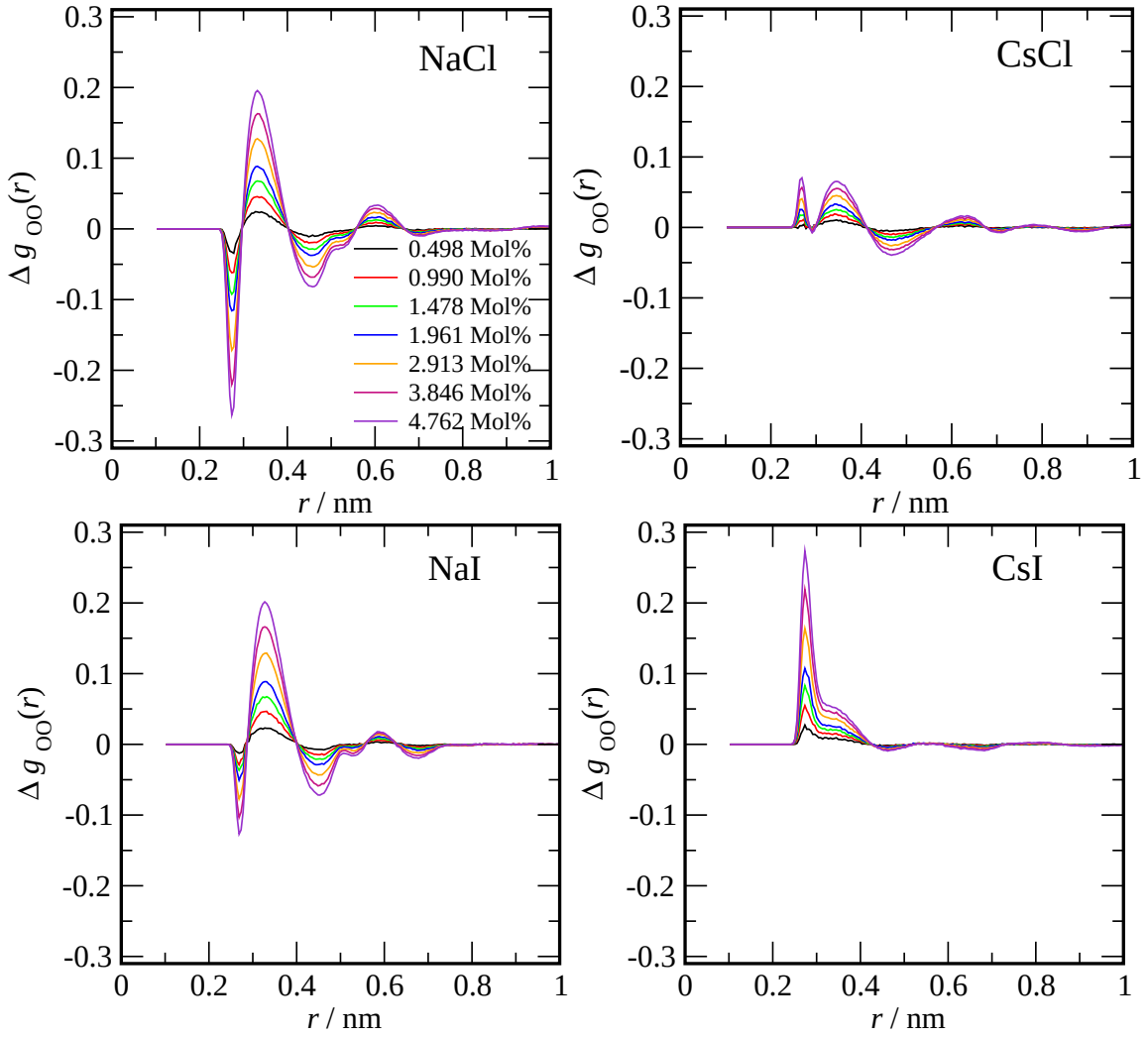

Abbildung 4.37.: $\Delta g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K. Oben links: NaCl, oben rechts: CsCl, unten links: NaI und unten rechts: CsI.

Eine Bestätigung dieser Reihenfolge erhält man durch ATR-IR-Experimente (**A**bgeschwächte **T**otal**r**eflektions**i**nfa**r**otspektroskopie) [139]. Abb. 4.40 zeigt die Differenzspektren von reinem Wasser und verschiedenen Alkalichloridlösungen als Funktion der Salzkonzentrationen bei 303 K. [1]

Das Hauptaugenmerk soll nun im folgenden auf die kleinen Banden um ca. 3650 cm^{-1} gerichtet werden, die die quasi freien OH-Banden repräsentieren. Abb. 4.41 zeigt diesen Wellenzahlbereich vergrößert für 2 M und 4 M Salzlösungen. Zudem sind die gefitteten

[1] Hiermit möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Julian Riemenschneider für die Aufnahme der Spektren bedanken.

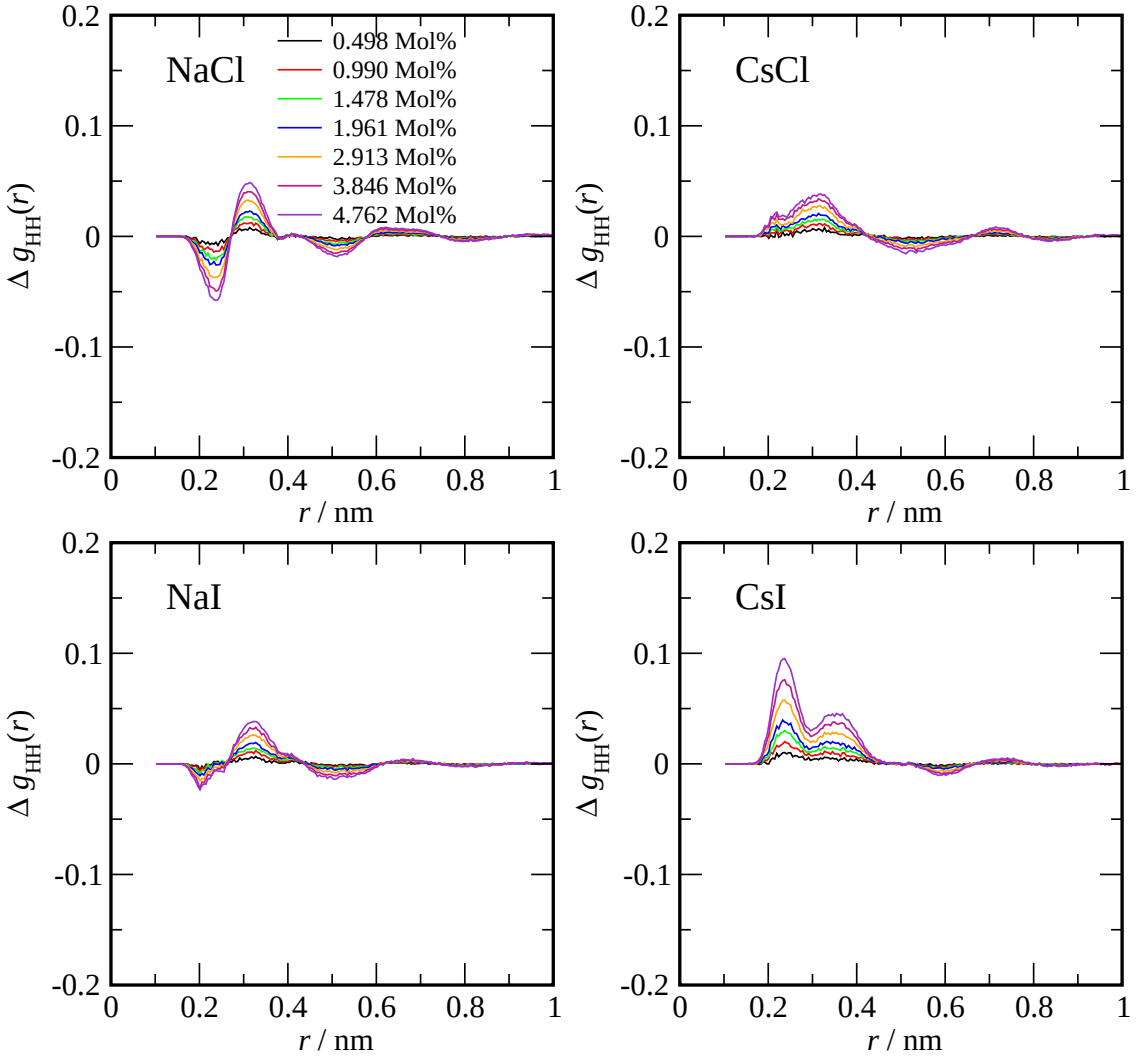

Abbildung 4.38.: $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K. Oben links: NaCl, oben rechts: CsCl, unten links: NaI und unten rechts: CsI.

Voigt-Funktionen jeder Bande gegeben.

Mit reinem Wasser verglichen, sind die Intensitäten dieser quasi freien OH-Bindungs-Banden in allen Salzlösungen geringer. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da eine erhöhte Salzkonzentration mit einer steigenden Anzahl an Cl^--Ionen einhergeht, die Bindungen zu den zuvor freien OH-Gruppen ausüben, die damit nicht mehr frei sind und somit die Bande bei ca. 3650 cm^{-1} reduzieren. Dennoch ist es scheinbar nicht klar, warum sich die Banden in den unterschiedlichen Salzlösungen unterscheiden, da sie gleich konzentriert sind und damit die gleiche Anzahl an Cl^- enthalten. Die Anzahl

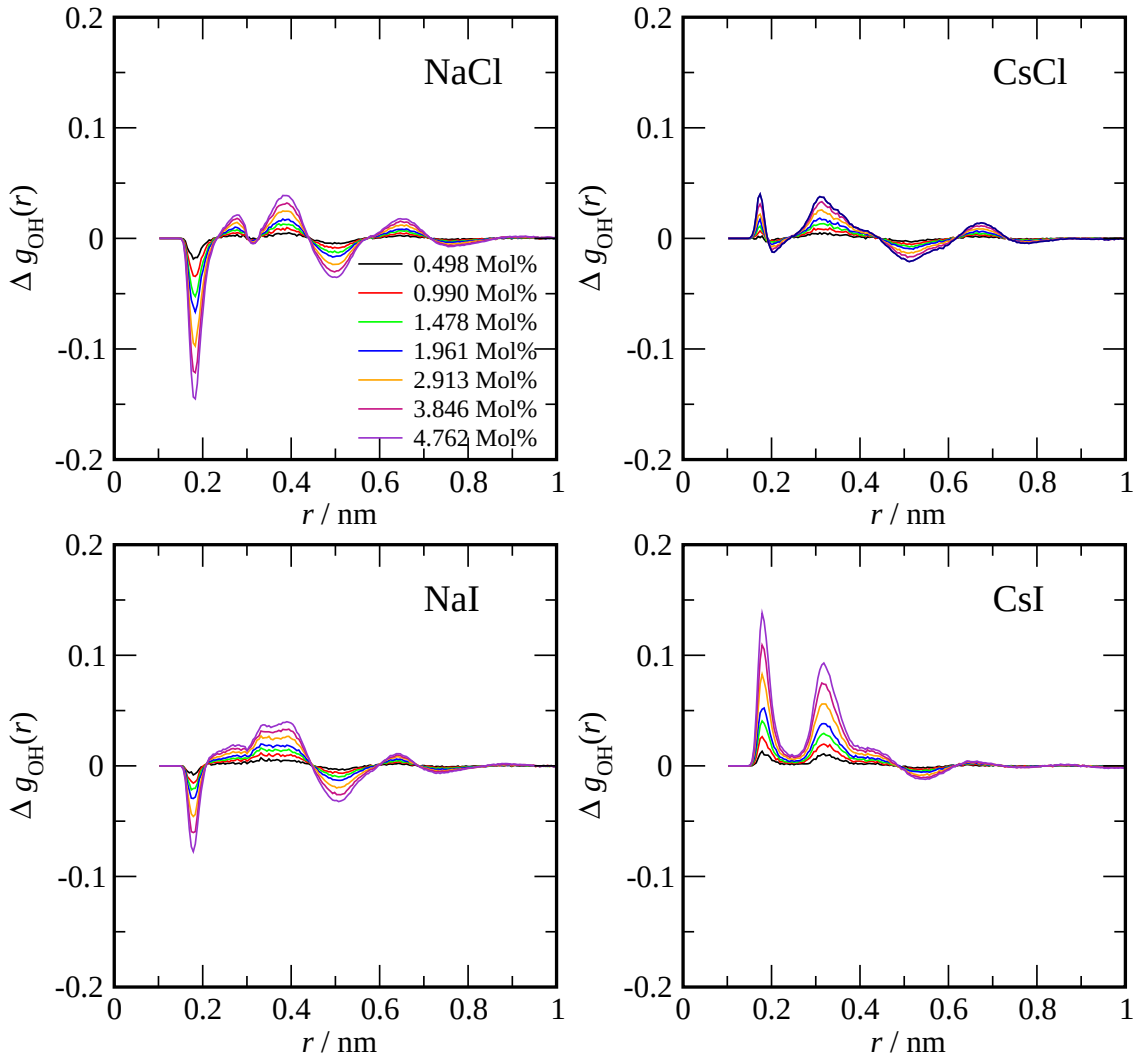

Abbildung 4.39.: $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K. Oben links: NaCl, oben rechts: CsCl, unten links: NaI und unten rechts: CsI.

der freien OH-Bindungen wird offensichtlich in der Reihenfolge Na^+, K^+, Rb^+ und Cs^+ reduziert. Die Erklärung für dieses Phänomen liegt im freien Wasser begründet. Weniger freie OH-Bindungen entstehen, wenn die Wassermoleküle stärker in Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden werden, was durch eine höhere Anzahl tetraedrischer Strukturen gewährleistet wird. Dieser experimentelle Befund stimmt also sehr gut mit den Interpretationen der Differenzpaarkorrelationen überein.

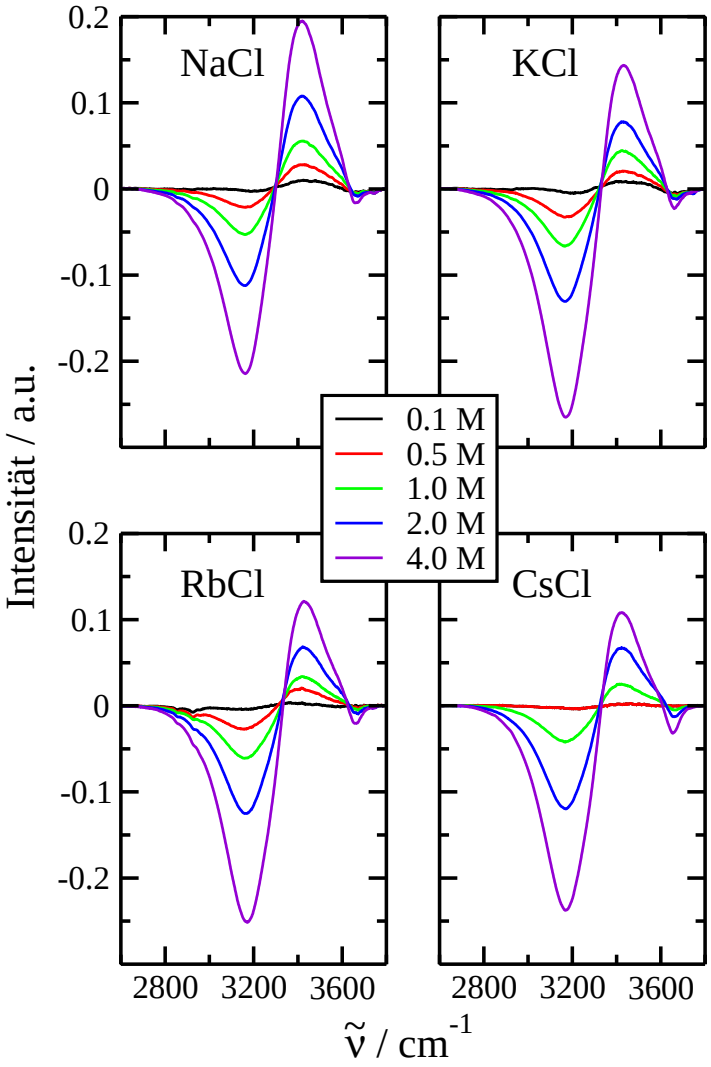

Abbildung 4.40.: ATR-IR-Differenzspektrum zwischen reinem Wasser und wäßrigen Salzlösungen bei 303 K von Riemenschneider et al. [139].

4.3.2. Dynamische Eigenschaften

Gesamtdynamik

Das Gesamtdynamikverhalten 4,762 molprozentiger Salzlösungen ist in Abb. 4.42 dargestellt.

Es ergeben sich nach oben geöffnete Parabeln, die bei den Salzlösungen deutlich breiter sind als bei reinem Wasser. Die Parabeln der Caesiumhalogenid-Lösungen liegen oberhalb, die der Natriumhalogenid-Lösungen unterhalb der des reinen Wassers, während die Änderungen durch die unterschiedlichen Anionen nur sehr gering sind. Dies zeigt,

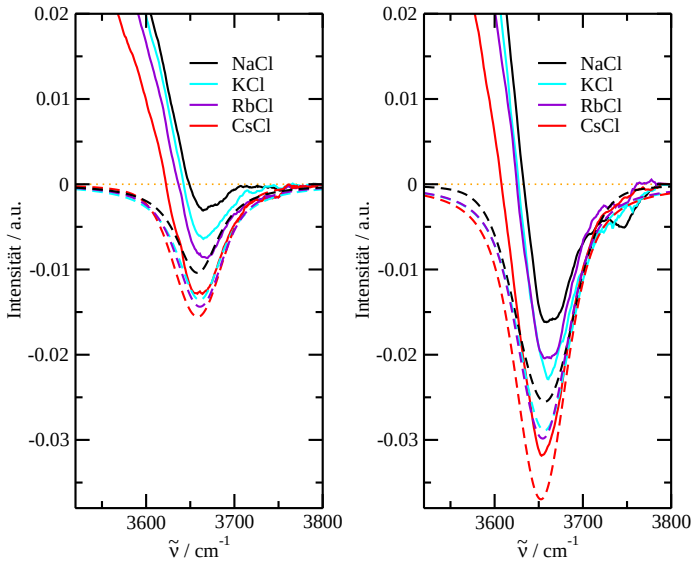

Abbildung 4.41.: ATR-IR-Differenzspektrum von reinem Wasser und 2 M (links) und 4 M (rechts) wäßrigen Alkalihalogenidlösungen für die quasi freien OH-Bindungen bei 303 K von Riemenschneider et al. [139].

daß das Gesamtdynamikverhalten praktisch nur vom Kation bestimmt wird. Durch die Aufweitung der Parabeln mit zunehmender Salzkonzentration ergeben sich bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen Schnittpunkte der Kurven für die Caesiumhalogenidlösungen und für Wasser. Der Anioneneffekt ist nur sehr schwach ausgeprägt und zwar in der Weise, daß die Parabeln für die Chloridlösungen in Relation zu den Iodidlösungen leicht zu höheren Temperaturen verschoben sind. Dennoch darf man bei der Interpretation nicht vergessen, daß es sich hierbei um ein Produkt zweier Größen handelt, deren Fehler sich kompensieren bzw. verstärken können. Es kann aber mit Bestimmtheit festgehalten werden, daß das Kation für die Gesamtdynamik entscheidend ist. Inwieweit die Kat- und Anioneneffekte für die Translation bzw. Rotation allein verantwortlich sind, wird in den nächsten Abschnitten untersucht.

Selbstdiffusionskoeffizienten

Abb. 4.43 zeigt die verschiedenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle in 4,762 molprozentigen Salzlösungen in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Bei höheren Temperaturen zeigt sich zunächst bekanntes lineares Temperaturverhalten, das sich erst im Bereich tieferer Temperaturen ändert, was am Abknicken der Kurven zu erkennen ist. Dieser Effekt ist bei reinem Wasser am schnellsten zu sehen, die Salzlö-

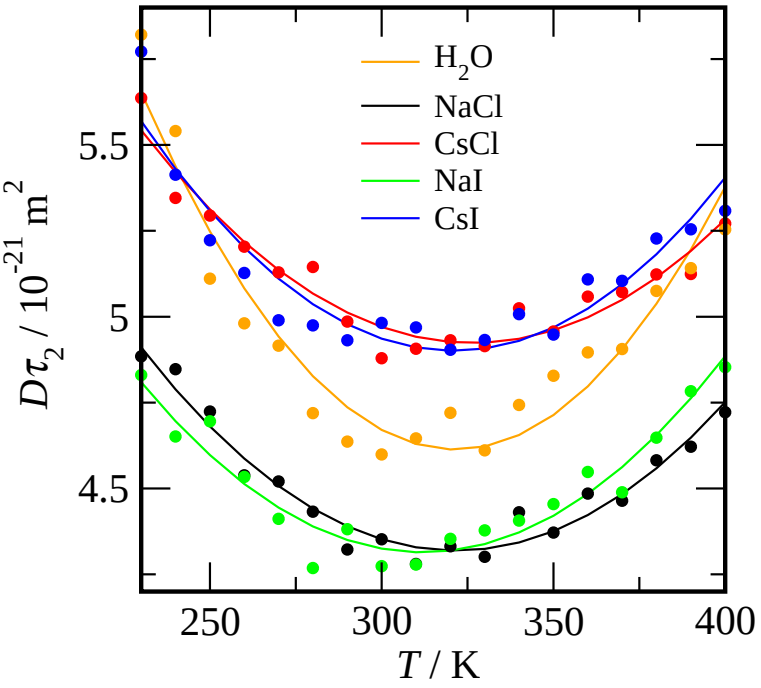

Abbildung 4.42.: Gekoppeltes $D \cdot \tau_2$-Verhalten für 4,762 molprozentige wäßrige Salzösungen.

sungen verzögern dieses Abknicken zu tieferen Temperaturen hin.

Bei hohen Temperaturen ist wie erwartet das reine Wasser am schnellsten. Am zweitschnellsten bewegt sich das Wasser der CsI-Lösung, also derjenigen, die sowohl ein relativ unpolares Kation als auch ein unpolares Anion aufweist. Es folgen mit NaI und CsCl diejenigen Salze, die nur ein ein unpolares Ion enthalten, während NaCl mit dem stärksten polaren Kation und stärksten polaren Anion die langsamsten Wassermoleküle aufweist. Im unterkühlten Bereich wird die Dynamik jeder Salzlösung, wie im Kapitel 4.2.2 beschrieben, durch die Ionen angeregt. Die Reihenfolge der Salzlösungen bleibt aber die gleiche mit der Ausnahme, daß die Wassermoleküle der CsCl-Lösung fast so schnell sind wie die der CsI-Lösung. Insgesamt ist festzustellen, daß sowohl Na^+ als auch Cl^- die Wassermoleküle stärker an sich binden als Cs^+ und I^- und diese damit verlangsamen. Interessanterweise scheint jedoch der Kationeneffekt im unterkühlten Bereich deutlich stärker zu sein. Das spricht dafür, daß der von Chatterjee gefundene Fakt, daß strukturbildende Ionen bei tiefen Temperaturen schließlich strukturbrechend wirken [140], überwiegend auf das Kation zurückzuführen ist.

Sehr schön kann der Salzeffekt wiedergegeben werden, wenn die Auftragung des Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in den salzlösungen gegen den Selbstdiffusionsko-

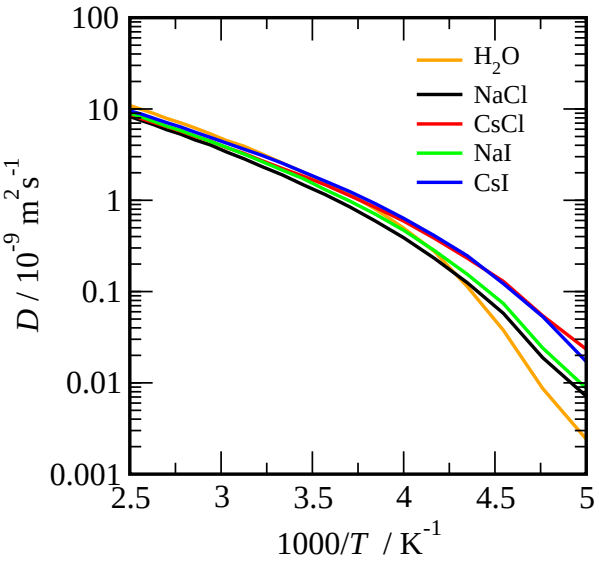

Abbildung 4.43.: Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in 4,762 molprozentigen Salzlösungen.

effizient des reinen Wassers gewählt wird (siehe Abb. 4.44). Es zeigt sich, daß die Kurven der NaCl- und NaI-Lösung sich sehr ähneln, ebenso wie die für die CsCl- und CsI-Lösung (die Werte für die Iodidlösungen liegen jeweils leicht unterhalb der Chloridlösungen). Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Aktivierungsenergien E_{Diff} der Selbstdiffusion des Wassers in 4,762 molprozentigen Salzlösungen. So zeigen diese sowohl für die NaCl- und NaI-Lösungen (27,11 und 26,48 kJ mol^{-1} zwischen 230 und 250 K und 16,96 und 15,80 kJ mol^{-1} zwischen 290 und 310 K) als auch für die CsCl- und CsI-Lösungen (22,37 und 22,57 kJ mol^{-1} zwischen 230 und 250 K und 14,37 und 15,35 kJ mol^{-1} zwischen 290 und 310 K) ähnliche Werte.

Analog zu der Betrachtung von NaCl aus dem Abschnitt 4.2.2 wurde auch hier zum näheren Verständnis die Kurzzeitdynamiken in den verschiedenen Wasserbereichen betrachtet. Bei dieser Eigenschaft muß berücksichtigt werden, daß die Hydratschalen um Cs^+ und I^- größer sind als diejenigen von Na^+ und Cl^-. Dies spricht natürlich dafür, daß sich mehr Wassermoleküle in den Hydratschalen und weniger im freien Wasser befinden. Die Tabellen 4.3 und 4.4, die die unterschiedlichen Verteilungen der Wassermoleküle in den CsI-Lösungen zeigen, unterstreichen im Vergleich zu den Tabellen 4.1 und 4.2 das Gesagte.

Die Unterschiede in der Dynamik des Wassers bei verschiedenen Salzlösungen zeigen sich am stärksten für die Wassermoleküle in der ersten Hydratschale. Abb. 4.45 zeigt

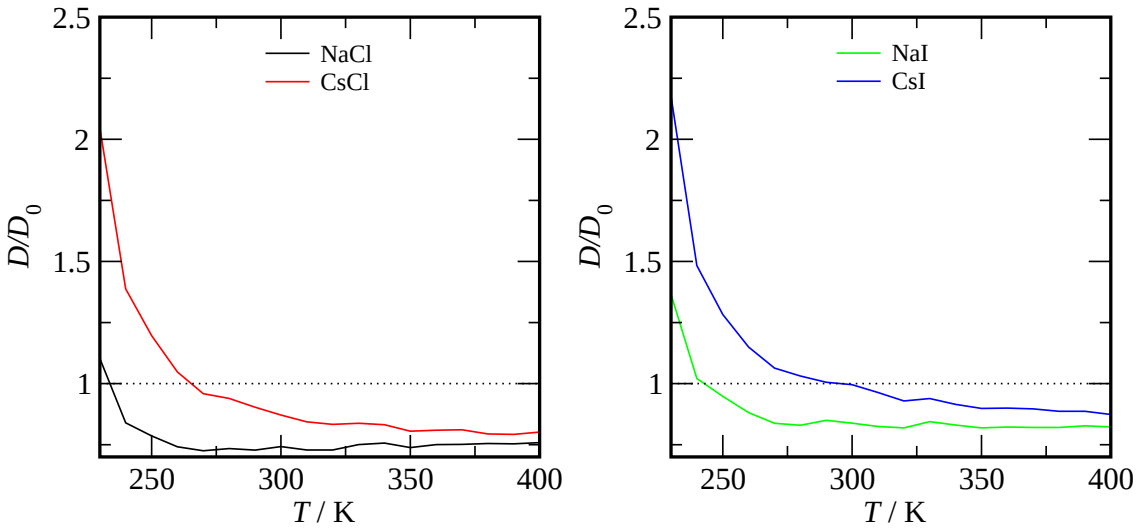

Abbildung 4.44.: Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in 4,762 molprozentigen Salzlösungen in Relation zu reinem Wasser.

Tabelle 4.3.: Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von CsI-Lösungen bei $T = 230\,\mathrm{K}$.

c /Molprozent	N_1 /%	N_2 /%	N_{frei} /%
0,498	8,47	6,50	85,03
0,990	15,31	10,47	74,22
1,478	22,28	14,59	63,13
1,961	27,28	16,13	56,59
2,913	36,93	19,29	43,78
3,846	45,17	20,89	33,94
4,762	52,49	21,26	26,25

Tabelle 4.4.: Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von CsI-Lösungen bei $T = 300\,\mathrm{K}$.

c /Molprozent	N_1 /%	N_2 /%	N_{frei} /%
0,498	8,75	6,13	85,12
0,990	16,55	10,68	72,76
1,478	23,47	14,02	62,51
1,961	29,59	16,40	54,01
2,913	40,41	19,37	40,22
3,846	49,01	20,38	30,61
4,762	56,96	20,37	23,67

die Kurzzeitdynamiken des Wassers der ersten Hydratschalen einer 0,498 molprozentigen NaCl- und einer gleichkonzentrierten CsI-Lösung bei 230 und 300 K im Vergleich zu reinem Wasser. Wie zu erwarten war, sind in beiden Fällen die Beweglichkeiten der Wassermoleküle der CsI-Lösung größer als in der NaCl-Lösung. Dies liegt daran, daß diese durch die kleineren Ionen relativ stark gebunden werden und sich somit weniger schnell bewegen können. Im unterkühlten Bereich ist, wie aus Abschnitt 4.2.2 bekannt, das Wasser in der Hydratschale des Na^+ am langsamsten, während sich die Dynamik vom Wasser der Hydratschale des Cl^- und reinem Wasser kaum unterscheidet. Ebenso sind die Geschwindigkeiten der Wassermoleküle von Cs^+ und I^- sehr groß. Diese sind auch bei Raumtemperatur am größten, hier jedoch nur leicht mehr als reines Wasser. Interessanterweise unterscheiden sich die Geschwindigkeiten der Wassermoleküle der Na^+- und Cl^--Lösungen bei Raumtemperatur deutlich weniger als bei 230 K.

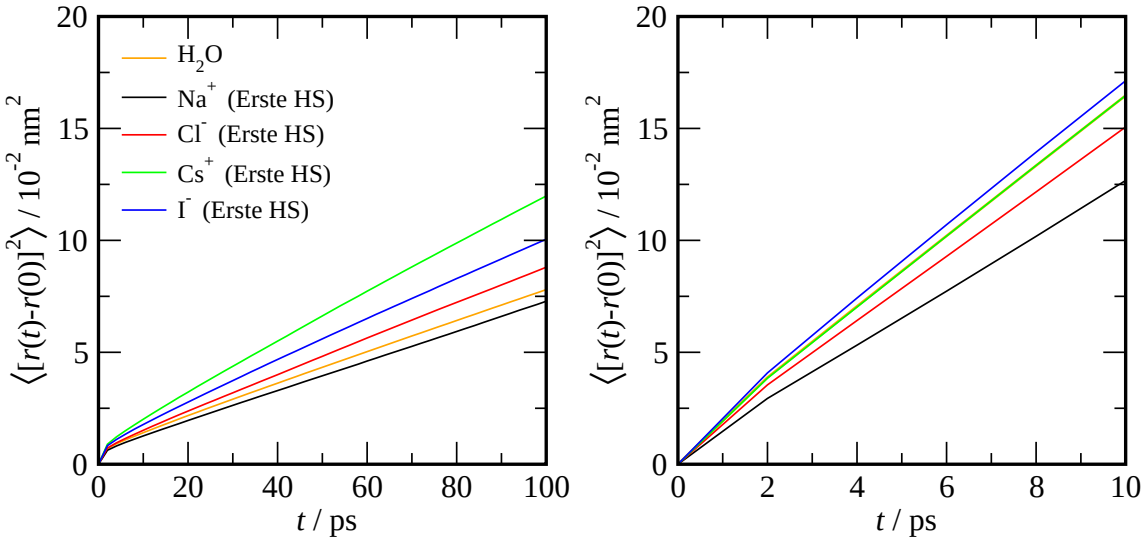

Abbildung 4.45.: Mittleres Verschiebungsquadrat des Wassers der ersten Hydratschale 0,498 molprozentiger Salzlösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

Abb. 4.46 zeigt die Kurzzeitdynamiken des freien Wassers 4,762 molprozentiger Salzlösungen bei 230 und 300 K im Vergleich zu reinem Wasser. Im unterkühlten Bereich ist wie zu erwarten das reine Wasser am langsamsten. Danach folgt die NaCl-Lösung, bei der sowohl das Kation als auch das Anion relativ starke Hydratschale ausbilden. Das sich darauffolgend am langsamsten bewegende freie Wasser der NaI-Lösung unterstreicht, daß die Na^+-Wasser-Wechselwirkungen offenbar so stark sind, daß sie noch deutlich außerhalb der beiden ersten Hydratschalen zu merken sind.

Bei Raumtemperatur ändert sich das Verhalten deutlich. Hier ist das freie Wasser

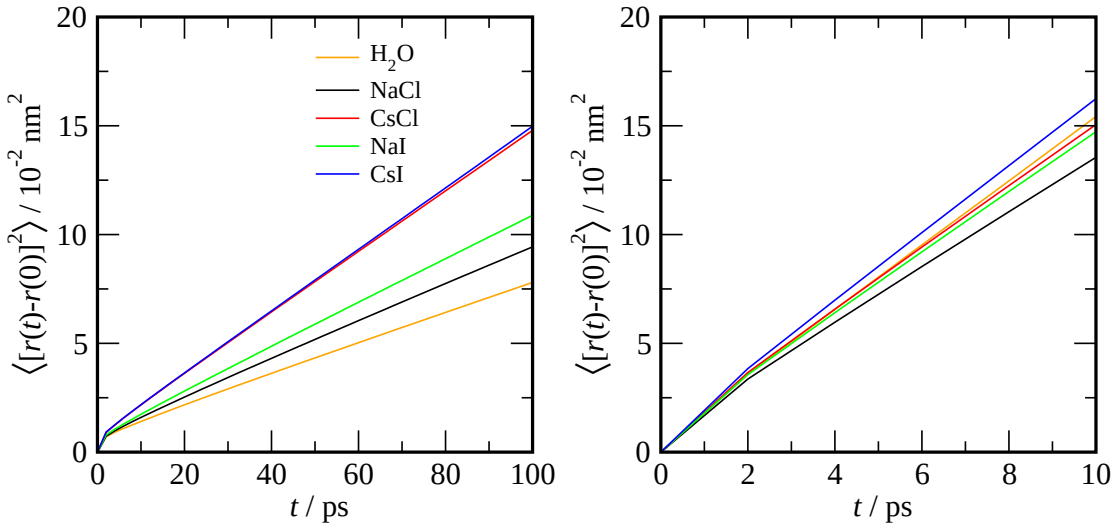

Abbildung 4.46.: Mittleres Verschiebungsquadrat des freien Wassers 4,762 molprozentiger Salzlösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

der NaCl-Lösung mit deutlichem Abstand das langsamste, gefolgt von der NaI- und der CsCl-Lösung, die sich jedoch nur geringfügig voneinander unterscheiden. Dies zeigt deutlich, daß der Kationeneffekt, der im unterkühlten Bereich doch deutlich stärker als der Anioneneffekt ist, bei Raumtemperatur nicht mehr eine so dominante Rolle spielt. Erstaunlicherweise ist das freie Wasser der CsI-Lösung beweglicher als das in reinem Wasser. Das deutet darauf hin, daß in diesem Fall ziemlich genau ein „Optimum" in der Dynamik erreicht wurde wie z.B bei reinem Wasser und einem Druck von 1000 bar bei dieser Temperatur.

Insgesamt muß aber festgestellt werden, daß die Effekte, die sich durch die Ionen ergeben, eindeutig auch für die Wassermoleküle gelten, die weit von diesen Ionen entfernt sind und die Anwesenheit der Ionen direkt nicht spüren. Diese Effekte sind sowohl konzentrations- als auch ionenabhängig. Weiterhin gibt es deutliche Unterschiede zwischen Raumtemperatur und dem unterkühlten Bereich.

Umorientierungszeiten

Abb. 4.47 zeigt die Umorientierungszeiten des $\overrightarrow{\mathrm{OH}}$-Vektors für Wasser in 4,762 molprozentigen Salzlösungen.

Es zeigt sich ein vollkommen anderes Verhalten der rotatorischen Diffusion bei tieferen und bei höheren Temperaturen. Im stark unterkühlten Bereich zeigt sich der höchste τ_2-

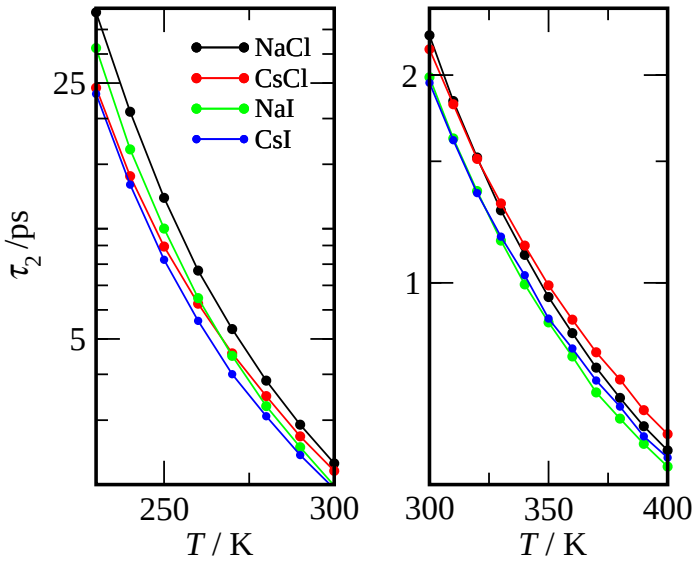

Abbildung 4.47.: Umorientierungszeiten des Wassers in 4,762 molprozentigen Salzlösungen bei niedrigen (links) und hohen Temperaturen (rechts).

Wert bei der NaCl-, gefolgt von der NaI-, mit deutlichem Abstand vor der CsCl- leicht vor der CsI-Lösung folgend. Die Unterschiede der rotatorischen Diffusion werden also genau wie bei der Translation im unterkühlten Bereich hauptsächlich durch das Kation bestimmt. Die starke Hemmung der Bewegung durch die Wechselwirkungen zwischen Na^+ und dem Wasser sind für den hohen Wert der Umorientierungszeit verantwortlich.

Bei hohen Temperaturen zeigt sich ein anderes Verhalten. Hier rotieren die Wassermoleküle der NaI-Lösung am schnellsten, gefolgt von denen der CsI-Lösung. Danach folgen die der NaCl- vor denen der CsCl-Lösung. Es fällt also auf, daß hier das kleinere Kation für die schnellere Dynamik verantwortlich ist. Ebenfalls bemerkenswert ist, daß im unterkühlten Bereich die Salzlösungen mit dem gleichen Kation ähnliche Werte in den Umorientierungszeiten zeigen (so ist die Reihenfolge: NaCl, NaI, CsCl und CsI nach τ_2-Werten, während im warmen Bereich offensichtlich die Anionen die wichtigere Rolle spielen, die Reihenfolge lautet hier: CsCl, NaCl, CsI und NaI).

Einen guten Überblick über das Verhalten der Umorientierungszeiten liefert auch hier der Bezug auf die Reorientierung des reinen Wassers. Abb. 4.48 stellt diesen für die Kationenabhängigkeit dar.

Sowohl bei den Chlorid- als auch bei den Iodidlösungen ist sehr gut der Kreuzungspunkt bei ca. 330 K zu erkennen. Bei tieferen Temperaturen ist die Rotation der Wassermoleküle der Caesiumlösungen beschleunigt, bei höheren Temperaturen rotieren die

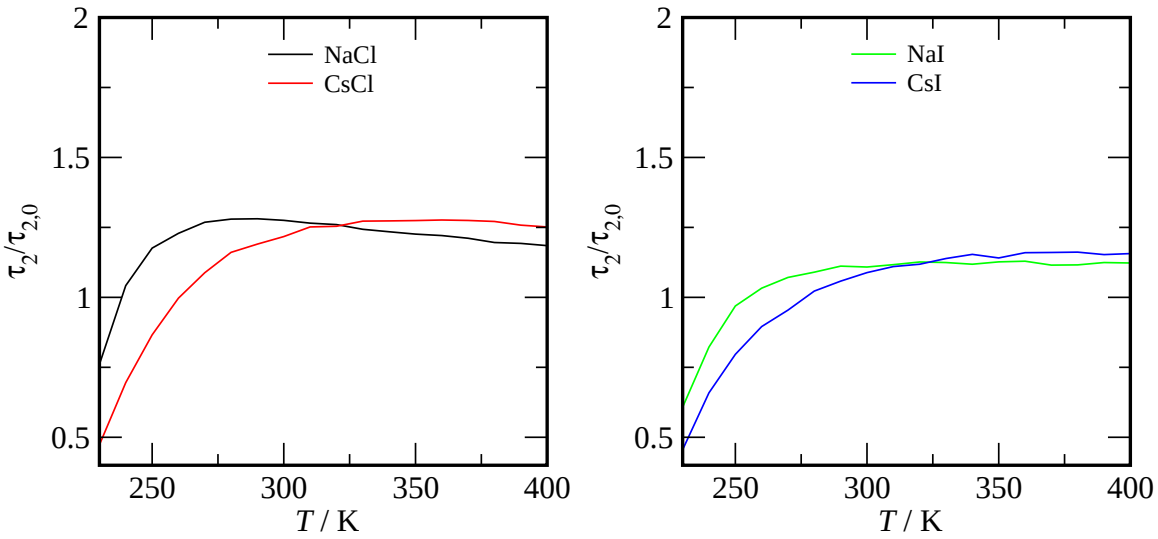

Abbildung 4.48.: Kationenabhängigkeit der Umorientierungszeiten des Wassers von 4,762 molprozentigen Chlorid- (links) und Iodidlösungen (rechts) in bezug auf reines Wasser.

Wassermoleküle der Natriumlösungen schneller. Warum bei den hohen Temperaturen die größeren Kationen eine schnellere Rotation bedeuten, ist komplexer; möglicherweise sind Ionenpaarbildungseffekte dafür verantwortlich.

Abb. 4.49 zeigt die Anionenabhängigkeit der Reorientierung der Wassermoleküle für 4,762 molprozentige Salzlösungen. Es zeigt sich, daß für den gesamten betrachteten Temperaturbereich die Umorientierungszeiten für die Wassermoleküle in den Chloridlösungen größer sind als für die der Iodidlösungen. Bei den Caesiumhalogenidlösungen ergibt sich im unterkühlten Bereich durch die verschiedenen Anionen Cl^- und I^- praktisch kein Unterschied.

Die Betrachtung der Aktivierungsenergien für die Reorientierung in wäßrigen Salzlösungen zeigt ebenfalls analog zur Diffusion die starke Kationenabhängigkeit. So zeigen diese sowohl für die NaCl- und NaI-Lösungen (27,91 kJ mol^{-1} und 27,18 kJ mol^{-1} zwischen 230 und 250 K und 17,32 und 16,97 kJ mol^{-1} zwischen 290 und 310 K) als auch für die CsCl- und CsI-Lösungen (23,88 und 24,97 kJ mol^{-1} zwischen 230 und 250 K und 14,99 und 15,06 kJ mol^{-1} zwischen 290 und 310 K) ähnliche Werte.

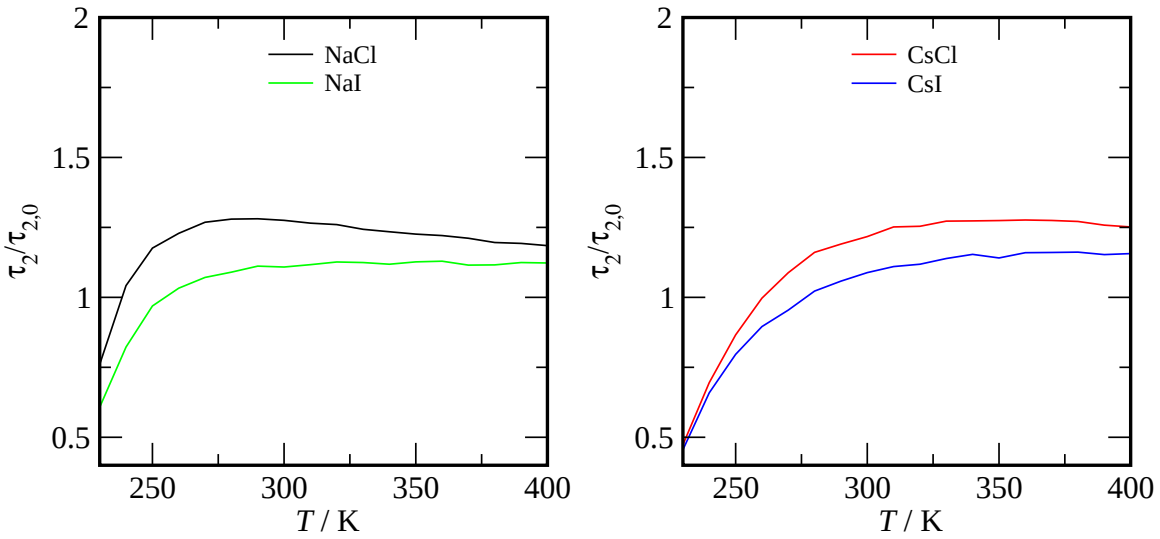

Abbildung 4.49.: Anionenabhängigkeit der Umorientierungszeiten des Wassers von 4,762 molprozentigen Natrium- (links) und Caesiumlösungen (rechts) in Relation zu reinem Wasser.

4.3.3. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, inwieweit die Löslichkeitseigenschaften von Methan in wäßrigen Salzlösungen von der Art des Salzes abhängen. Abb. 4.50 (links) zeigt das exzeßchemische Potential von Methan in 3,846 molprozentigen ($c \approx 2\,\mathrm{mol/L}$) NaCl-, CsCl-, NaI- und CsI-Lösungen in einem Temperaturbereich von 230 bis 400 K im Vergleich zu reinem Wasser.

Verglichen mit reinem Wasser sind die exzeßchemischen Potentiale des Methans in den Salzlösungen erhöht, wobei die Erhöhung bei der NaCl-Lösung (also kleines Kation und kleines Anion) am stärksten und bei CsI-Lösung (großes Kation und großes Anion) am geringsten ist. Dies ist mit den bisher gezeigten Einflüssen der verschiedenen Salze eindeutig zu verstehen: Während das CsI die Struktur der Wassermoleküle nur geringfüg stört, bindet die Zugabe von NaCl die Wassermoleküle stark an die Ionen, und die LDL-Strukturelemente, die eine gute Löslichkeit apolarer Teilchen bedeuten, verschwinden zu einem höheren Anteil. Ein interessantes Verhalten zeigt sich bei den Salzen CsCl und NaI, also den Salzen, die ein großes und ein kleines Ion beinhalten. Bei tiefen Temperaturen ist das μ_{ex} des Methans der NaI-Lösung deutlich höher als das μ_{ex} in der CsCl-Lösung. Je tiefer die Temperatur ist, umso näher rücken die Werte der NaCl- und NaI-Lösungen zusammen. Offensichtlich ist in diesem Temperaturbereich

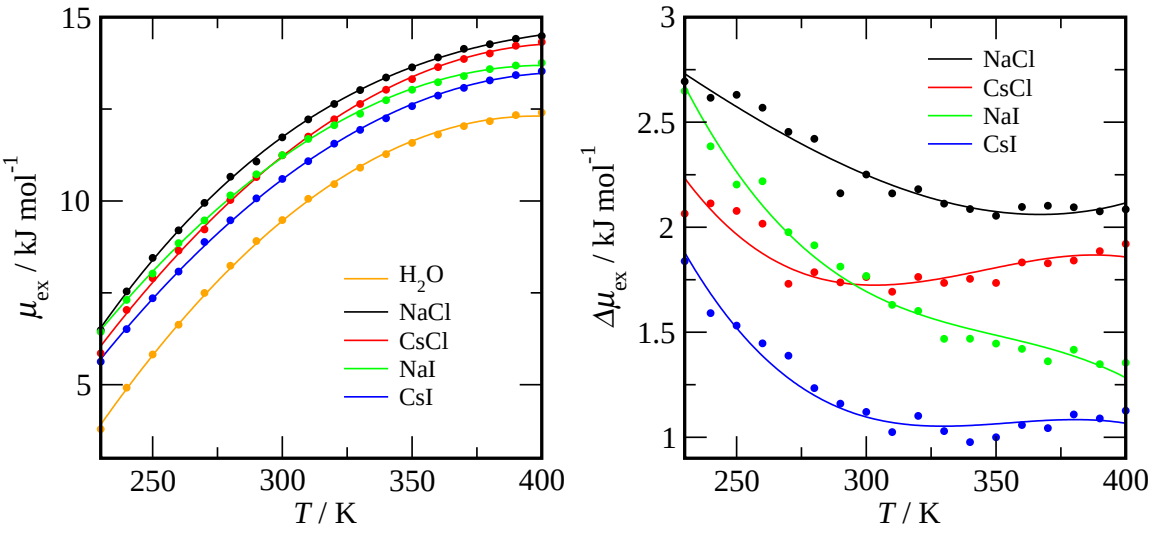

Abbildung 4.50.: Links: Exzeßchemisches Potential von Methan 3,846 molprozentiger wäßriger Salzlösungen.
Rechts: Differenzen des Exzeßchemischen Potential von Methan in 3,846 molprozentiger wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser.

das Kation überwiegend für den Einfluß auf das Löslichkeitsverhalten verantwortlich. Wird nun die Temperatur erhöht, so fällt auf, daß die Kurve für die CsCl-Lösung stärker ansteigt als für die NaI-Lösung. Die Werte für die exzeßchemischen Potentiale von CH_4 nähern sich einander an, bis es einen Kreuzungspunkt im Bereich um Raumtemperatur gibt. Danach steigt das μ_{ex} der CsCl-Lösung weiterhin stärker an und erreicht praktisch ähnliche Werte wie die NaCl-Lösung. Die exzeßchemischen Potentiale des Methans der NaI-Lösung nähern sich den Werten für die CsI-Lösung an. Offensichtlich ist bei den hohen Temperaturbereichen das Anion für den Einfluß auf das Löslichkeitsverhalten hauptverantwortlich.
Die reinen Salzeffekte, dargestellt als Differenzen des exzeßchemischen Potential $\Delta\mu_{ex}$ zwischen $\mu_{ex,Salzlösung} - \mu_{ex,Wasser}$ sind in Abb. 4.50 (rechts) zu sehen. Interessant hierbei ist, daß bei der CsI-Lösung (also sowohl unpolares Kat- und Anion) das $\Delta\mu_{ex}$ sich ab einer Temperatur von ca. 300 K nicht mehr ändert.

Wie kann man nun das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten bei tiefen und hohen Temperaturen verstehen? Die naheliegendste Lösung scheint in temperaturabhängigen Unterschieden in der Wasserstruktur zu liegen. Daher wurden zuerst die Packungsdichten (siehe Abschnitt 2.3.7) der verschiedenen Salzlösungen untersucht. Abb. 4.51 und Abb. 4.52 zeigen die verschiedenen η-Werte für unterschiedlich konzentrierte NaCl-, CsCl-, NaI-, und CsI-Lösungen bei 230, 300, 350 und 400 K.

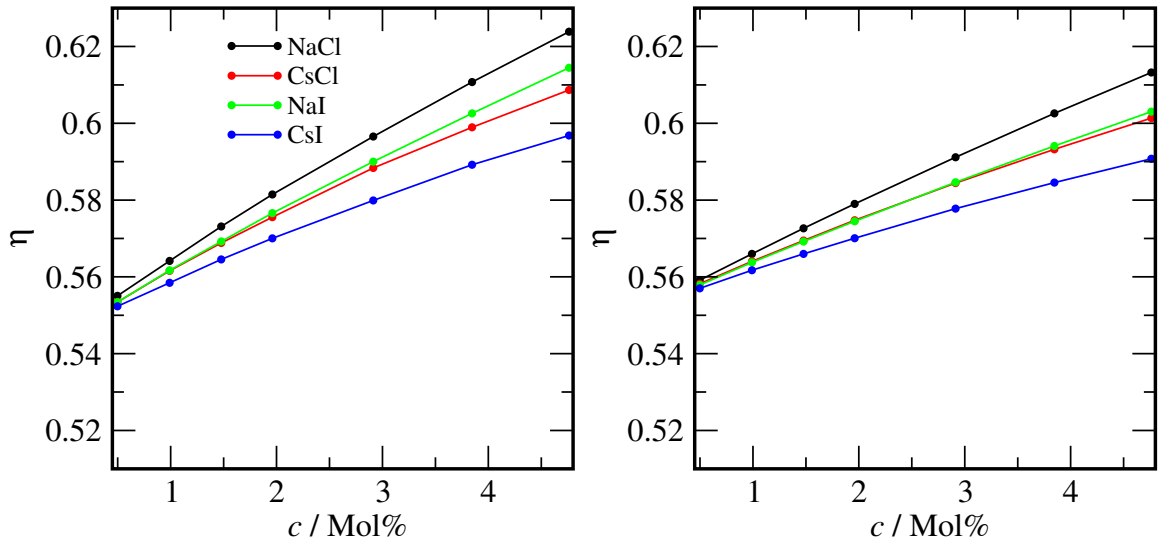

Abbildung 4.51.: Packungsdichten wäßriger Salzlösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

Bei allen vier Temperaturen zeigt sich für die NaCl-Lösungen die größten Packungsdichten, also die geringsten freien Volumina, während die CsI-Lösungen die geringsten Packungsdichten, also die größten freien Volumina aufweisen. Dies entspricht dem in Abb. 4.50 gezeigten Löslichkeitsverhalten. Im unterkühlten Bereich bei 230 K weisen die wäßrigen Lösungen von CsCl und NaI ähnliche Packungsdichten auf, erst bei Konzentrationen von mehr als drei Molprozent nimmt die Packungsdichte bei NaI stärker zu, was der schlechteren Löslichkeit von Methan entsprechen würde. Bei Raumtemperatur gibt es keinen signifikanten Unterschied der Packungsdichten zwischen den CsCl- und NaI-Lösungen. Dies entspricht ungefähr dem Kreuzungspunkt aus Abb. 4.50. Während bei 350 K die η-Werte der CsCl- und NaI-Lösungen praktisch keine merkbaren Unterschiede aufweisen, liegt erst bei 400 K der Wert der CsCl-Lösung leicht oberhalb dem der NaI-Lösung. Es läßt sich also zusammenfassen, daß sich für diesen Temperaturbereich das Löslichkeitsverhalten der verschiedenen Salzlösungen mit den Packungsdichten nicht vollständig erklären läßt.
Man könnte anmerken, daß das Kriterium der Packungsdichte, die freien Volumina der Teilchen unter der Annahme kugelförmiger Gestalt über die Lennard-Jones-Radien abzuschätzen, möglicherweise zu ungenau ist, um das Verhalten der Lösung zu erklären. Aus diesem Grunde wurde eine bessere Methode gesucht, das freie Volumen zu bestimmen. Dazu wurden die verschiedenen ζ-Werte (vgl. Abschnitt 2.3.8) bestimmmt.

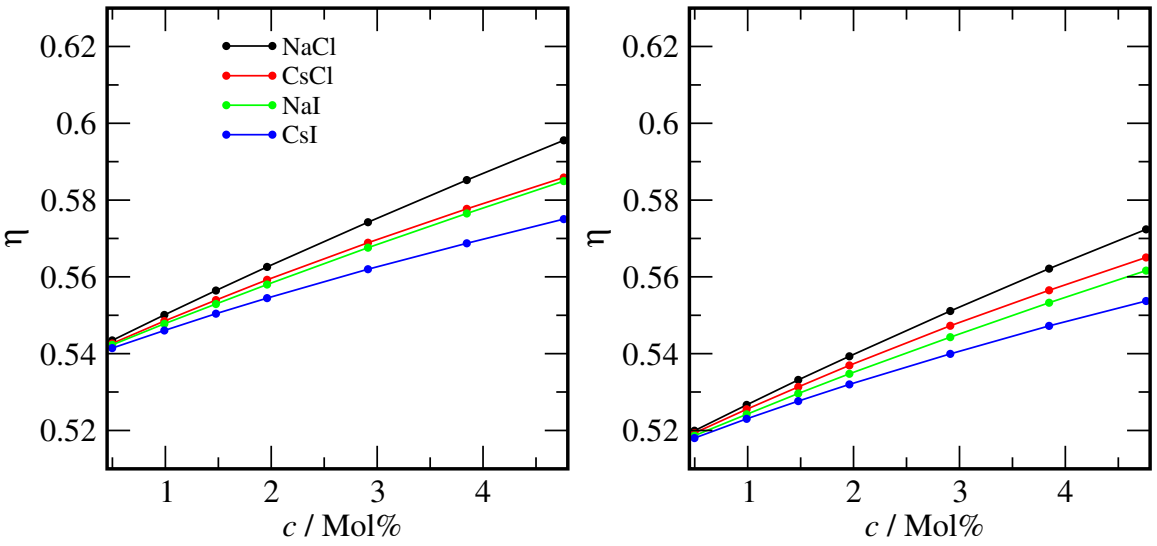

Abbildung 4.52.: Packungsdichten wäßriger Salzlösungen bei 350 K (links) und 400 K (rechts).

Abb. 4.53 und Abb. 4.54 zeigen die verschiedenen ζ-Werte für wäßrige Salzlösungen bei 230, 300, 350 und 400 K. Im unterkühlten Bereich erkennt man eine deutliche Ab-

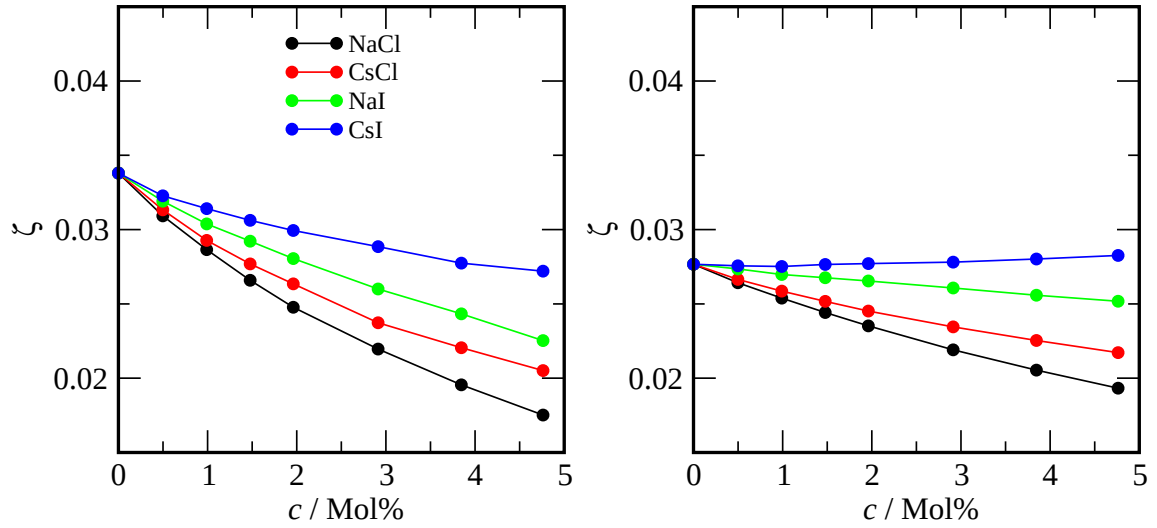

Abbildung 4.53.: ζ-Werte wäßriger Salzlösungen bei 230 (links) und 300 K (rechts).

nahme der ζ-Werte bei steigender Salzkonzentration. Dies geht einher mit der Abnahme der Tetraederstrukturen in Verbindung mit der Entstehung von HDL-Strukturen. Die Abnahme ist bei NaCl-Lösungen am geringsten, gefolgt von den CsCl-, NaI- und CsI-Lösungen. Bei Raumtemperatur zeigt sich ein ähnliches Bild, hier ist jedoch die Abnahme geringer, da schon ein größerer Teil der Wassermoleküle als HDL-Strukturen

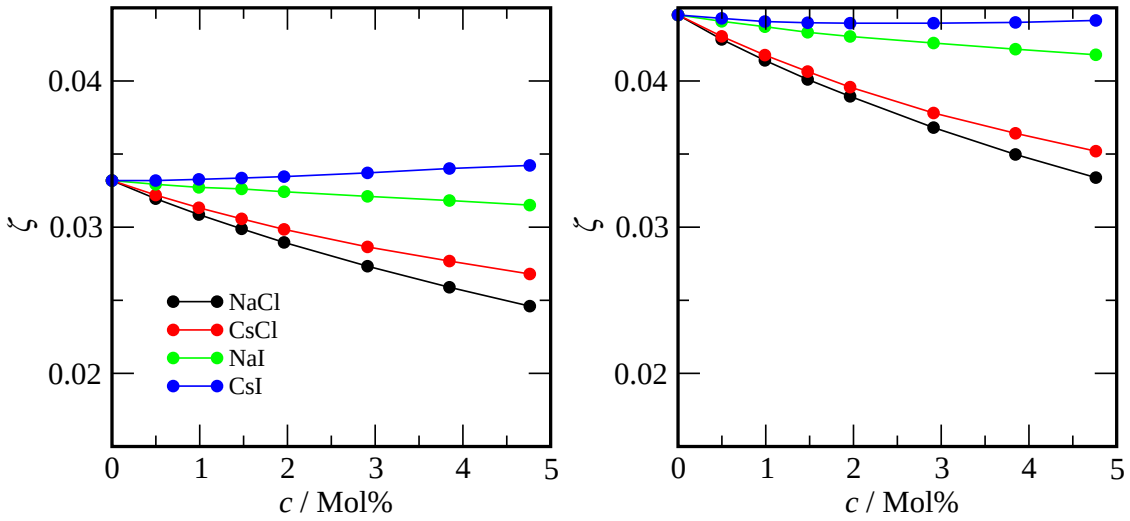

Abbildung 4.54.: ζ-Werte wäßriger Salzlösungen bei 350 (links) und 400 K (rechts).

vorliegt. Bei den CsI-Lösungen zeigt sich sogar ein leichter Anstieg, was auf eine Abnahme der Wasserdichten hindeutet. Bei höheren Temperaturen bleibt jedoch die Reihenfolge der ζ-Werte die gleiche: Den höchsten Wert haben die CsI- vor den NaI-, CsCl- und NaCl-Lösungen.

Es ließ sich also zeigen, daß die Unterschiede in der Wasserstruktur nur das Löslichkeitsverhalten bei tiefen Temperaturen erklären. Bei hohen Temperaturen muß es andere Erklärungsansätze geben. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe von μ_{ex} in den einzelnen Salzlösungen aus Abb. 4.50 mit der Temperatur zeigen, daß das Steigungsverhalten in erster Linie vom Anion abhängig ist. Die exzeßchemischen Potentiale des Methans steigen in den Alkaliiodidlösungen deutlich weniger schnell an als in den Alkalichloridlösungen. Dies läßt vermuten, daß die Wechselwirkungen des Methans mit dem Iodid sehr stark und für diesen Effekt verantwortlich sind. Um dies zu überprüfen, wurde zwischen dem insertierten Methan und den in der Lösung befindlichen Ionen die entsprechenden Paarkorrelationsfunktionen berechnet. Abb. 4.55 (links) zeigt die verschiedenen Paarkorrelationsfunktionen zwischen Methan und den Kationen einer 4,762 molprozentigen NaCl- bzw. CsCl-Lösung bei 300 K, während rechts die Paarkorrelationsfunktionen zwischen Methan und den Anionen gleichkonzentrierter NaCl- bzw. NaI-Lösungen dargestellt sind.

Wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, ist wegen der hohen Wasserdichte um das Na^+ kein eindeutiges erstes Maximum zu sehen. Im Gegensatz dazu ist ein schwach ausgeprägtes erstes Maximum zwischen Cs^+ und Methan erkennbar, das bis 1,5 reicht. Dies bedeutet

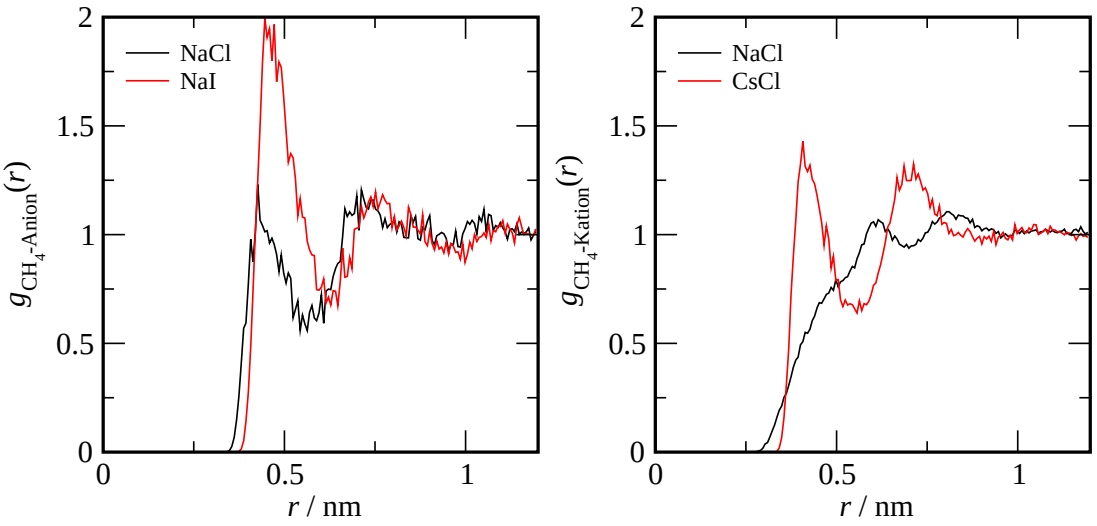

Abbildung 4.55.: Links: Paarkorrelationsfunktionen zwischem insertierten Methan und dem Anion in 4,762 molprozentigen wäßriger Natriumhalogenidlösungen bei 300 K.
Rechts: Paarkorrelationsfunktionen zwischem insertierten Methan und dem Kation in 4,762 molprozentigen wäßriger Alkalichloridlösungen bei 300 K.

eine 1,5-fach größere Wahrscheinlichkeit, in diesem Abstand ein Methan-Cs^+-Paar zu finden in Relation zur globalen Dichte. Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung zwischen Cs^+ und dem Methan hin.
Die Paarkorrelation zwischen Cl^- und dem Methan zeigt beim ersten Maximum Werte von knapp über 1, was auf eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen beiden Teilchen hindeutet. Dagegen bildet die Paarkorrelationsfunktion zwischen I^- und dem Methan ein ausgeprägtes Maximum aus, das ca. bis 2 reicht. Dies demonstriert eine deutlichere Wechselwirkung. Eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Methan spricht für eine bessere Löslichkeit. Da nun das I^- die stärkste Wechselwirkung mit dem Methan zeigt, ist es nicht mehr verwunderlich, warum der μ_{ex}-Wert in den Iodidlösungen in Relation zu den Chloridlösungen deutlich reduziert ist. Man kann also das Löslichkeitsverhalten folgendermaßen zusammenfassen: Im unterkühlten Bereich, in dem die Wassermoleküle überwiegend Tetraederstrukturen ausbilden, ist deren stärkere Zerstörung durch das Na^+ im Vergleich zum Cs^+ entscheidend für den höheren Wert von μ_{ex}. Bei hohen Temperaturen sind die Tetraederstrukturen weitgehend zerstört, und die Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Methan treten in den Vordergrund. Da diese zwischen I^- und dem Methan am stärksten sind, sind die

exzeßchemischen Potentiale der Iodidlösungen kleiner als der Chloridlösungen.

Abb. 4.56 zeigt die verschiedenen exzeßchemischen Potentiale von Methan in Verbindung mit den entsprechenden Lösungsenthalpien und –entropien in 3,846 molprozentigen Salzlösungen. Die Kurven sehen relativ ähnlich aus, doch ergeben sich deutliche

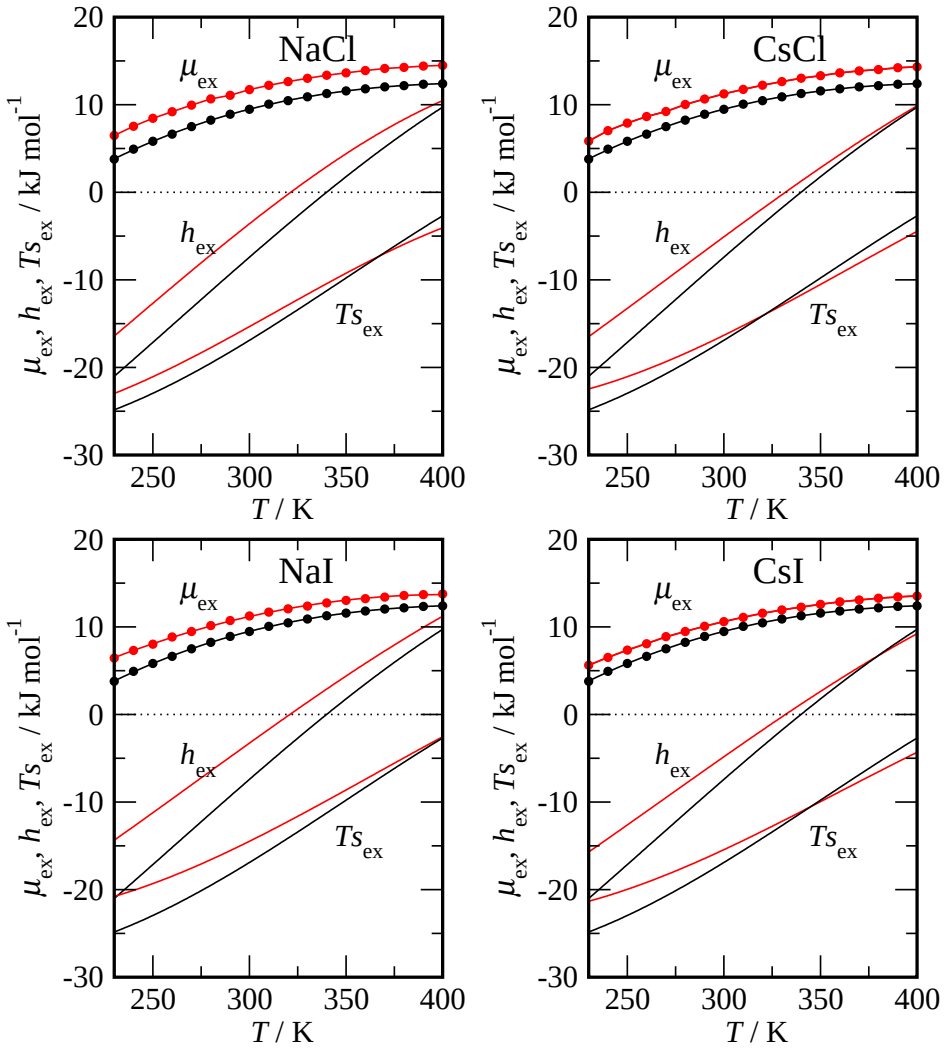

Abbildung 4.56.: Exzeßchemisches Potential von Methan in 3,846 molprozentigen Salzlösungen (rot) und reinem Wasser (schwarz) und daraus abgeleitete Lösungsenthalpien und –entropien.
Oben links: NaCl, oben rechts: CsCl, unten links: NaI und unten rechts: CsI.

Unterschiede auch in den abgeleiteten Größen. So überwiegt bei allen vier Salzlösungen bei tiefen Temperaturen die Änderung des enthalpischen der Änderung des entropischen Beitrags ($\Delta h_{ex} > T\Delta s_{ex}$), während das Verhalten bei hohen Tempera-

turen umgekehrt ist. Der Kreuzungspunkt, an dem $\Delta h_{ex} \approx T\Delta s_{ex}$ ist, verschiebt sich jedoch deutlich bei einer Änderung des Salzes. So liegt er bei der NaCl-Lösung bei $T \approx 392\,\mathrm{K}$, bei CsCl-Lösung bei $T \approx 356\,\mathrm{K}$, bei der CsI-Lösung bei $T \approx 361\,\mathrm{K}$ und bei der NaI-Lösung bei liegt er über 400 K und somit außerhalb des betrachteten Temperaturbereichs. Es fällt somit auf, daß ein größeres Kation den Kreuzungspunkt zu tieferen und ein größeres Anion ihn zu höheren Temperaturen verschiebt. Interessanterweise ist auch hier der Kationeneffekt deutlich stärker.

Kurz-und langreichweitige Salzeffekte In den Abb. 4.57, 4.58, 4.59 und 4.60 sind die unterschiedlichen Anteile der exzeßchemischen Potentialdifferenz zwischen dem gebundenen und freien Wasser für wäßrige Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 und 300 K dargestellt.

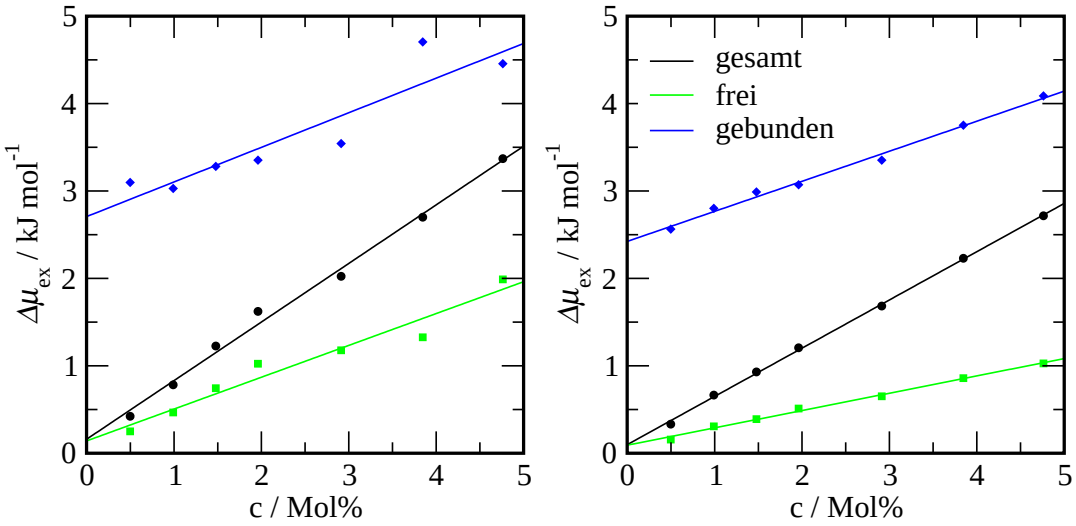

Abbildung 4.57.: Exzeßchemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger NaCl-Lösungen und Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

Es zeigt sich für alle betrachteten Salzlösungen ein höherer $\Delta\mu_{ex}$-Wert für 230 als für 300 K. Das erscheint plausibel, da bei 230 K eine große Anzahl Tetraederstrukturen im Wasser vorliegt, die durch die Zugabe der Ionen vermindert wird, und somit sinkt die Löslichkeit stärker als bei Raumtemperatur. Wie zu erwarten war, zeigt die NaCl-Lösung nicht nur als Gesamtlösung das höchste exzeßchemische Potential des Methans, sondern auch in den beiden betrachteten Bereichen des freien und gebundenen Wassers. Das $\Delta\mu_{ex}$ des Methans ist in der CsI-Lösung am geringsten, wobei

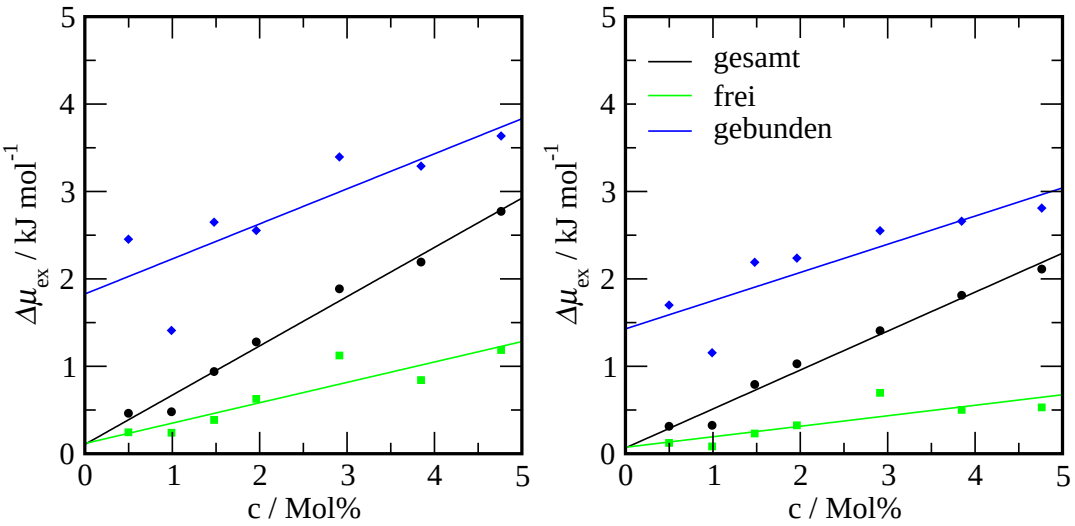

Abbildung 4.58.: Exzeßchemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger CsCl-Lösungen und Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

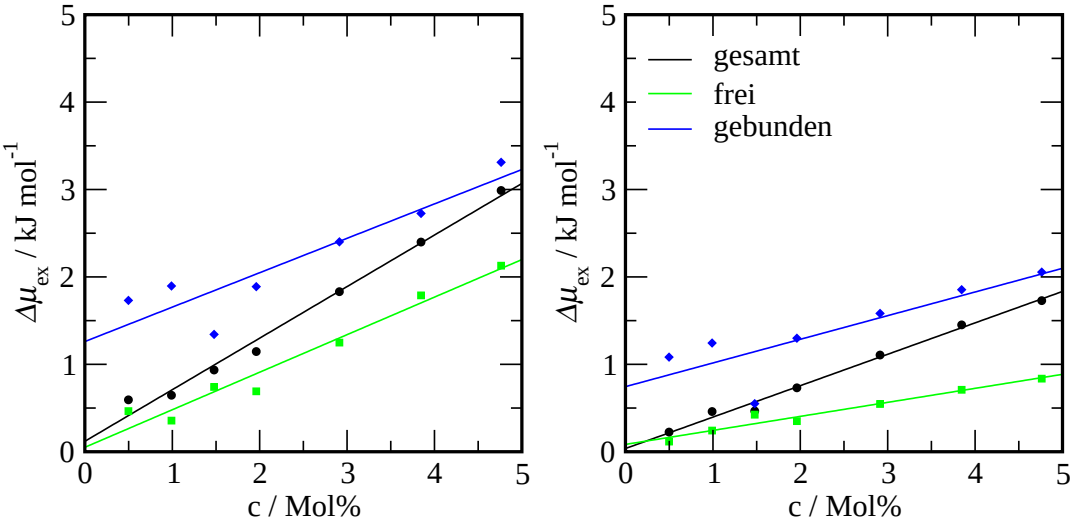

Abbildung 4.59.: Exzeßchemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger NaI-Lösungen und Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

auffällt, daß bei einer Konzentrationserhöhung des Salzes diese Differenz im freien Wasser bei Raumtemperatur praktisch konstant ist (siehe Abb. 4.60). Das läßt für diese Eigenschaft darauf schließen, daß sich das freie Wasser praktisch nicht mehr vom reinen Wasser unterscheidet. Eine mögliche Erklärungsform für dieses Verhalten stellt die Vorstellung von Ionenpaaren dar. Dies würde mit der Theorie von K. Collins [135]

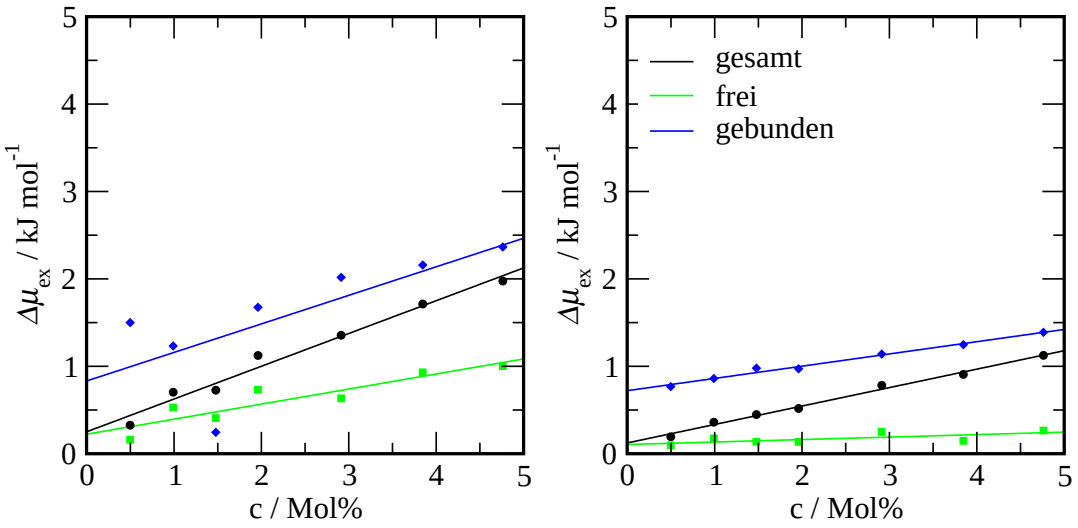

Abbildung 4.60.: Exzeßchemische Potentialdifferenz $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger CsI-Lösungen und Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

übereinstimmen, der solche Ionenpaare aus großen Kationen und großen Anionen diskutiert.

Beim Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen CsCl- und NaI-Lösungen (also die Lösungen mit jeweils einen polaren und einen unpolaren Ion), fällt auf, daß der Wert für $\Delta\mu_{ex}$ im gebundenen Wasser für die CsCl-Lösungen unabhängig von der Temperatur erhöht ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Abb. 4.55 überein. Durch die starke Wechselwirkung zwischen I^- und dem Methan (natürlich findet die direkte Wechselwirkungen zwischen I^- und dem Methan in der Region des gebundenen Wassers statt) ist der μ_{ex}-Wert der NaI-Lösung kleiner als der der CsCl-Lösung. Im unterkühlten Wasser sind die $\Delta\mu_{ex}$-Werte des freien Wassers für die NaI-Lösungen größer. Dies liegt daran, daß Na^+ als hydrophilstes der betrachteten Ionen den stärksten Einfluß auf die Wasserstruktur hat und sie bis in das freie Wasser stark beeinflußt. Bei Raumtemperatur unterscheiden sich die Werte der CsCl- und der NaI-Lösungen für das freie Wasser nur noch geringfügig.

4.3.4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß die Störungen der Wasserstruktur durch die Ionen ähnlich ausfallen wie bei NaCl. Es ist jedoch so, daß diese Störungen bei kleineren Ionen stärker sind als bei größeren. Weiterhin zeigen sich diese Strukturunterschie-

de – insbesondere auch im freien Wasser – überwiegend im unterkühlten Bereich; im Bereich um Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen sind sie praktisch nicht mehr sichtbar. Dennoch zeigen die verschiedenen Ionen auch unterschiedlichen Einfluß: Die $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zeigen eine Stärkung der Wasserstruktur bei Cs^+ und I^- und eine Schwächung bei Na^+ und Cl^-. Auch die Dynamik der Wassermoleküle wird durch die Ionen und insbesondere die Kationen unterschiedlich beeinflußt. Dies trifft insbesondere auch auf den unterkühlten Bereich zu. Dort führen alle Ionen zu einer Gesamterhöhung der Dynamik; die unpolaren Ionen beschleunigen das Wasser jedoch stärker, und insbesondere das Na^+ bindet die Wassermoleküle in seiner Hydratschale so stark an sich, daß ihre Translation gehindert wird. Die Umorientierungszeit wird im unterkühlten Bereich hauptsächlich durch die Kationen und bei höheren Temperaturen hauptsächlich durch die Anionen bestimmt. Die Löslichkeit von unpolaren Teilchen (Methan) in wäßrigen Salzlösungen wird im unterkühlten Bereich weitesgehend durch das Kation bestimmt, da das kleine Na^+ am stärksten die tetraedrischen Kavitäten zerstört, in denen sich die unpolaren Teilchen gut lösen. Bei hohen Temperaturen, bei denen diese Strukturen nur sehr schwach ausgeprägt sind, überwiegt die Wechselwirkung zwischen dem Methan und den Ionen, die mit I^- am stärksten sind. Dies spiegeln auch die separat ausgerechneten μ_{ex}-Werte für das gebundene Wasser wider.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde auf der Basis von molekulardynamischen Simulationen das Verhalten von Wasser bei verschiedenen Drücken sowie von verschiedenen wäßrigen Alkalihalogenidlösungen untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, strukturelle Änderungen in der Wasserstruktur mit den verschiedenen Eigenschaftsänderungen in Relation zu setzen. Als strukturelle Größen wurden die Dichte, das Tetraedizitätsmaß und die verschiedenen Wasser-Wasser-Paarkorrelationsfunktionen herangezogen. Als Grund für die vielen ungewöhnlichen Eigenschaften des Wassers konnte die unterschiedliche Verteilung der LDL- und HDL-Strukturelemente ausgemacht werden, bei denen die LDL-Elemente eine starke tetraedrische Struktur, eine geringen Dichte, eine geringe Dynamik und eine gute Löslichkeit apolarer Teilchen ausmachen. HDL-Elemente zeichnen sich dagegen durch eine gestörte Tetraederstruktur, einer großen Dichte, einer höheren Dynamik und einer schlechteren Löslichkeit in apolaren Teilchen aus. Ein Anstieg der Temperatur führt ebenso wie eine Druckerhöhung zu einer Verminderung der LDL- zugunsten der HDL-Elemente, wobei der Temperatureffekt stärker ist. Die Verteilung dieser beiden lokalen Strukturelemente spiegelt sich in den Anomalien des Wassers wider (Dichtemaximum und dessen Verschiebung bei hohen Drücken, anfängliche Zunahme der Dynamik im unterkühlten Bereich, anomales Löslichkeitsverhalten u.a.).
Eine Zugabe von Salz (NaCl) zu Wasser führt zu makroskopisch ähnlichen Eigenschaftsänderungen. Auch hier wird die Anzahl der LDL- zugunsten der HDL-Elemente reduziert. Auslösend hierfür sind die Ionen mit ihrer Hydratschale, die das umgebende Wasser dementsprechend in seiner Struktur beeinflussen. Dieser Effekt ist auch im freien Wasser spürbar, also auch bei den Wassermolekülen, die sich weit entfernt von den Ionen befinden. Die Frage, ob das Aussalzen von Proteinen durch eine geänderte Wasserstruktur oder durch direkte Wechselwirkung der Ionen mit dem Protein hervorgerufen wird, konnte hier ohne die Berücksichtigung der Proteine natürlich nicht abschließend geklärt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß beide Effekte zum Aussalzen beitragen, wobei der letztere wahrscheinlich stärker ist. So konnte bei einer Salzkonzentration von 2,913 Molprozent eine strukturelle Änderung festgestellt wer-

den, die einem Druck von ca. 400 bar entspricht. Die Denaturierung von Proteinen durch Druck findet in der Regel bei einem Druck von wenigen kbar statt [141–145].
Die anderen betrachteten Salze beeinflussen die Wasserstruktur in ähnlicher Weise, jedoch weniger stark. Je kleiner ein Ion, umso stärker wird die Wasserstruktur verändert. Da die Bindung zwischen dem kleinen Na^+ und dem Wasser relativ stark ist, überwiegt der Kationeneffekt, was sich insbesondere im unterkühlten Bereich widerspiegelt. So kann für die betrachteten Salzlösungen festgehalten werden, daß das Dynamikverhalten, das Löslichkeitsverhalten von apolaren Teilchen im unterkühlten Bereich sowie die dynamischen Heterogenitäten (siehe Anhang A) vor allen Dingen durch das Kation bestimmt wird. Das Löslichkeitsverhalten von apolaren Teilchen ist bei hohen Temperaturen aber stark vom Anion abhängig, da eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem Iodid und dem Methan festzustellen ist. Ebenso ist es interessant, daß die mit dem Lösen von Methan festgestellten Lösungsenthalpien und –entropien deutlich von den jeweiligen Kationen und Anionen abhängen. So wird der Kreuzungspunkt, an dem $\Delta h_{\mathrm{ex}} > T\Delta s_{\mathrm{ex}}$ ist, durch größere Kationen zu tieferen und durch größere Anionen zu höheren Temperaturen verschoben.

Eine Fortsetzung der bisherigen Arbeit könnte in der erneuten Simulation der wäßrigen Salzlösungen mit den speziell für das TIP4P-Ew-Modell angepaßten Parametern von Joung et al. [63] liegen. Weiterhin wären auch mehr experimentelle Daten, insbesondere von NaI-, CsCl- und CsI-Lösungen hilfreich. Zum besseren Verständnis der Hofmeister-Reihe sollten die Simulationen von wäßrigen Alkalihalogenidssalzen auf andere Salze ausgeweitet werden. Insbesondere PO_4^{3-} SO_4^{2-}, NO_3^- ClO_4^- SCN^-, NH_4^+ Mg^{2+} Ca^{2+} und Ba^{2+}, also die jeweils starken Kosmo- bzw. Chatrope der Hofmeister-Reihe, böten sich hierfür an.
Ein weiterer Anschluß diese Arbeit könnte in Simulationen liegen, die sich mit der Löslichkeit von Gasen an der Grenzfläche Meerwasser/Luft beschäftigen. Rund 71% der Erdoberfläche sind von Meerwasser bedeckt, was die Meerwasser/Luft-Grenzfläche zur größten physikalischen Grenzfläche auf unserem Planeten macht. Die Kinetik der Löslichkeit von Gasen wie CO_2 und CH_4 an dieser Grenzfläche stellt ein aufregendes Forschungsthema dar.

Literaturverzeichnis

[1] R. M. Daniel, J. L. Finney und M. Stoneham, Editorial. *The molecular basis of life: is life possible without water?*, Band 359 aus *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. The Royal Society, (2004).

[2] P. Ball. *Life's Matrix: A Biography of Water*. University of California Press, Berkeley, CA, (2001).

[3] F. Franks. *Water-A Matrix of Life*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2000).

[4] R. Ludwig und D. Paschek, "Wasser: Anomalien und Rätsel", *Chem. unserer Zeit*, **39**, 321–335, (2005).

[5] W. Wagner und A. Pruß, "The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387–535, (2002).

[6] K. K. Mon, N. W. Ashcroft und G. V. Chester, "Core polarization and the structure of simple metals", *Phys. Rev. B*, **19**, 5103–5122, (1979).

[7] C. A. Angell und H. Kanno, "Density maxima in high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide", *Science*, **193**, 1121–1122, (1976).

[8] M. Chaplin, (2010). www1.isbu.ac.uk/water/anmlies.html.

[9] C. Angell. Band 2 aus *Water, a Comprehensive Treatise*. Plenum Press, New York, (1982).

[10] H. Kanno, R. J. Speedy und C. A. Angell, "Supercooling of water to -92° C under pressure", *Science*, **189**, 880–881, (1975).

[11] A. Tabazadeh, Y. S. Djikaev und H. Reiss, "Surface cristallization of supercooled water in clouds", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99**, 15873–15878, (2002).

[12] O. Mishima und H. E. Stanley, "The relationship between liquid, supercooled and glassy water", *Nature*, **396**, 329–335, (1998).

[13] P. G. Debenedetti, "Supercooled and Glassy Water", *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1669–R1726, (2003).

[14] P. G. Debenedetti und H. E. Stanley, "Supercooled and Glassy Water", *Physics Today*, **56**, 40–46, (2003).

[15] R. Ludwig, "The puzzling properties of supercooled and glassy water", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3402–3405, (2006).

[16] T. Loerting und N. Giovambattista, "Amorphous ices: experiments and numerical simulations", *J. Phys.: Condens. Matter*, **50**, R919–R977, (2006).

[17] E. Steudle, "Trees under tension", *Nature*, **378**, 663–664, (1995).

[18] B. Wolf und S. Hanlon, "Structural transitions of deoxyribonucleic acid in aqueous electrolyte solutions. II Role of hydration", *Biochem.*, **14**, 1661–1670, (1975).

[19] C. C. Hardin, E. Hendersen, T. Watson und J. K. Prosser, "Monovalent cation induced structural transitions in telomeric DNAs: G-DNA folding intermediates", *Biochem.*, **30**, 4460–4472, (1991).

[20] R. J. Clarke und C. Lüpfert, "Influence of anions and cations on the dipole potential of phosphatdiylcholine vesicles: a basis for the Hofmeister effect", *Biophys. J.*, **76**, 2614–2624, (1999).

[21] E. Stellwagen, Q. Dong und N. C. Stellwagen, "Monovalent cations affect the free solution mobility by perturbing the hydrogen-bonded structure of water", *Biopolymers*, **78**, 62–68, (2005).

[22] J. Vieregg, W. Cheng, C. Bustamante und I. Tinocio, "Measurement of the effects of monovalent cations on RNA Hairpin Stability", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 14966–14973, (2007).

[23] J. C. Skou, "The influence of some cations on an adenosine triphosphatase from peripheral nerves", *BiBiophys. Biochim. Acta*, **23**, 394–401, (1957).

[24] F. Hofmeister, "Zur Lehre von der Wirkung der Salze", *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **24**, 247–260, (1888).

[25] V. A. Parsegian, "Hopes for Hofmeister", *Nature*, **378**, 335–336, (1995).

[26] R. W. Gurney. *Ionic processes in solution.* Mc-Graw-Hill, New York, (1953).

[27] Y. Marcus, "Effect of ions on the structure of water. Structure making and breaking", *Chem. Rev.*, **109**, 1346–1370, (2009).

[28] IOC, SCOR and IAPSO. *The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties.* International Oceanographic Commission, Manuals and Guides No. 56, UNESCO (English), 196 pp.

[29] P. G. Brewer und E. T. Peltzer, "Limits to marine life", *Science*, **324**, 347–348, (2009).

[30] C. L. Sabine, R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono und A. F. Rios, "The ocean sink for anthropogenic CO_2", *Science*, **305**, 367–371, (2004).

[31] O. Mishima und H. E. Stanley, "Decompression-induced melting of ice IV and the liquid-liquid transition in water", *Nature*, **392**, 64–168, (1998).

[32] M. Born und J. R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Phys.*, **389**, 457–484, (1927).

[33] R. Car und M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density functional theory", *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471–2474, (1985).

[34] E. Lindahl, B. Hess und D. van der Spoel, "Gromacs 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis", *J. Mol. Model.*, **7**, 306–317, (2001).

[35] D. Paschek. *Performing Molecular Dynamics Simulations with MOSCITO — A User's Guide: Version 1.0.* Universität Dortmund, (1998).

[36] M. P. Allen und D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids.* Oxford Science Publications, Oxford, (1989).

[37] T. A. Darden, D. York und L. Pedersen, "Particle mesh Ewald: An $N \log(N)$ method for Ewald sums in large systems", *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089–10092, (1993).

[38] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. A. Darden, H. Lee und L. G. Pedersen, "A smooth particle mesh Ewald method", *J. Chem. Phys.*, **103**, 8577–8593, (1995).

[39] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola und J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath", *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684–3690, (1984).

[40] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulating in the canonical ensemble", *Mol. Phys.*, **52**, 255–268, (1984).

[41] W. G. Hoover, "Canonical Dynamics: Equilibrium Phase space distributions", *Phys. Rev. A*, **31**, 1695–1697, (1985).

[42] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. R. van Buuren, E. Apol, P. J. Meulenhoff, D. P. Tieleman, A. L. T. M. Sijbers, K. A. Feenstra, R. van Drunen und H. J. C. Berendsen. *Gromacs User Manual version 3.2.* www.gromacs.org, (2004).

[43] H. J. C. Berendsen. "Transport properties computed by linear response through weak coupling of a bath". In H. O. Kirchner, V. Pontikis und L. P. Kubin, Editorial, *Computer Simulation in Material Science.* (1991).

[44] M. Parrinello und A. Rahman, "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method", *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182–7180, (1981).

[45] S. Nosé und M. L. Klein, "Constant pressure molecular dynamics for molecular systems", *Mol. Phys.*, **50**, 1055–1076, (1983).

[46] J. L. Finney, J. E. Quinn und J. O. Baum. "The water dimer potential surface". In F. Franks, Editor, *Water Science Reviews*, Band 1, 93–170. Cambridge University Press, Cambridge, (1985).

[47] O. Matsuoka, E. Clementi und M. Yoshimine, "CI study of the water dimer potential surface", *J. Chem. Phys.*, **64**, 1351–1361, (1976).

[48] A. Rahman und F. H. Stillinger, "Molecular Dynamics Study of Liquid Water", *J. Chem. Phys.*, **55**, 3336–3359, (1971).

[49] F. H. Stillinger und A. Rahman, "Molecular Dynamics Study of Temperature Effects on Water Structure and Kinetics", *J. Chem. Phys.*, **57**, 1281–1292, (1972).

[50] F. H. Stillinger und A. Rahman, "Improved simulation of liquid water by molecular dynamics", *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545–1557, (1974).

[51] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann und H. E. Stanley, "Phase behaviour of metastable water", *Nature*, **360**, 324–328, (1992).

[52] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann und H. E. Stanley, "Spinodal of liquid water", *Phys. Rev. E*, **48**, 3799–3817, (1993).

[53] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann und H. E. Stanley, "Phase diagram of amorphous solid water", *Phys. Rev. E*, **48**, 4605–4610, (1993).

[54] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren und J. Hermans. "Interaction models for water in relation to protein hydration". In B. Pullmann, Editor, *Intermolecular Forces*, 331–338. D. Reidel, Dordrecht, (1981).

[55] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera und T. P. Straatsma, "The missing term in effective pair potentials", *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269–6271, (1987).

[56] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey und M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water", *J. Chem. Phys.*, **79**, 926–935, (1983).

[57] D. Paschek, "Temperature Dependence of the Hydrophobic Hydration and Interaction of Simple Solutes: An Examination of Five Popular Water Models", *J. Chem. Phys.*, **120**, 6674–6690, (2004).

[58] J. Zielkiewicz, "Structural properties of water: Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P and TIP5P models of water", *J. Chem. Phys.*, **123**, 104501, (2005).

[59] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura und T. Head-Gordon, "Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew", *J. Chem. Phys.*, **120**, 9665–9678, (2004).

[60] L. Perera und M. L. Berkowitz, "Structures of $Cl^-(H_2O)_n$ and $F^-(H_2O)_n$ (n=2,3, ...,15) clusters: Molecular dynamics computer simulations", *J. Chem. Phys.*, **100**, 3085–3093, (1994).

[61] G. Markovich, L. Perera, M. L. Berkowitz und O. Cheshnovsky, "The solvation of Cl^-, Br^- and I^- in acetonitrile clusters: Photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulations", *J. Chem. Phys.*, **105**, 2675–2685, (1996).

[62] K. P. Jensen und W. L. Jorgensen, "Halide, Ammonium and alkali metal ion parameters for modeling aqueous solutions", *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 1499–1509, (2006).

[63] I. S. Joung und T. E. Cheatham, "Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations", *J. Phys. Chem. B*, **112**, 9020–9041, (2008).

[64] K. Heinzinger. In C. R. A. Catlow, S. C. Parker und M. P. Allen, Editorial, *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*, Band C293 aus *NATO ASI Series*, 357–369. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1990).

[65] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids.* Wiley, New York, (1954).

[66] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", *Ann. Phys.*, **17**, 549–560, (1905).

[67] N. N. Medvedev und Y. I. Naberukhin, "Shape of the Delaunay simplices in dense random packings of hard and soft spheres", *J. non-crystalline Solids*, **94**, 402–406, (1987).

[68] J. R. Errington und P. G. Debenedetti, "Relationship between structural order and the anomalies of liquid water", *Nature (London)*, **409**, 318–321, (2001).

[69] D. Paschek und A. Geiger, "Simulation study on the diffusive motion in deeply supercooled water", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4139–4146, (1999).

[70] D. Paschek. *Molekulardynamik Simulation der hydrophoben Hydratation nichtionischer Tenside.* Dissertation, Universität Dortmund, (1998).

[71] B. Widom, "Some topics in the theory of fluids", *J. Chem. Phys.*, **39**, 2808–2812, (1963).

[72] B. Widom, "Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential", *J. Stat. Phys.*, **19**, 563–574, (1978).

[73] K. S. Shing, "Infinite–dilution activity coefficients from computer simulation", *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 149–151, (1985).

[74] P. Sindzingre, G. Ciccotti, C. Massobrio und D. Frenkel, "Partial enthalpies and related quantities in mixtures from computer simulation", *Chem. Phys. Lett.*, **136**, 35–41, (1987).

[75] D. Frenkel und B. Smit. *Understanding Molecular Simulation — From Algorithms to Applications*. Academic Press, (1996).

[76] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, New York, (1973).

[77] C. H. Bennett, "Efficient estimation of free energy differences from Monte Carlo data", *J. Comp. Phys.*, **22**, 245–268, (1976).

[78] H. Docherty, A. Galindo, E. Sanz und C. Vega, "Investigation of the salting out of methane from aqueous electrolyte solutions using computer simulations", *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8993–9000, (2007).

[79] N. Giovambattista, C. A. Angell und F. S. amd H. E. Stanley, "Glass-Transition Temperarture of Water: A Simulation Study", *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 047801, (2004).

[80] M. G. D. Pópolo und G. A. Voth, "On the Structure and Dynamics of Ionic Liquids", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1744–1752, (2004).

[81] T. Köddermann, R. Ludwig und D. Paschek, "On the validity of Stokes-Einstein-Debye-Relations in ionic liquids and ionic liquid mixtures", *ChemPhysChem*, **9**, 1851–1858, (2008).

[82] M. Ediger, "Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 99–128, (2000).

[83] J. Quian, R. Hentschke und A. Heuer, "On the origin of dynamic heterogeneities in glass-forming liquids", *J. Chem. Phys.*, **111**, 10177–10182, (1999).

[84] S. Miyamoto und P. A. Kollman, "SETTLE: An Analytical Version of the SHAKE and RATTLE Algorithms for Rigid Water Models", *J. Comp. Chem.*, **13**, 952–962, (1992).

[85] J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer und A. Hallbrucker, "Structure of a New Dense Amorphous Ice", *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 205503, (2002).

[86] A. Luzar und D. Chandler, "Hydrogen-bond kinetics in liquid water", *Nature*, **379**, 55–57, (1996).

[87] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci und A. K. Soper, "Perturbation of water structure due to monovalent ions in solution", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2959–2967, (2007).

[88] A. K. Soper und M. A. Ricci, "Structures of high-density and low-density water", *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2881–2884, (2000).

[89] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy und H. D. Lüdemann, "Diffusion in supercooled water to 300 MPa", *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1128–1131, (1987).

[90] R. Ludwig, F. Weinhold und T. Farrar, "Experimental and theoretical determination of the temperature dependence of deuteron and oxygen quadropole coupling constants of liquid water", *J. Chem. Phys.*, **103**, 6941–6950, (1995).

[91] E. W. Lang und H. D. Lüdemann, "Anomalies of liquid water", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 315–388, (1982).

[92] R. J. Speedy und C. A. Angell, "Isothermal Compressibility of Supercooled Water and Evidence for a Thermodynamic Singularity at −45°C", *J. Chem. Phys.*, **65**, 851–858, (1976).

[93] H. Vogel, "The temperature dependence law of the viscosity of fluids", *Phys. Z.*, **22**, 645–646, (1921).

[94] G. Tamman und W. Hessel, "Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **22**, 245–257, (1926).

[95] G. T. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339–355, (1925).

[96] E. W. Lang und H. D. Lüdemann, "Pressure and temperature dependence of the longitudinal deuterium relaxation-times in supercooled heavy-water to 300 MPa and 188 K", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 462–470, (1980).

[97] J. H. Wang, "Self-Diffusion and Structure of Liquid Water. I. Measurement of Self-Diffusion of Liquid Water with Deuterium as Tracer", *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 510–513, (1951).

[98] C. Tanford. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes.* John Wiley & Sons, New York, 2nd Ausgabe, (1980).

[99] A. Ben-Naim. *Hydrophobic Interactions.* Plenum Press, New York, (1980).

[100] N. T. Southall, K. A. Dill und A. D. J. Haymet, "A View of the Hydrophobic Effect", *J. Phys. Chem. B*, **106**, 521–533, (2002).

[101] A. Ben-Naim und M. Yaacobi, "Effects of Solutes on the Strength of Hydrophobic Interaction and Its Temperature Dependence", *J. Phys. Chem.*, **78**, 170–175, (1974).

[102] R. Ludwig, "Water: From Clusters to the Bulk", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1808–1827, (2001).

[103] B. Buffet und D. Archer, "Global inventory of methane clathrate: Sensitivity to changes in the deep ocean", *Earth Planet. Sci. Lett.*, **227**, 185–199, (2004).

[104] K. A. Kvenvolden, "Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere?", *Chem. Geol.*, **71**, 41–51, (1988).

[105] K. A. Kvenvolden. "Methane Hydrate: Resources in the near future?". In *Proc. Int. Symp. Japan Natlional Oil Company*, Chiba City, Japan, (1998).

[106] J. P. Kennett, G. Cannariato, I. L. Hendry und R. Behl. *Methane Hydrates in Quaternary Climate Change. The Clathrate Gun Hypothesis.* Am. Geophys. Union, Washington DC, (2003).

[107] S. Gao, "Investigation of interactions between gas hydrates and several other flow assurance elements", *Energy Fuels*, **22**, 3150–3153, (2008).

[108] M. V. Athawale, S. Sarupria und S. Garde, "Enthalpy-Entropy Contributions to Salt and Osmolyte Effects on Molecular-Scale Hydrophobic Hydration and Interactions", *J. Phys. Chem. B*, **112**, 5661–5670, (2008).

[109] P. E. Smith, "Computer Simulation of Cosolvent Effects on Hydrophobic Hydration", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 525–534, (1999).

[110] T. Ghosh, A. E. García und S. Garde, "Water-mediated three-particle interactions between hydrophobic solutes: Size, pressure, and salt effects", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 612–617, (2003).

[111] T. Ghosh, A. Kalra und S. Garde, "On the salt-induced stabilization of pair and many-body hydrophobic interactions", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 642–651, (2005).

[112] H. Docherty, A. Galindo, C. Vega und E. Sanz, "A potential model for methane in water describing correctly the solubility of the gas and the properties of the methane hydrate", *J. Chem. Phys.*, **125**, 074510, (2006).

[113] P. E. Krouskop, J. D. Madura, D. Paschek und A. Krukau, "Solubility of simple, nonpolar components in TIP4P-Ew", *J. Chem. Phys.*, **124**, 016102, (2006).

[114] S. Shimizu und H. S. Chan, "Temperature dependence of hydrophobic interactions: A mean force perspective, effects of water density and nonadditivity of thermodynamic signatures", *J. Chem. Phys.*, **113**, 4683–4700, (2000).

[115] D. Paschek, "Heat capacity effects associated with the hydrophobic hydration and interaction of simple solutes: A detailed structural and energetical analysis based on molecular dynamics simulations", *J. Chem. Phys.*, **120**, 10605–10617, (2004).

[116] P. J. Dyer, H. Docherty und P. T. Cummings, "The importance of polarizability in the modeling of solubility: Quantifying the effect of solute polarizability on the solubility of small nonpolar solutes in popular models of water", *J. Chem. Phys.*, **129**, 024508, (2008).

[117] D. Paschek, J. Holzmann und R. Ludwig. "Computer Simulation studies of Heat capacity Effects associated with Hydrophobic Effects". In E. Wilhelm und T. M. Letcher, Editorial, *Heat Capacities: Liquids, solutions and Vapours*. (2010).

[118] A. Geiger und H. E. Stanley, "Low–density 'patches' in the hydrogen–bond network of liquid water: Evidence from molecular–dynamics computer simulations", *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1749–1752, (1982).

[119] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, G. Franzese, N. Giovambattista und F. W. Starr, "Static and dynamic heterogeneities in water", *Phil. Trans. R. Soc. A*, **63**, 509–523, (2005).

[120] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole und S. C. Glotzer, "Dynamical Heterogeneities in a Supercooled Lennard-Jones Liquid", *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2827–2830, (1997).

[121] M. G. Mazza, N. Giovambattista, H. E. Stanley und F. W. Starr, "Connection of translational and rotational dynamical heterogeneities with the breakdown of the Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye relations in water", *Phys. Rev. E*, **76**, 031203, (2007).

[122] P. S. Z. Rogers und K. S. Pitzer, "Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions", *J. Phys. Chem. ref. Data*, **211**, 15–81, (1982).

[123] E. W. Washburn, Editor. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Band III. Mc Graw Hill, New York and London, (1928).

[124] R. Leberman und A. K. Soper, "Effect of high salt concentrations on water structure", *Nature*, **378**, 364–366, (1995).

[125] A. Botti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci und A. K. Soper, "Solvation shell of H^+ ions in water", *J. Mol. Phys.*, **117**, 77–79, (2005).

[126] A. Botti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci und A. K. Soper, "Solvation shell of OH^- ions in water", *J. Mol. Phys.*, **117**, 81–84, (2005).

[127] D. W. McCall und D. C. Douglass, "Effect of Ions on the Self-Diffusion of Water. I. Concentration Dependence", *J. Phys. Chem.*, **69**, 2001–2011, (1965).

[128] G. Engel und H. G. Hertz, "On negative hydration. A nuclear magnetic relaxation study", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 808–818, (1968).

[129] M. F. Kropman und H. J. Bakker, "Effect of Ions on the Vibrational Relaxation of Liquid Water", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9135–9141, (2004).

[130] W. L. Masterton, D. Bolocofsky und T. P. Lee, "Ionic Radii from Scaled Particle Theory of the Salt Effect", *J. Phys. Chem.*, **75**, 2809–2815, (1971).

[131] M. Kinoshita und F. Hirata, "Analysis of salt effects on solubility of noble gases in water using the reference interaction site model", *J. Chem. Phys.*, **106**, 5202–5215, (1997).

[132] W. Kunz, P. L. Nostro und B. W. Ninham, "The present state of affairs with Hofmeister effects", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **9**, 1–18, (2004).

[133] H. S. Frank und F. Franks, "Structural approach to solvent power of water for hydrocarbons - Urea as a structurebreaker", *J. Chem. Phys.*, **48**, 4746–4757, (1968).

[134] F. Franks, "Protein stability: the value of 'old literature"', *Biophys. J.*, **96**, 117–127, (2002).

[135] K. D. Collins, "Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure", *Biophys. J.*, **72**, 65–76, (1997).

[136] T. Arakawa und S. N. Timasheff, "Preferential Interactions of proteins with salts in concentrated solutions", *Biochemistry*, **21**, 6545–6552, (1982).

[137] S. N. Timasheff, "Control of protein stability and reactions by weakly interacting cosolvents: The simplicity of the complicated", *Adv. Protein Chem.*, **51**, 355–432, (1998).

[138] N. Kalra, N. Tugcu, S. M. Cramer und S. Garde, "Salting-in and salting-out of hydrophobic solutes in aqueous salt solutions", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6380–6386, (2001).

[139] J. Riemenschneider, J. Holzmann und R. Ludwig, "Salt effects on the structure of water probed by attenuated total reflection infared spectoscopy and molecular dynamics simulations", *ChemPhysChem*, **9**, 2731–2136, (2008).

[140] S. Chatterjee, H. S. Ashbaugh und P. G. Debenedetti, "Effects of nonpolar solutes on the thermodynamic response functions of aqueous mixtures", *J. Chem. Phys.*, **123**, 164503, (2005).

[141] A. Zipp und W. Kauzmann, "Pressure denaturation of metmyoglobin", *Biochemistry*, **12**, 4217–4228, (1973).

[142] K. Heremans, "High-pressure effects on proteins and other biomolecules.", *Annu. Rev. Biophys. Biol.*, **11**, 1–21, (1982).

[143] P. L. Privalov, "Cold denaturation of proteins", *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, **25**, 281–305, (1990).

[144] L. Smeller, "Pressure-temperature phase diagrams of biomolecules", *Biochim. Biophys. Acta-Protein Struct. Molec. Enzym.*, **1595**, 11–29, (2002).

[145] R. Ravindra und R. Winter, "On the temperature-pressure free-energy landscape of proteins", *ChemPhysChem*, **4**, 359–365, (2003).

Abbildungsverzeichnis

2.1. Periodische Randbedingungen 10
2.2. TIP4P-Ew Modell des Wassers. 14
2.3. Tetraedizitätsmaß 17
2.4. $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktion und Strukturfaktor des reinen Wassers. 18
2.5. $C_2(t)$-Korrelationsfunktion des reinen Wassers bei 270 K 19
2.6. Widom-Particle-Insertion-Methode 22
2.7. Overlapping-Distribution-Methode 24
2.8. f_1, f_0 und $f_1 - f_0$ Funktionen von reinem Wasser bei 270 K. 26
2.9. Das freie Volumen 28
2.10. Van-Hove-Korrelationsfunktion des reinen Wassers bei $p = 1$ bar und $t = 100$ ps 29

4.1. Dichte des reinen Wassers 34
4.2. LDL- und HDL-Strukturelemente 35
4.3. Tetraedizitätsmaß von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur 36
4.4. Tetraedizitätsmaß von Wasser bei 230 und 300 K in Abhängigkeit des Drucks 37
4.5. Temperaturabhängigkeit der $g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen des reinen Wassers 38
4.6. $g_{OO}(r)$ -Paarkorrelationsfunktionen des reinen Wassers bei 230 und 300 K 39
4.7. Selbstdiffusionskoeffizienten des reinen Wassers 40
4.8. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Umorientierungszeiten des reinen Wassers 41
4.9. Druckabhängigkeit der Umorientierungszeiten des reinen Wassers 42
4.10. Produkt zwischen Selbstdiffusionskoeffizienten und Umorientierungszeiten des TIP4P-Ew-Wassers bei verschiedenen Drücken 43
4.11. Hydratschale um ein hydrophobes Teilchen 45
4.12. Exzeßchemisches Potential von Methan in Wasser 46
4.13. Temperaturabhängigkeit der $\alpha_2(t)$-Werte des reinen Wassers 48

4.14. $\alpha_2(t)$-Werte des reinen Wassers bei 230 und 300 K 49
4.15. Maxima der Tetraedizitätsverteilung und der dynamischen Heterogenitäten von reinem Wasser 50
4.16. Dichtewerte von wäßrigen NaCl-Lösungen 51
4.17. Die Ion-Wasser(Massenschwerpunkt)-Paarkorrelationsfunktion für drei verschiedene Abstandsbereiche 52
4.18. Tetraedizitätsmaß und Dichte des freien Wassers 53
4.19. Temperatur der maximalen Dichte in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration für die Gesamtlösung und das freie Wasser 54
4.20. Tetraedizitätsmaß von Wasser bei 230 und 300 K in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration 55
4.21. Tetraedizitätsmaße verschiedener Wasserumgebungen einer 0,498 molprozentigen NaCl-Lösung bei 230 und 300 K 56
4.22. $g_{\mathrm{OO}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen wäßriger NaCl-Lösungen bei 230 und 300 K 57
4.23. Δg_{HH}-Differenzpaarkorrelationsfunktion bei 230 und 300 K 58
4.24. Δg_{OH}-Differenzpaarkorrelationsfunktion bei 230 und 300 K 59
4.25. Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in wäßrigen NaCl-Lösungen . . 60
4.26. Translatorische Dynamik wäßriger NaCl-Lösungen in bezug zu reinem Wasser 61
4.27. Mittleres Verschiebungsquadrat unterschiedlicher Wasserumgebungen in Salzlösungen 62
4.28. Umorientierungszeiten des Wassers in wäßrigen NaCl-Lösungen 63
4.29. Umorientierungszeiten des Wassers in wäßrigen NaCl-Lösungen im Vergleich zu reinem Wasser 64
4.30. Gekoppeltes $D \cdot \tau_2$–Verhalten für wäßrige NaCl-Lösungen 65
4.31. μ_{ex} , h_{ex} und Ts_{ex} in Wasser und einer 3,846 molprozentigen NaCl-Lösung 66
4.32. $\Delta\mu_{\mathrm{ex}}$ von Methan in verschiedenen Wasserregionen von wäßrigen NaCl-Lösungen und Wasser bei 300 K 68
4.33. $\Delta\mu_{\mathrm{ex}}$ und $\Delta\, s_{\mathrm{ex}}$ von Methan in verschiedenen Wasserregionen 69
4.34. Paarkorrelationsfunktion zwischen Ionen und insertierten Methan in wäßrigen NaCl-Lösungen 70
4.35. Paarkorrelationsfunktion zwischen Wasser und insertierten Methan in wäßrigen NaCl-Lösungen 71

4.36. Tetraedizitätsmaß des freien Wassers 4,762 molprozentiger NaCl-, CsCl-, NaI- und CsI-Lösungen bei 230 und 300 K 72
4.37. $\Delta g_{\mathrm{OO}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K 73
4.38. $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K 74
4.39. $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K 75
4.40. ATR-IR-Differenzspektrum zwischen reinem Wasser und wäßrigen Salzlösungen bei 303 K 76
4.41. ATR-IR-Differenzspektrum zwischen reinem Wasser und wäßrigen Alkalihalogenidlösungen für die quasi freien OH-Bindungen 77
4.42. Gekoppeltes $D \cdot \tau_2$-Verhalten für wäßrige Salzlösungen 78
4.43. Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in 4,762 molprozentigen Salzlösungen 79
4.44. Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in 4,762 molprozentigen Salzlösungen in Relation zu reinem Wasser 80
4.45. Mittleres Verschiebungsquadrat des Wassers der ersten Hydratschale 0,498 molprozentiger Salzlösungen 81
4.46. Mittleres Verschiebungsquadrat des freien Wassers 4,762 molprozentiger Salzlösungen 82
4.47. Umorientierungszeiten des Wassers in 4,762 molprozentigen Salzlösungen 83
4.48. Verhältnis der Umorientierungszeiten des Wassers von Clorid- und Iodidlösungen zu reinem Wasser 84
4.49. Verhältnis der Umorientierungszeiten des Wassers von Natrium- und Caesiumlösungen zu reinem Wasser 85
4.50. Exzeßchemisches Potential von Methan 3,846 molprozentiger wäßriger Salzlösungen 86
4.51. Packungsdichten wäßriger Salzlösungen bei 230 und 300 K 87
4.52. Packungsdichten wäßriger Salzlösungen bei 350 und 400 K 88
4.53. ζ-Werte wäßriger Salzlösungen bei 230 und 300 K 88
4.54. ζ-Werte wäßriger Salzlösungen bei 350 und 400 K 89

4.55. Paarkorrelationsfunktionen zwischem insertierten Methan und den Ionen in 4,762 molprozentigen wäßriger Salzlösungen bei 300 K 90
4.56. Exzeßchemisches Potential von Methan in 3,846 molprozentigen Salzlösungen und daraus abgeleitete Lösungsenthalpien und –entropien . . . 91
4.57. $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger NaCl-Lösungen und Wasser bei 230 und 300 K. 92
4.58. $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger CsCl-Lösungen und Wasser bei 230 und 300 K. 93
4.59. $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger NaI-Lösungen und Wasser bei 230 und 300 K. 93
4.60. $\Delta\mu_{ex}$ zwischen den verschiedenen Wasserregionen wäßriger CsI-Lösungen und Wasser bei 230 und 300 K. 94

A.1. $\alpha_2(t)$-Werte wäßriger NaCl-Lösungen 116
A.2. $\alpha_2(t)$-Werte 4,762 molprozentiger wäßriger Salzösungen bei 230 und 300 K 117
A.3. $\alpha_2(t)$-Werte wäßriger CsI-Lösungen 118

C.1. Vergleich von μ_{ex} von Methan in Wasser mittels der Widom- und der Overlapping-Distribution-Methode 120
C.2. Vergleich von μ_{ex} von Methan in wäßrigen NaCl-Lösungen mittels der Widom- und der Overlapping-Distribution-Methode 121

D.1. Temperaturabhängigkeit der OH- und HH-Paarkorrelationsfunktion in reinem Wasser 122
D.2. Druckabhängigkeit der OH-Paarkorrelationsfunktion in reinem Wasser . 123
D.3. Druckabhängigkeit der HH-Paarkorrelationsfunktion in reinem Wasser . 123

E.1. Konzentrationsabhängigkeit der OH- und HH-Paarkorrelationsfunktion in wäßrigen NaCl-Lösungen 124
E.2. $\Delta g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K 125
E.3. $\Delta g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K 126
E.4. $\Delta g_{OO}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K 127

E.5. $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K 128
E.6. $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K 129
E.7. $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K 130
E.8. $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K 131
E.9. $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K 132
E.10. $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K 133
E.11. Exzeßchemisches Potential von Methan in 3,846 molprozentigen Salzlösungen und daraus abgeleitete Lösungsenthalpien und –entropien . . . 134
E.12. Kat- und Anionenabhängigkeit des exzeßchemischen Potentials von Methan in 4,762 molprozentigen Salzlösungen 135

Tabellenverzeichnis

2.1. Verwendete Ionenparameter 14

3.1. Verwendete Simulationsparameter 32

4.1. Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von NaCl-Lösungen bei $T = 230\,\mathrm{K}$ 61
4.2. Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von NaCl-Lösungen bei $T = 300\,\mathrm{K}$ 62
4.3. Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von CsI-Lösungen bei $T = 230\,\mathrm{K}$ 80
4.4. Anzahl der Wassermoleküle in verschiedenen Wasserumgebungen von CsI-Lösungen bei $T = 300\,\mathrm{K}$ 80

B.1. Parameter zur Einteilung der verschiedenen Wasserregionen 119

A. Dynamische Heterogenitäten in wäßrigen Salzlösungen

A.1. Dynamische Heterogenitäten in wäßrigen Natriumchloridlösungen

Bei den bisher festgestellten Gemeinsamkeiten stellt sich natürlich die Frage, ob auch ein ähnliches Verhalten zwischen den dynamischen Heterogenitäten in Abhängigkeit des Drucks und in Abhängigkeit der Salzkonzentration zu erwarten ist. Abb. A.1 zeigt die verschiedenen $\alpha_2(t)$-Werte der unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts). Dabei ergibt sich interessanterweise ein vollkommen unterschiedliches Verhalten. Bei Raumtemperatur nehmen die dynamischen Heterogenitäten durchgängig bei Erhöhung der Salzkonzentration zu, während sie im unterkühlten Bereich abnehmen. Diese Abnahme erfolgt nicht durchgängig, sondern erreicht ein Minimum bei einer Salzkonzentration von 0,990 Molprozent. Es läßt darauf schließen, daß es offensichtlich mehrere entgegengesetzte Ursachen gibt, die dieses Verhalten beeinflussen. Um diese einzelnen Gründe besser zu verstehen, müßte wieder – analog wie beim Selbstdiffusionskoeffizienten D und dem exzeßchemischen Potential μ_{ex} – eine Auftrennung zwischen dem Verhalten der verschiedenen Wasserumgebungen vorgenommen werden.

Dies ist gerade für die dynamischen Heterogenitäten nicht trivial, weil es sich hierbei um eine Langzeiteigenschaft handelt und ein Wassermolekül seine Zugehörigkeit zu einer Wasserregion (erste Hydratschale, freies Wasser etc.) ändern kann. Bei der Aufteilung des Tetraedizitätsmaßes sowie beim unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten stellt dies kein Problem da: Die Zugehörigkeit des entsprechenden Wassermoleküls zu einer Wasserregion wird für jeden Zeitschritt neu bestimmt. Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Wasserdynamiken wurde der Fehler dahingehend reduziert, daß das mittlere quadratische Verschiebungsquadrat nur für relativ kurze Zeiten berechnet wurde: Somit kann angenommen werden, daß die betrachteten Wassermoleküle mit

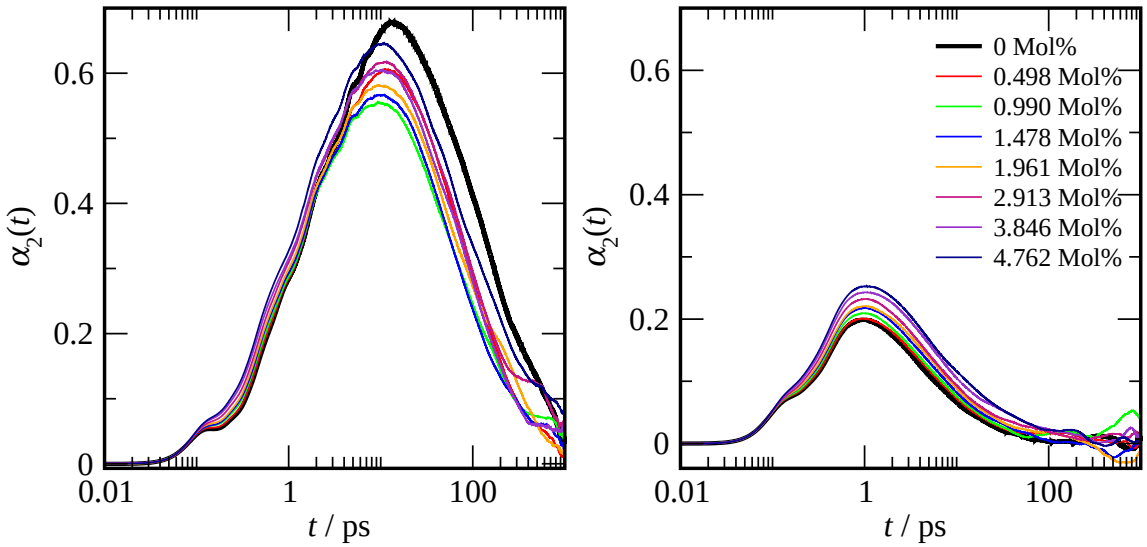

Abbildung A.1.: $\alpha_2(t)$-Werte wäßriger NaCl-Lösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts)

hoher Wahrscheinlichkeit am Ende der Berechnung zur selben Wasserregion gehören wie am Anfang. Bei der Betrachtung der dynamischen Heterogenitäten ist dies leider nicht sinnvoll, da eine Betrachtung über einen längeren Zeitraum vonnöten ist. Um dennoch Aussagen über die dynamischen Heterogenitäten in unterschiedlichen Wasserregionen zu tätigen, müßte die Zugehörigkeit zu einer Region, die zu Anfang festgelegt wird, formal beibehalten werden, selbst wenn sie sich im Verlauf der Simulation ändern sollten. Da in einem bestimmten (nicht zu langem) Betrachtungszeitraum doch verhältnismäßig viele Wassermoleküle ihre Zugehörigkeit zu einem Bereich nicht ändern (insbesondere diejenigen, die relativ stark an das Na^+ gebunden sind), wären zumindest qualitative Aussagen über die dynamischen Heterogenitäten in verschiedenen Wasserregionen machbar. Dies wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, stellt aber ein interessantes Beschäftigungsfeld für anschließende Arbeiten dar.

Ohne diese Aufteilung durchgeführt zu haben, läßt sich über das unterschiedliche Verhalten der $\alpha_2(t)$-Werte mutmaßen. Die wahrscheinlichste Erklärung liegt darin, daß die dynamischen Heterogenitäten im freien Wasser analog zum Druckeffekt abnehmen. In den Hydratschalen liegt eine starke Wechselwirkung zwischen dem Wasser und den Ionen vor, was die dynamischen Heterogenitäten in diesem Bereich erhöht. Bei tiefen Temperaturen macht sich die fluidisierende Wirkung der Ionen durch die Zerstörung der Tetraederstrukturen bemerkbar, und es ergibt sich anfangs eine Abnahme der $\alpha_2(t)$-Werte. Bei Raumtemperatur liegen von vorneherein weniger tetra-

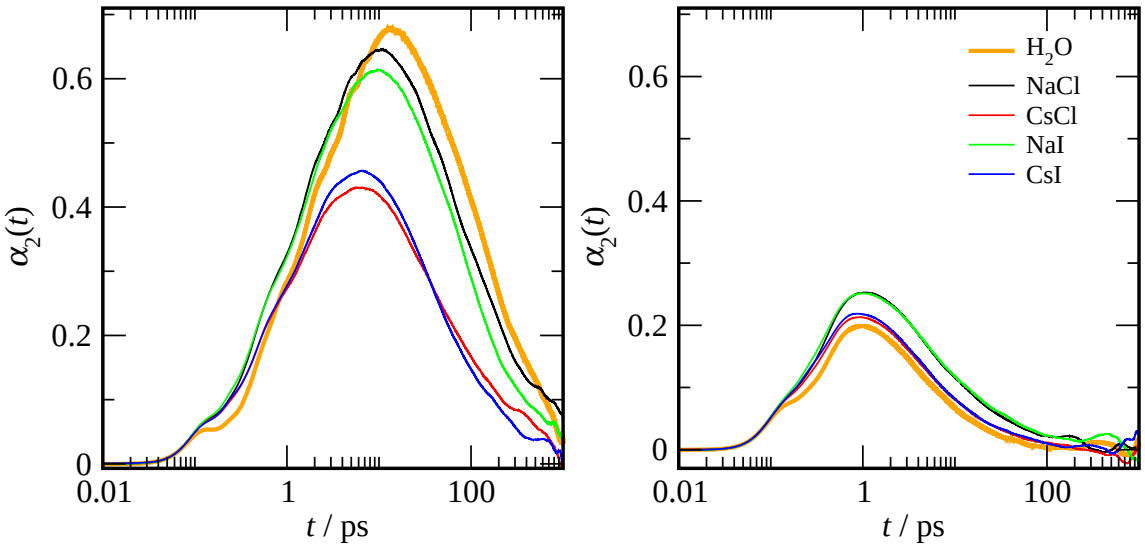

Abbildung A.2.: $\alpha_2(t)$-Werte 4,762 molprozentiger wäßriger Salzösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

edrische Strukturen vor, und es überwiegt die Zunahme der $\alpha_2(t)$-Werte, die durch die Wassermoleküle in den Hydratschalen hervorgerufen werden.

A.2. Dynamische Heterogenitäten in verschiedenen Salzlösungen

Abb. A.2 zeigt die dynamischen Heterogenitäten für das Wasser in verschiedenen Salzlösungen bei 230 und 300 K im Vergleich zu den Werten von reinem Wasser. Es zeigt sich, daß offensichtlich der Kationeneffekt deutlich gegenüber dem Anioneneffekt überwiegt. Im unterkühlten Bereich erkennt man die zuvor besprochene leichte Abnahme der $\alpha_2(t)$-Werte im Vergleich zu reinem Wasser. Die Kurve für die NaI-Lösung verläuft analog und ist nur zu geringfügig tieferen Werten verschoben. Der Verlauf der dynamischen Heterogenitäten für wäßrige CsCl- und CsI-Lösungen liegt dagegen deutlich tiefer. Hierbei liegt das Maximum für CsI sogar etwas höher als für CsCl, die Werte klingen aber auch etwas schneller ab. Bei Raumtemperatur zeigt sich die Kationenabhängigkeit ebenfalls: Das reine Wasser zeigt die geringsten $\alpha_2(t)$-Werte, gefolgt von den Caesiumsalzen, während die höchsten Werte von den Natriumsalzen erreicht werden. In diesem Temperaturbereich spielt der Unterschied des Anions praktisch keine Rolle mehr. Dies unterstützt die These aus Kapitel A.1, daß der Anstieg der Heterogenitäten bei Raumtemperatur vor allem auf die Wassermoleküle in der ersten Hydratschale der Ionen zurückzuführen ist. Dadurch, daß diese stärker an das Na^+ gebunden sind als an

das Cs^+, liegen die Werte für die Natriumhalogenid-Lösungen höher. Mit dem gleichen Argument kann auch der höhere Wert für $\alpha_2(t)$ der Natriumhalogenid-Lösungen im Vergleich zu den Caesiumhalogenid-Lösungen bei 230 K erklärt werden. Die fluidisierende Wirkung im freien Wasser findet für jedes Salz statt. Eine weiter Bestätigung hierfür zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der dynamischen Heterogenitäten für wäßrige CsI-Lösungen, dargestellt in Abb. A.3 bei 230 und 300 K.

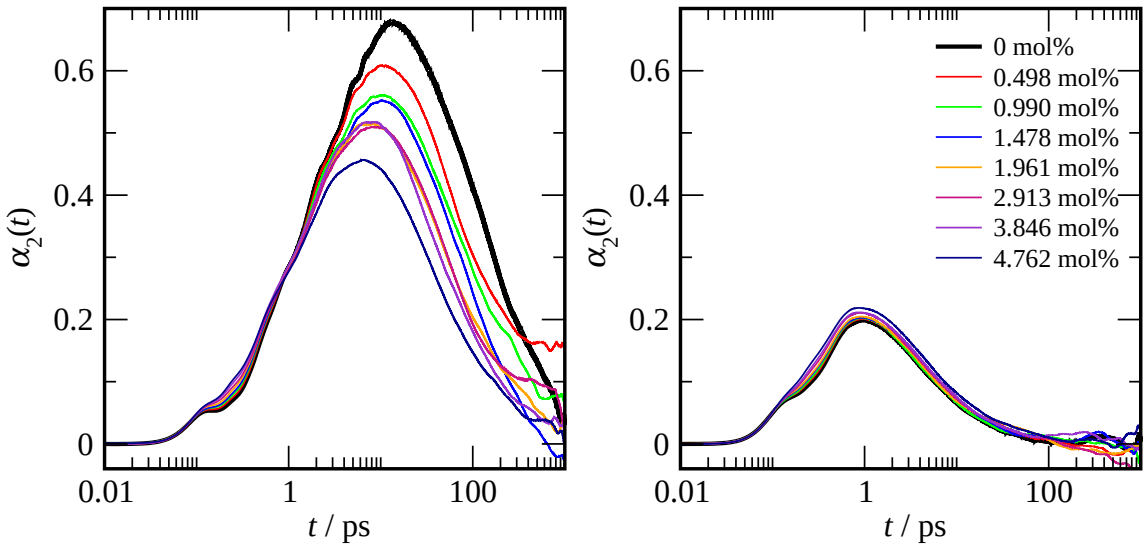

Abbildung A.3.: $\alpha_2(t)$-Werte wäßriger CsI-Lösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

Für den unterkühlten Bereich zeigt sich eine stete Abnahme der $\alpha_2(t)$-Werte mit der Konzentration, während deren Anstieg im Bereich um Raumtemperatur deutlich geringer ist als bei den NaCl-Lösungen. Dennoch müßte auch hier zur endgültigen Bestätigung der aufgestellten Thesen eine Aufspaltung der dynamischen Heterogenitäten – wie in Kapitel A.1 beschrieben – für die verschiedenen Wasserregionen durchgeführt werden.

B. Kriterien für die Einteilung der verschiedenen Wasserregionen

Tab. B.1 beinhaltet die verschiedenen Kriterien für die Einteilung der verschiedenen Wasserregionen. Wassermoleküle, die sich innerhalb eines Abstands $r \leq R_1$ vom Ion befinden, gehören zur ersten Hydratschale. Wassermoleküle, die sich innerhalb eines Abstands $R_2 \leq r \geq R_1$ vom Ion befinden, gehören zur zweiten Hydratschale, während Wassermoleküle, die einen größeren Abstand als R_2 zu den Ionen aufweisen, als freies Wasser bezeichnet werden.

Tabelle B.1.: Parameter zur Einteilung der verschiedenen Wasserregionen. R_1 und R_2 bezeichnen die Grenzen für die Wassermoleküle der ersten und zweiten Hydratschalen.

Ion	R_1 / nm	R_2 / nm
Na^+	0.33	0.55
K^+	0.39	0.60
Rb^+	0.405	0.61
Cs^+	0.44	0.63
Cl^-	0.40	0.62
Br^-	0.41	0.63
I^-	0.44	0.66

C. Vergleich zwischen der Widom-Particle-Insertion- und der Overlapping-Distribution-Methode

C.1. Exzeßchemisches Potential von Methan in Wasser

Wie einleitend erläutert (siehe Kapitel 2.3.6), droht die Widom-Particle-Insertion-Methode bei zu hohen Dichten zu versagen. Aus diesem Grund wurden die exzeßchemischen Potentiale für Methan in Wasser bei verschiedenen Drücken ausschließlich mit der Overlapping-Distribution-Methode bestimmt. Abb. C.1 stellt die jeweiligen Ergebnisse für beide Methoden vor.

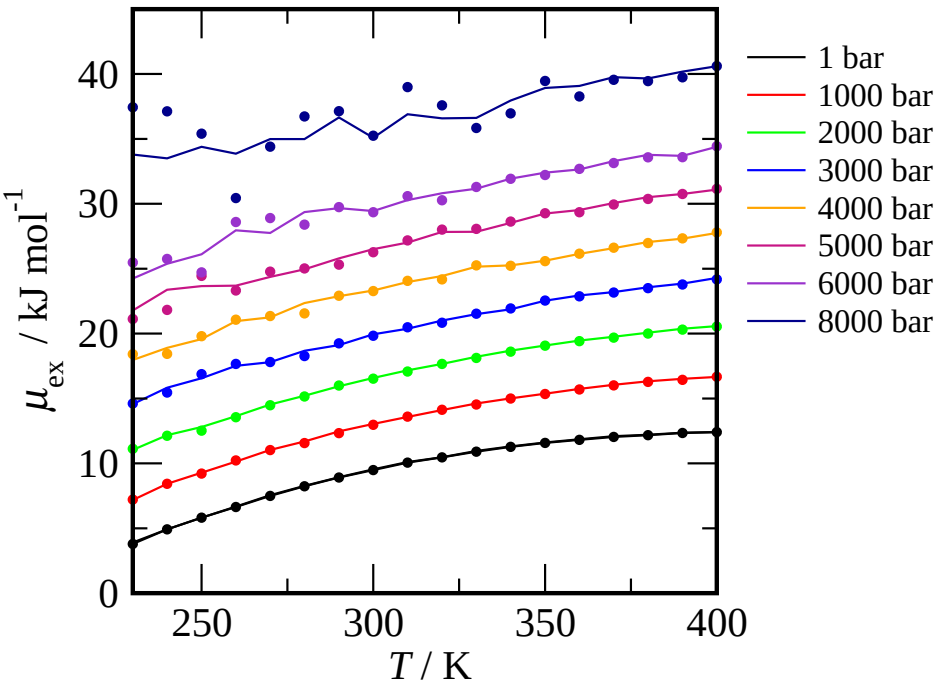

Abbildung C.1.: Exzeßchemisches Potential von Methan in Wasser.
Linien: Ergebnisse der Overlapping-Distribution-Methode.
Punkte: Ergebnisse der Widom-Methode.

Es zeigt sich, daß beide Methoden zum annähernd gleichen Ergebnis führen. Lediglich bei sehr hohen Drücken (ab ca. 5000 bar im unterkühlten Bereich bzw. ab 8000 bar

für fast alle Temperaturen) weichen die mit der Widom-Methode bestimmten Werte merkbar ab. Es ist kein eindeutiger Trend zu sehen, sondern die Werte streuen um die Kurve, die mit der Overlapping-Distribution-Methode erzielt wurde.

C.2. Exzeßchemisches Potential von Methan in wäßrigen Salzlösungen

Abb. C.2 stellt das exzeßchemische Potential von Methan, berechnet mit der Widom-Particle-Insertion- und der Overlapping-Distribution-Methode, in zwei wäßrigen NaCl-Lösungen vor. Es zeigt sich auch für die höchste untersuchte Salzkonzentration von 4,762 Molprozent eine exzellente Übereinstimmung der beiden Methoden. Dies rechtfertigt die Verwendung der rechentechnisch weniger aufwendigen Widom-Methode.

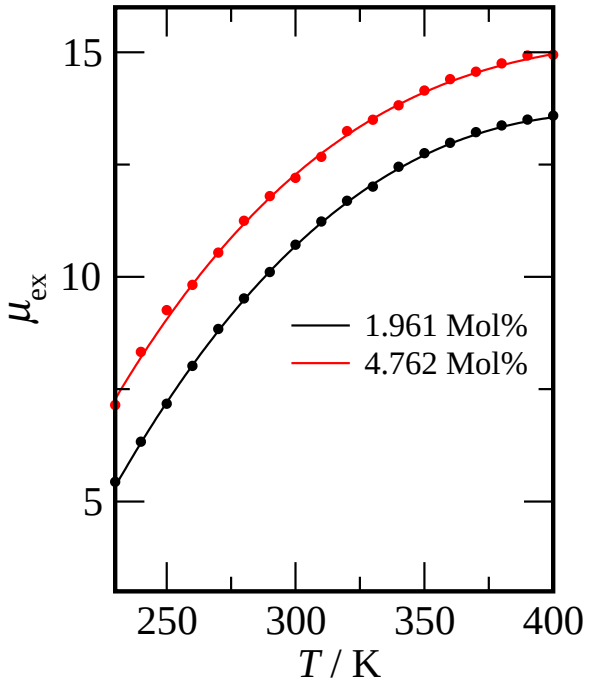

Abbildung C.2.: Exzeßchemisches Potential von Methan in wäßrigen NaCl-Lösungen.
Linien: Ergebnisse der Overlapping-Distribution-Methode.
Punkte: Ergebnisse der Widom-Methode.

D. Paarkorrelationen von Wasserlösungen

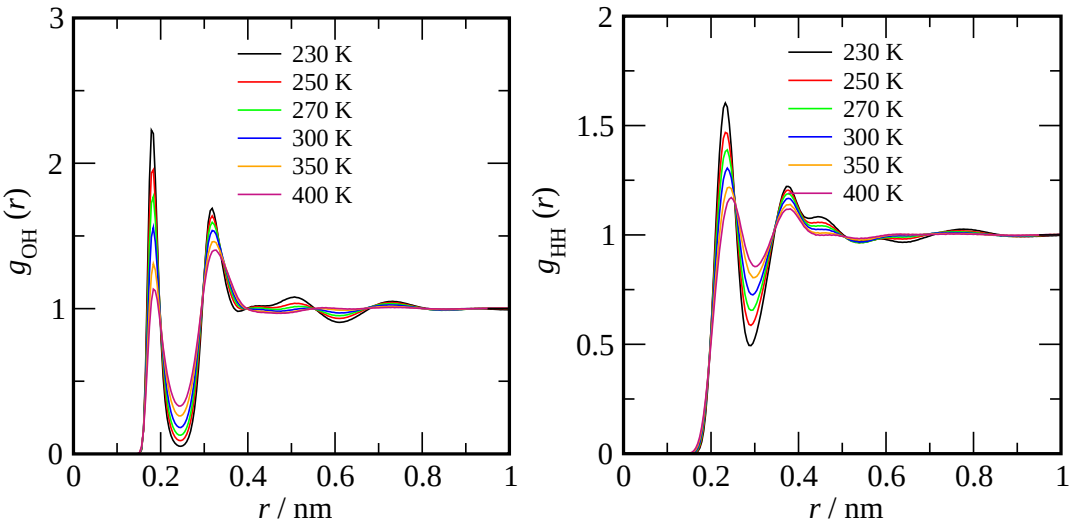

Abbildung D.1.: Temperaturabhängigkeit der OH-Paarkorrelationsfunktion (links) und HH-Paarkorrelationsfunktion (rechts) in reinem Wasser.

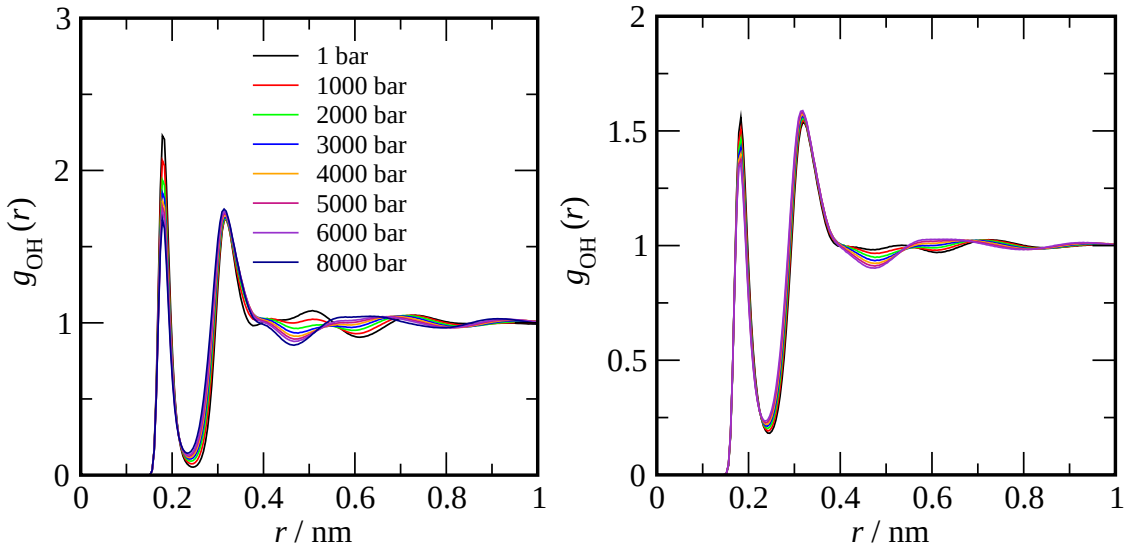

Abbildung D.2.: Druckabhängigkeit der OH-Paarkorrelationsfunktion in reinem Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

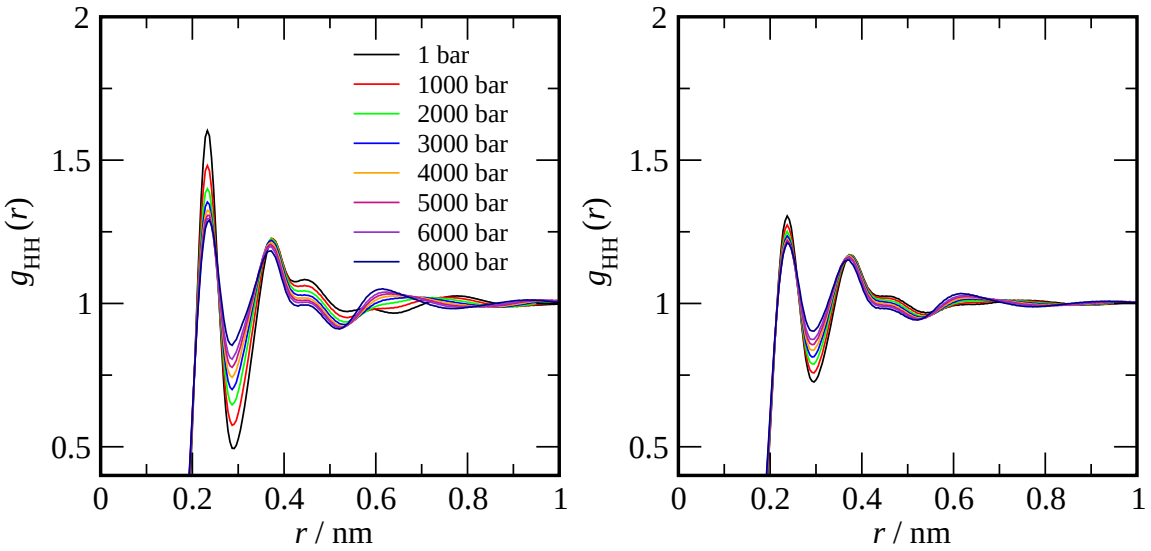

Abbildung D.3.: Druckabhängigkeit der HH-Paarkorrelationsfunktion in reinem Wasser bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

E. Eigenschaften wäßriger Salzlösungen

E.1. Paarkorrelationsfunktionen

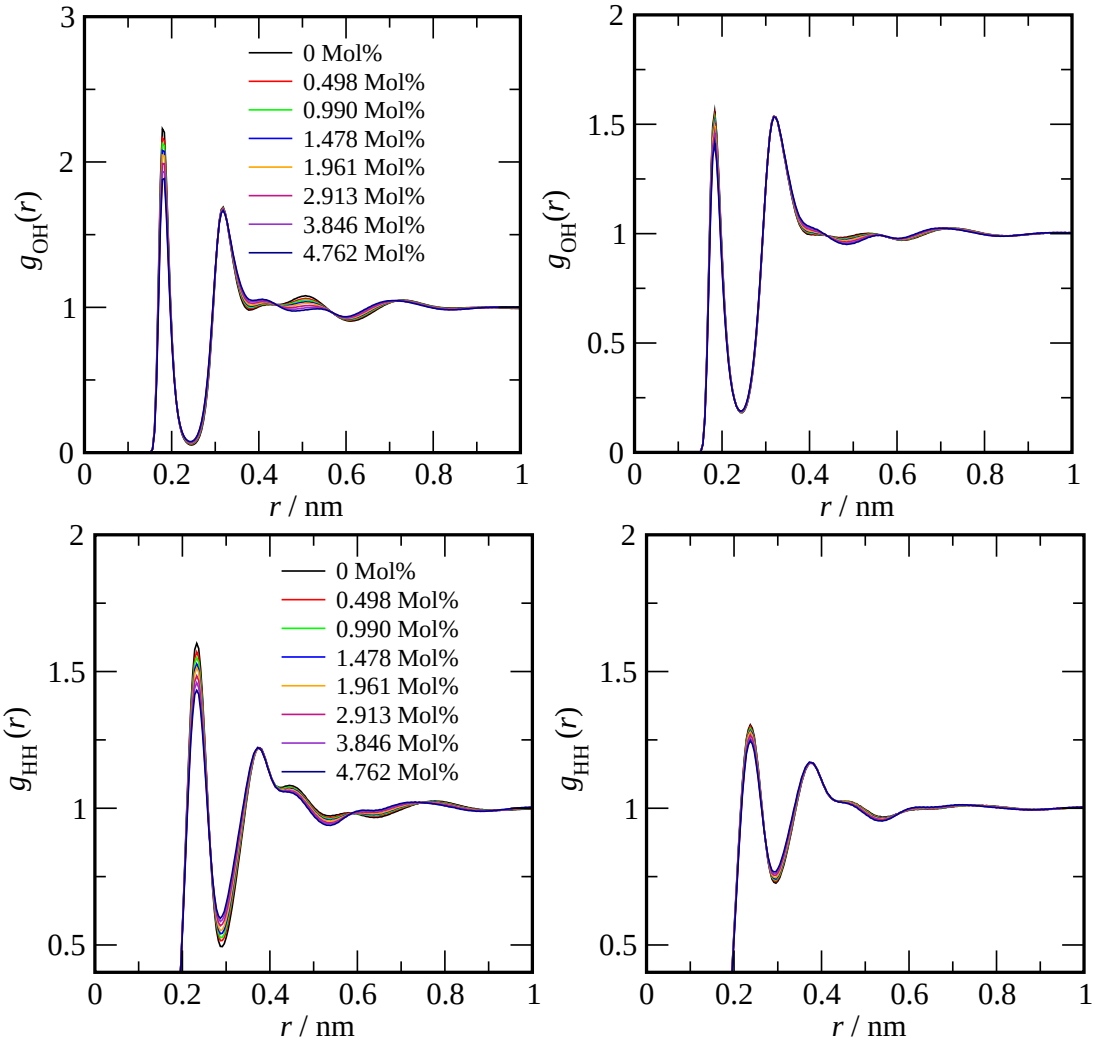

Abbildung E.1.: Oben: Konzentrationsabhängigkeit der OH-Paarkorrelationsfunktion in wäßrigen NaCl-Lösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).
Unten: Konzentrationsabhängigkeit der HH-Paarkorrelationsfunktion in wäßrigen NaCl-Lösungen bei 230 K (links) und 300 K (rechts).

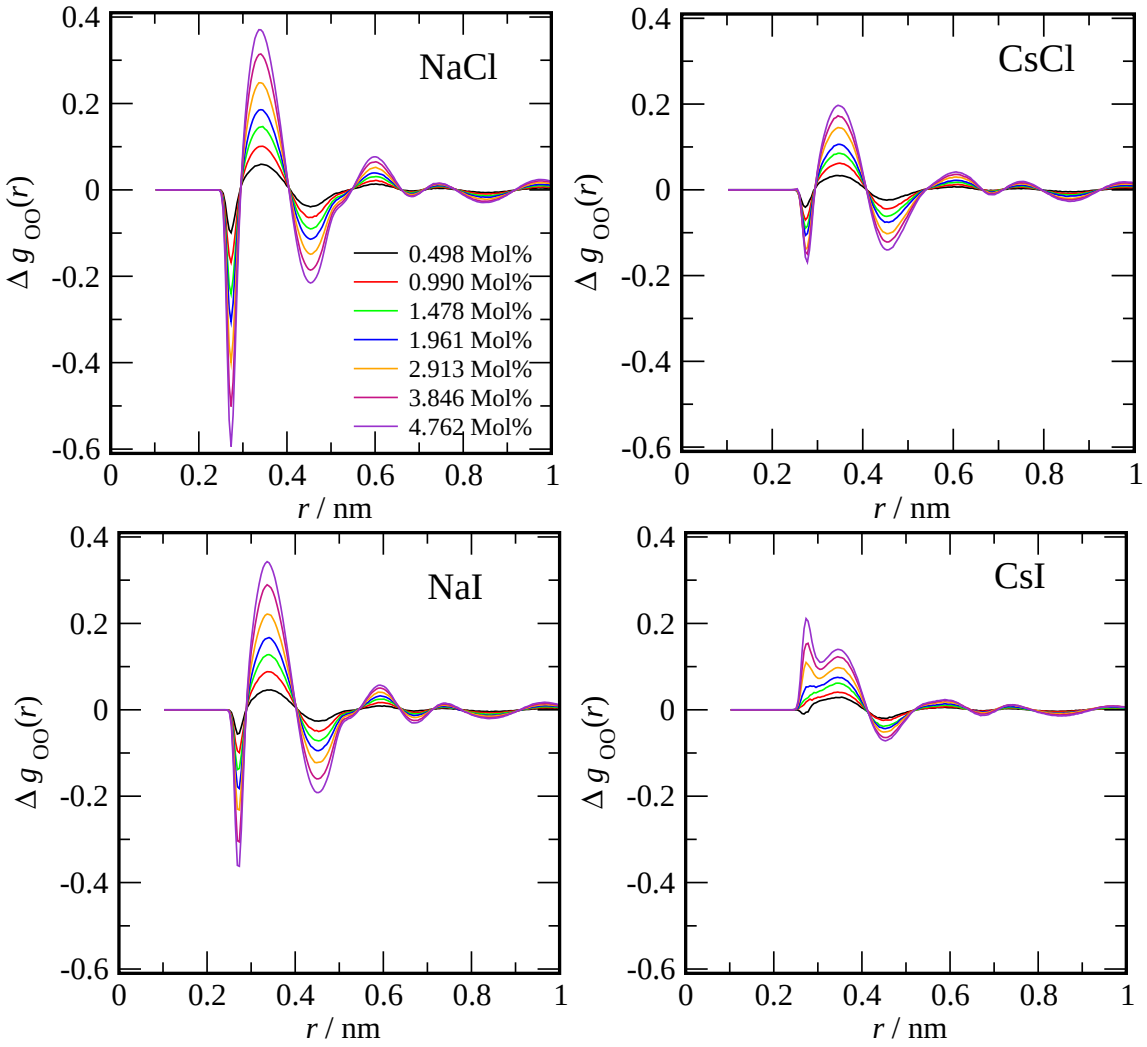

Abbildung E.2.: $\Delta g_{\mathrm{OO}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K. Oben links: NaCl, oben rechts: CsCl, unten links: NaI und unten rechts: CsI.

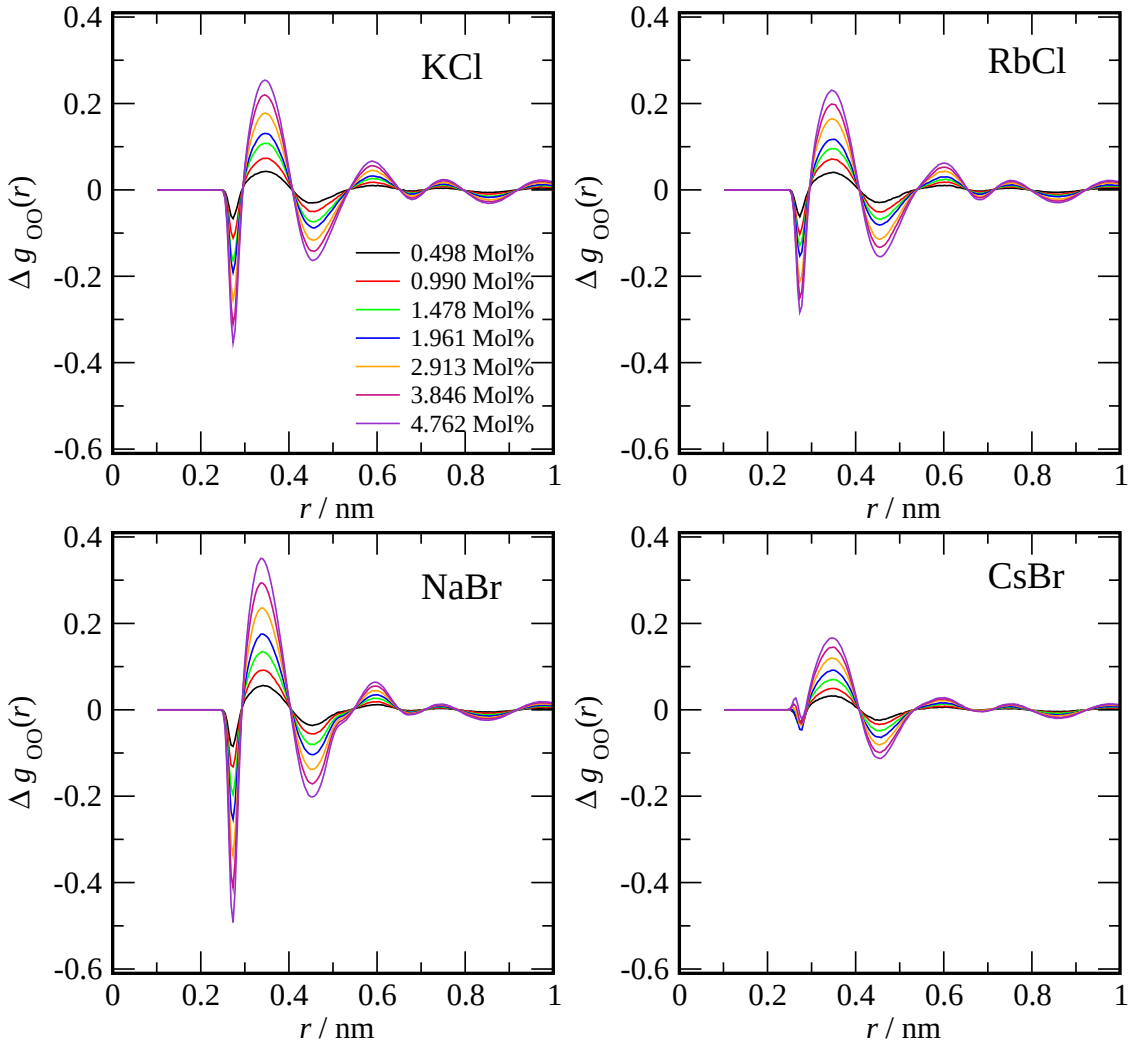

Abbildung E.3.: $\Delta g_{\mathrm{OO}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K. Oben links: KCl, oben rechts: RbCl, unten links: NaBr und unten rechts: CsBr.

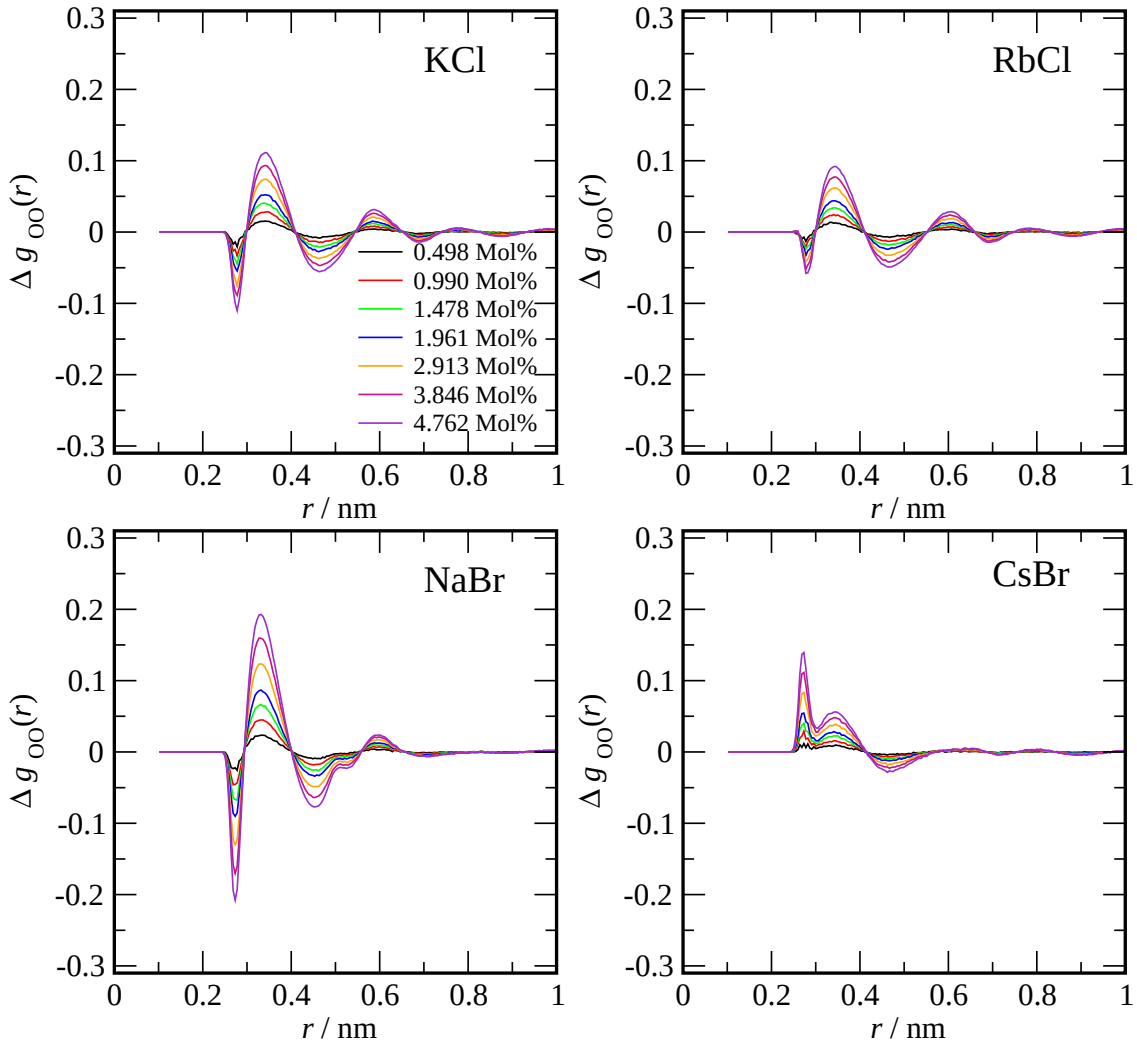

Abbildung E.4.: $\Delta g_{\mathrm{OO}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K. Oben links: KCl, oben rechts: RbCl, unten links: NaBr und unten rechts: CsBr.

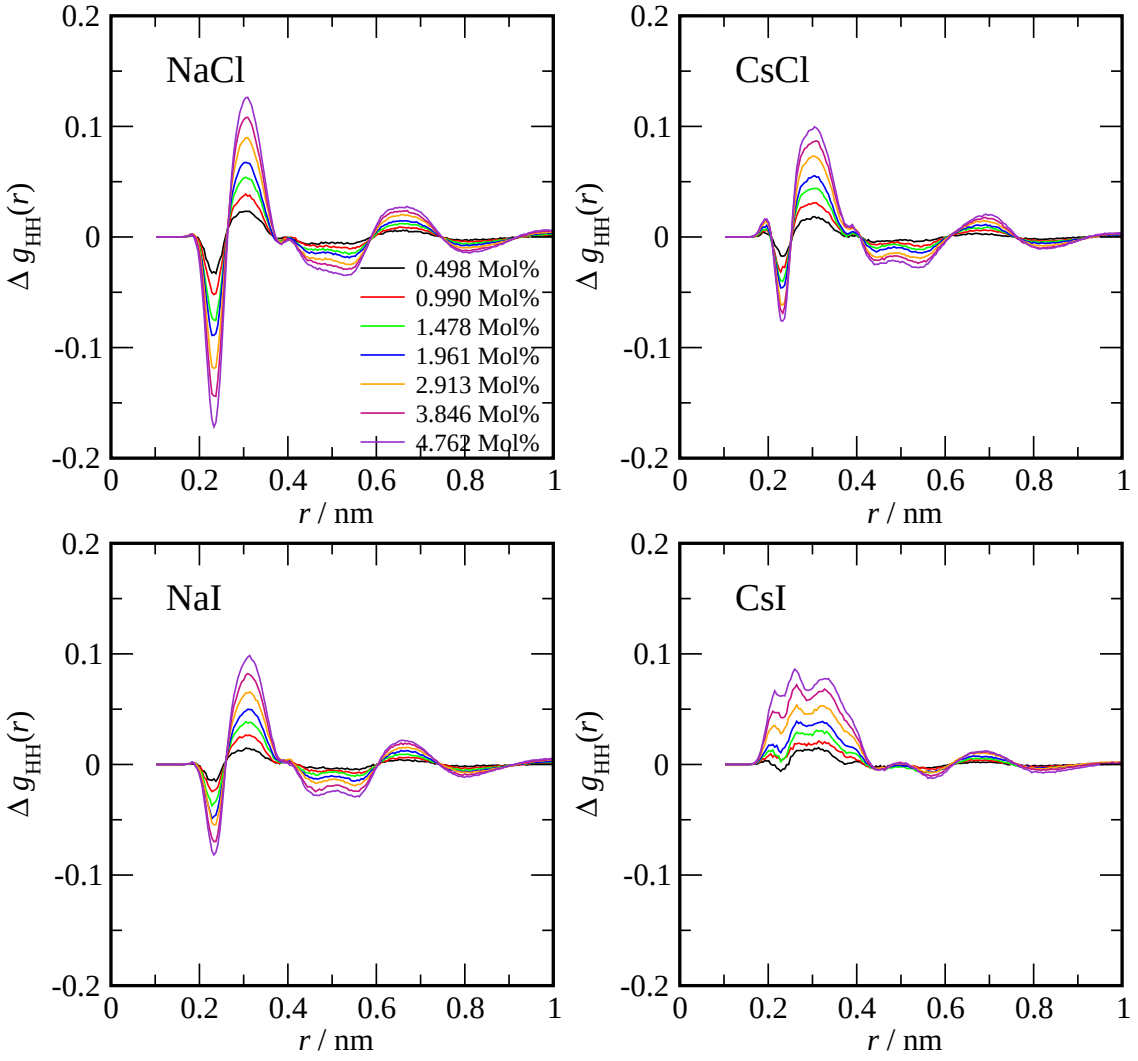

Abbildung E.5.: $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K. Oben links: NaCl, oben rechts: CsCl, unten links: NaI und unten rechts: CsI.

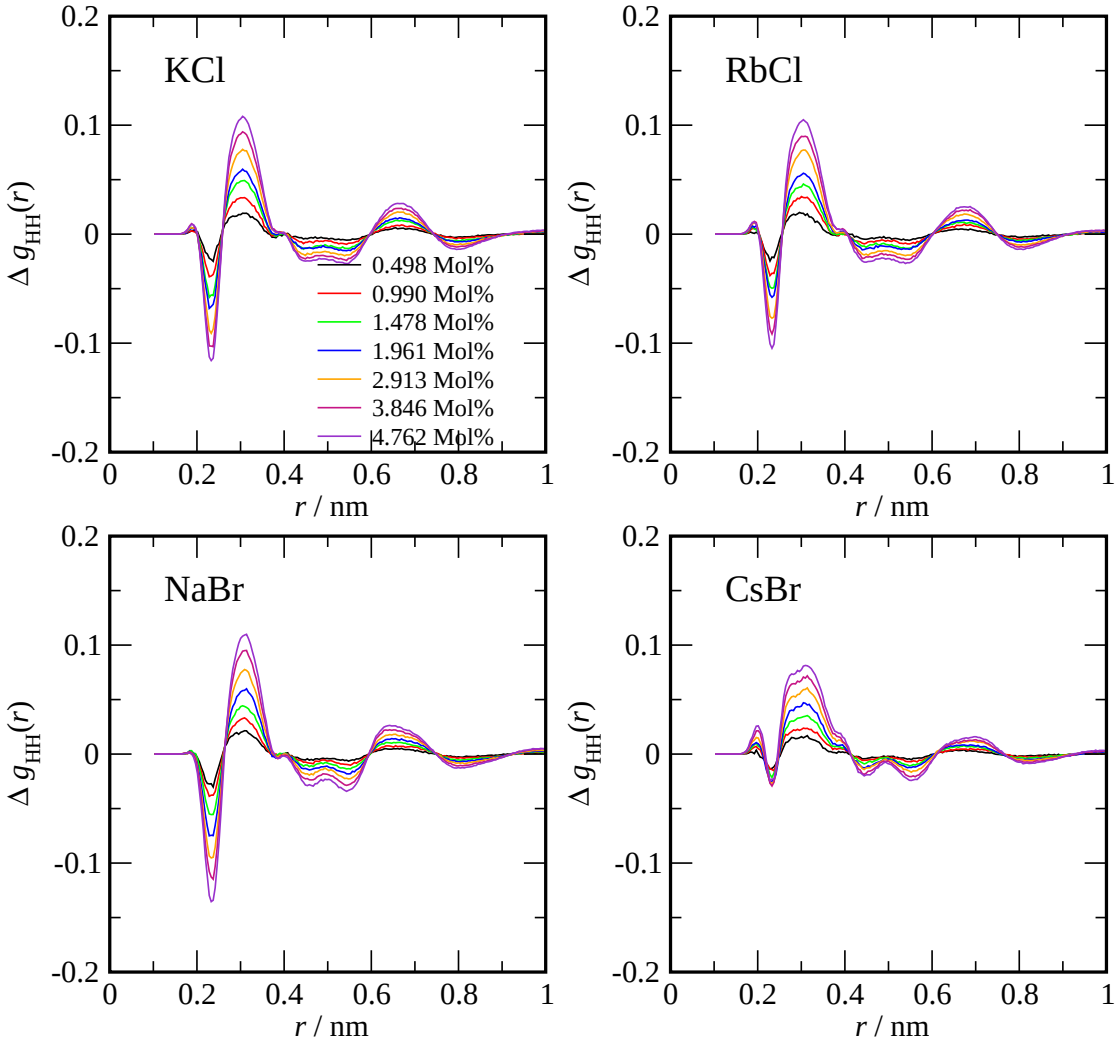

Abbildung E.6.: $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K. Oben links: KCl, oben rechts: RbCl, unten links: NaBr und unten rechts: CsBr.

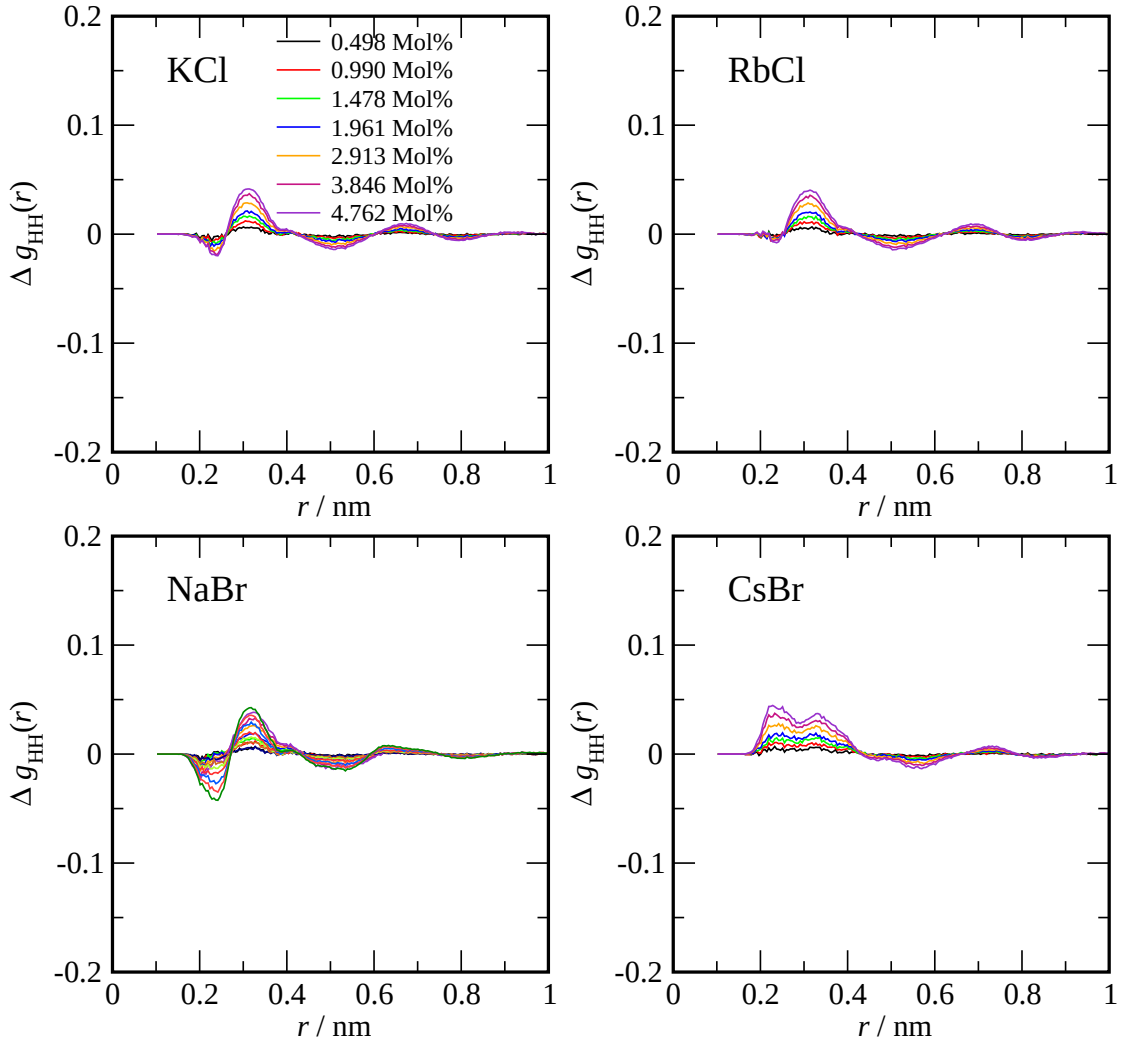

Abbildung E.7.: $\Delta g_{\mathrm{HH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K. Oben links: KCl, oben rechts: RbCl, unten links: NaBr und unten rechts: CsBr.

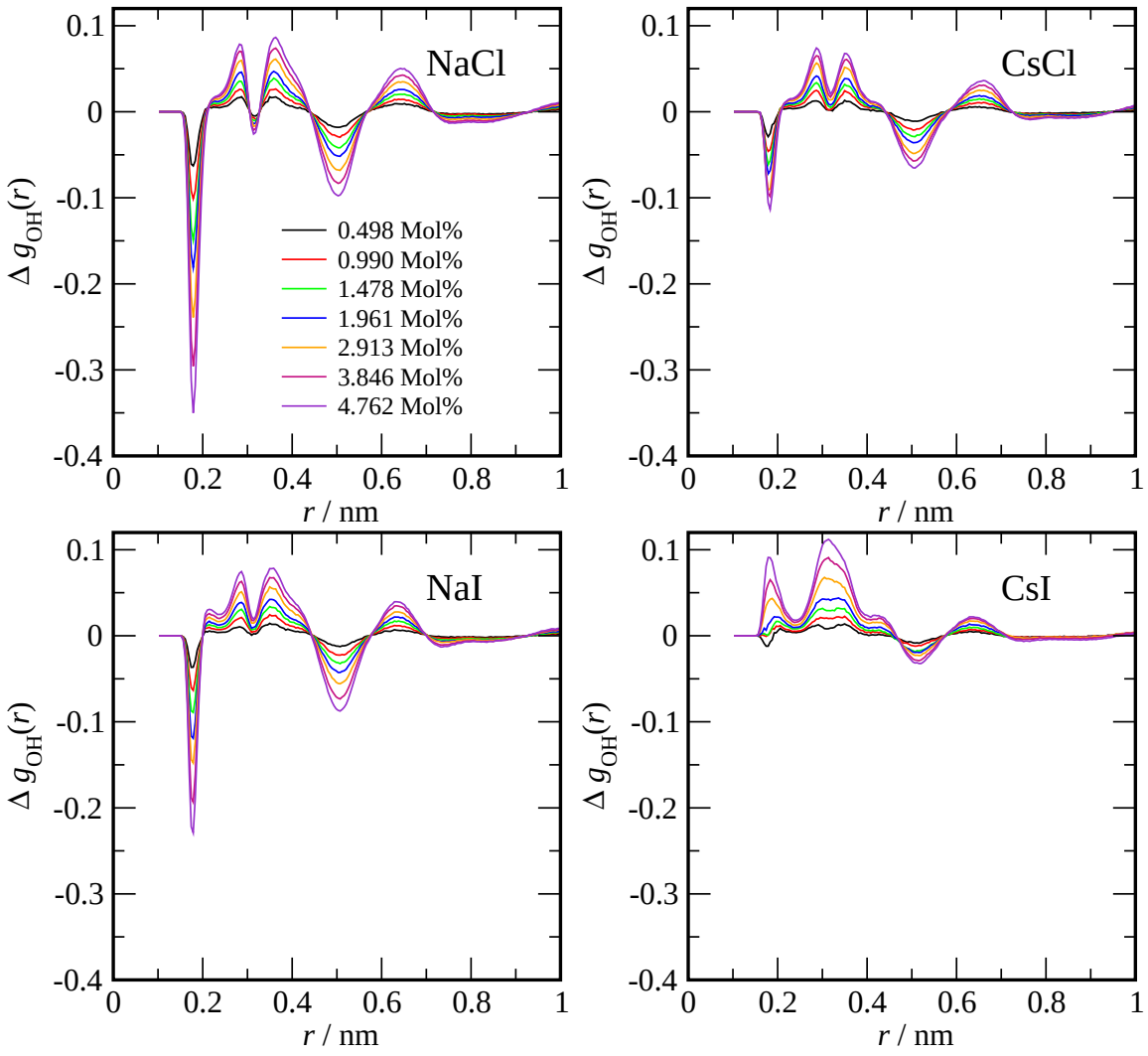

Abbildung E.8.: $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K. Oben links: NaCl, oben rechts: CsCl, unten links: NaI und unten rechts: CsI.

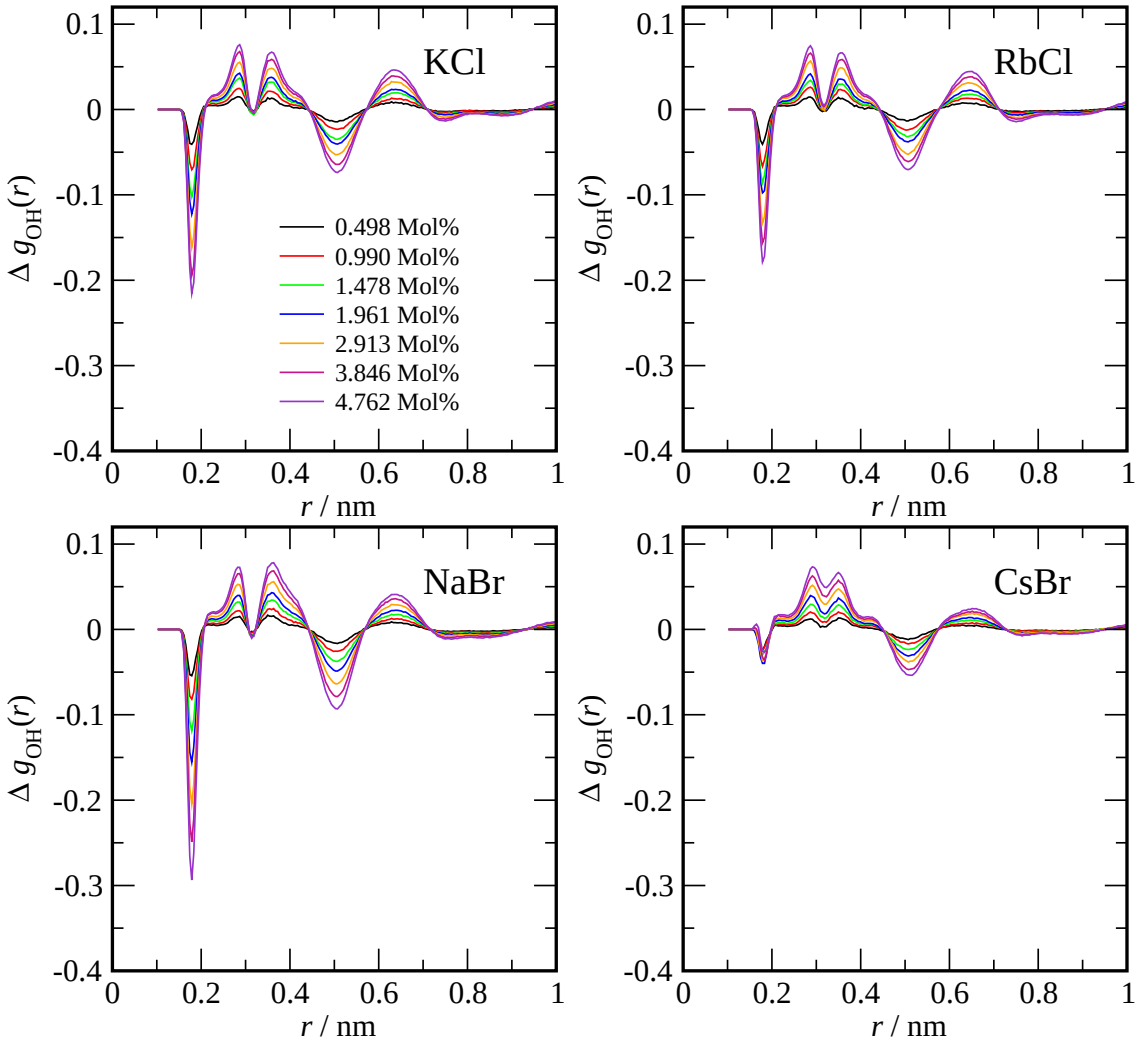

Abbildung E.9.: $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 230 K. Oben links: KCl, oben rechts: RbCl, unten links: NaBr und unten rechts: CsBr.

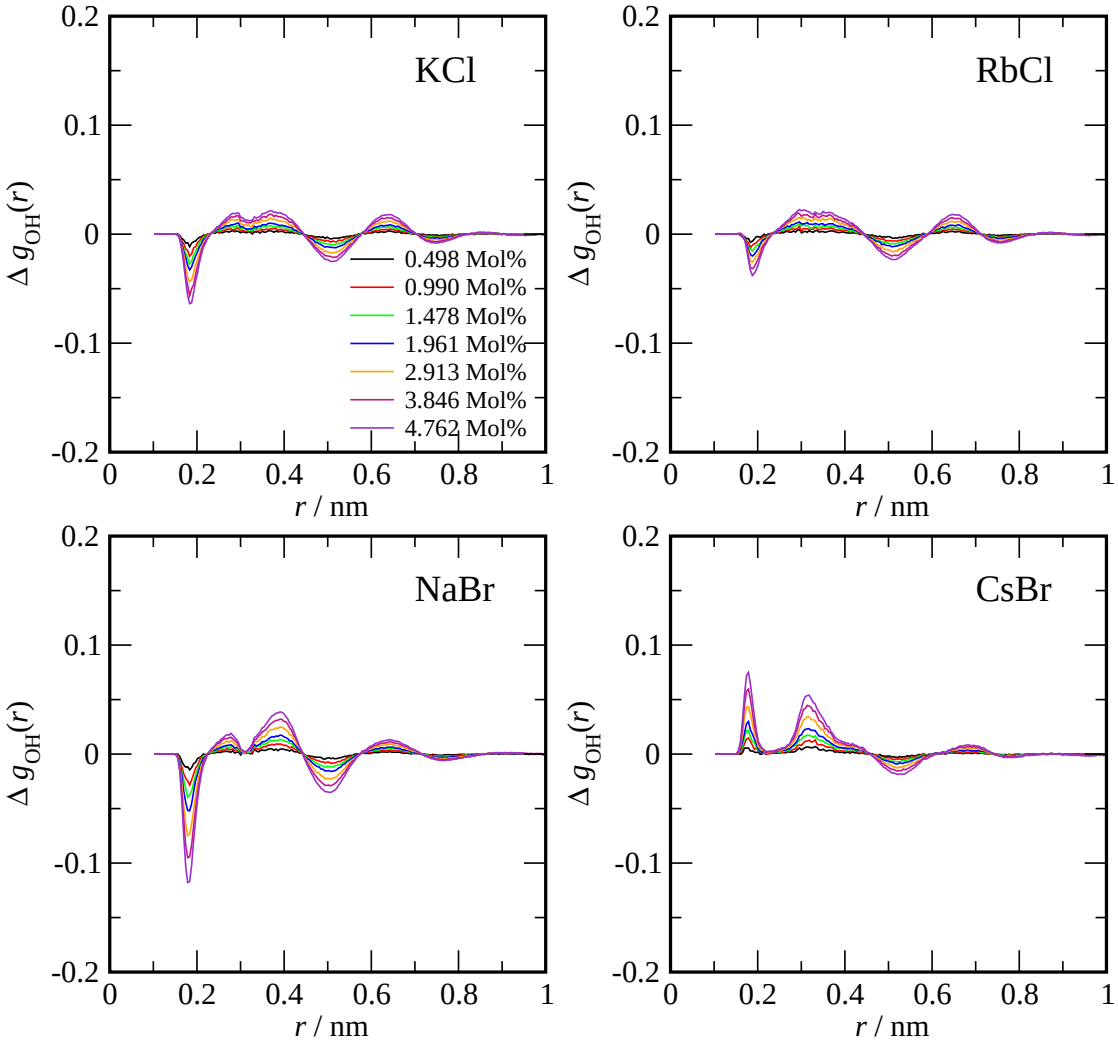

Abbildung E.10.: $\Delta g_{\mathrm{OH}}(r)$-Paarkorrelationsfunktionen zwischen wäßrigen Salzlösungen und reinem Wasser bei 300 K. Oben links: KCl, oben rechts: RbCl, unten links: NaBr und unten rechts: CsBr.

E.2. Löslichkeiten von Methan und daraus abgeleitete thermodynamische Eigenschaften wäßriger Salzlösungen

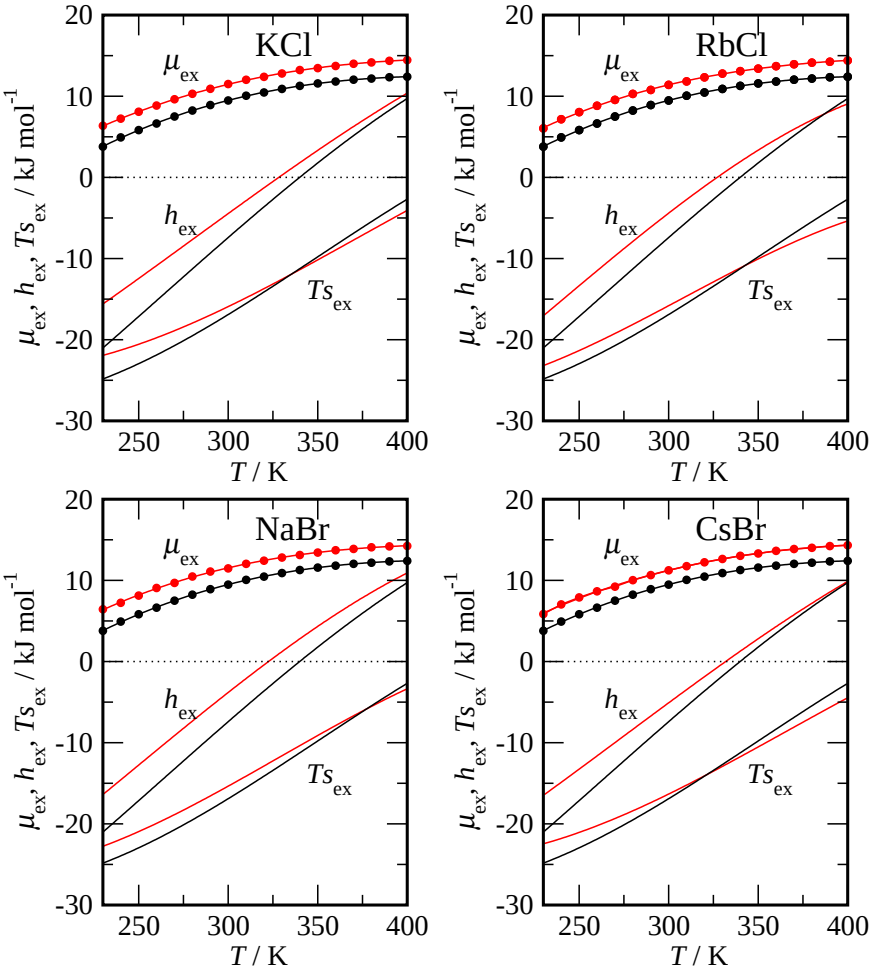

Abbildung E.11.: Exzeßchemisches Potential von Methan in 3,846 molprozentigen Salzlösungen (rot) und reinem Wasser (schwarz) und daraus abgeleitete Lösungsenthalpien und –entropien.
Oben links: KCl, oben rechts: RbCl, unten links: NaBr, unten rechts: CsBr.

E.3. Ionenabhängigkeit des exzeßchemischen Potentials von Methan in wäßrigen Salzlösungen

Abb. E.12 zeigt die Kationen- (links) und die Anionenabhängigkeit (rechts) des exzeßchemischen Potentials von Methan in 4,762 molprozentigen Salzlösungen.

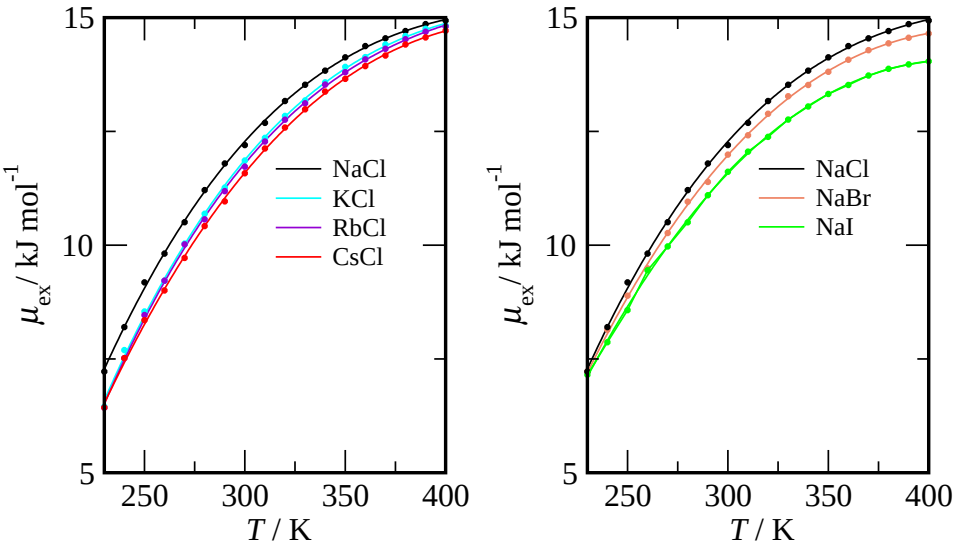

Abbildung E.12.: Kationen- (links) und Anionenabhängigkeit des exzeßchemischen Potentials von Methan 4,762 molprozentigen Salzlösungen.

Der Wert für die NaCl-Lösung ist im Vergleich zu den anderen, sich durch die verschiedenen Kationen unterscheidenden Salzlösungen, deutlich erhöht, was insbesondere bei tiefen Temperaturen augenscheinlich wird. Das spricht dafür, daß die zerstörende Wirkung auf die Tetraederstrukturen des Wassers bei Na^+ besonders groß ist. Bei K^+ ist sie deutlich schwächer ausgeprägt, und eine weitere Vergrößerung des Kations zeigt nur noch geringe Effekte.
Die anionenabhängige Betrachtung des exzeßchemischen Potentials zeigt die besonders niedrigen Werte für die Iodidlösung. Während der Wert für die NaBr-Lösung insbesondere bei hohen Temperaturen nur leicht in bezug zu der NaCl-Lösung erniedrigt ist, sind die Werte für die NaI-Lösung deutlich geringer. Dies spricht dafür, daß die direkte Wechselwirkung zwischen dem Methan und den Br^- nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Personen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ralf Ludwig für die sehr interessante Aufgabenstellung und Betreuung bedanken. Er ließ mir die entsprechenden Freiheiten, mich selbst zu entwickeln.

Danken will ich auch Herrn Dr. Dietmar Paschek. Die lehrreichen Gespräche mit ihm halfen mir, die Probleme, die während der Arbeit entstanden, erfolgreich zu bewältigen.

Ein ganz besonderes Danke geht auch an Herrn Andreas Appelhagen. Meine zahlreichen Fragen zu den Themen Rechneradministration, Lateχ, Fortran und Shell-Skript-Programmierung beantwortete er stets kompetent und mit großer Ausdauer.

Silke Heckhausen, Daniela Kerlé und Eliane Schmidt bin ich für die hilfreichen Hinweise beim Korrekturlesen dieser Arbeit dankbar.

Der gesamten Abteilung der Physikalischen Chemie der Universität Rostock und insbesondere den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Ludwig danke ich für eine angenehme, produktive Arbeitsatmosphäre.

Zu guter Letzt geht noch ein herzlicher Dank an meine Familie und meine Freunde, die mich in vielen Situationen moralisch unterstützten.

Selbständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel:

Molekulardynamische Simulationen von Wasser und wäßrigen Salzlösungen

selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfaßt habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, August 2010

Lebenslauf

Jörg Holzmann

Persönliche Daten

Name	Jörg Holzmann
Adresse	Hans-Sachs-Allee 34, 18057 Rostock
Geburtsdatum	14.04.1981
Geburtsort	Wiesbaden
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Werdegang

09/87–08/90	Rhein-Main-Schule in Wiesbaden
09/90–05/99	Humboldt-Gymnasium in Wiesbaden, Abschluß: Abitur
07/99–06/00	Zivildienst in der Reha-Werkstatt „Im Rad" in Wiesbaden
10/00–08/05	Chemiestudium an der Universität Rostock, Diplomarbeit in der Fachrichtung Physikalische Chemie, Betreuer: Prof. Dr. E. Vogel *„Berechnung thermophysikalischer Eigenschaften von Argon mittels molekulardynamischer Simulationen"*
seit 10/05	Promotionsstudium an der Universität Rostock auf dem Gebiet der Physikalischen Chemie, Betreuer: Prof. Dr. R. Ludwig
seit 10/05	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Rostock, im Bereich Physikalische Chemie in der AG von Prof. Dr. R. Ludwig

Veröffentlichungen

- D. Paschek, J. Holzmann, R. Ludwig:
  Computer simulation studies of heat capacity effects associated with hydrophobic effects Kapitel in „Heat Capacities: Liquids, Solutions and Vapours", editiert von E. Wilhelm und T. M. Letcher. RSC Publishing **2010**.
- J. Holzmann, A. Appelhagen, R. Ludwig:
  Correlation of static and dynamic heterogeneities in supercooled water by means of molecular dynamics simulations Z. Phys. Chem, 223, 1001-1010, **2009**.
- J. Kuss, J. Holzmann, R. Ludwig:
  An Elemental Mercury Diffusion Coefficient for Natural Waters Determined by Molecular Dynamics Simulation Env. Sci. Tech. 43, 3183-3186 **2009**.
- J. Holzmann, R. Ludwig, A. Geiger, D. Paschek: *Temperature and concentration effects on the solvophobic solvation of methane in aqueous salt solutions* ChemPhysChem, 9, 2731-2736, **2008**.
- J. Riemenschneider, J. Holzmann, R. Ludwig:
  Salt effects on the structure of water probed by attenuated total reflection infared spectroscopy and molecular dynamics simulations ChemPhysChem, 9, 2722-2730, **2008**.
- J. Holzmann, R. Ludwig, D. Paschek, A. Geiger:
  Pressure and salt effects in simulated water: Two sides of the same coin? Angew. Chem., 119, 9065-9069, **2007**, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 46, 8907-8911, **2007**.