

Computersimulationen von Wasserensembles  
unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit

Diplomarbeit von Axel Kohlmeyer  
Abteilung Theoretische Chemie,  
Universität Ulm

April 1995

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Computersimulationen von Flüssigkeiten</b>	<b>10</b>
2.1	Modelle für die Computersimulation von Wasser . . . . .	11
2.1.1	Das SPC-Modell . . . . .	11
2.1.2	Das TIP4P-Modell . . . . .	12
2.2	Periodische Randbedingungen . . . . .	13
2.3	Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen . . . . .	16
2.4	Thermostatisierung . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Aufbau des polarisierbaren Wassermodells</b>	<b>19</b>
3.1	Molekulare Polarisierbarkeit . . . . .	19
3.2	Implementierung der Polarisierbarkeit . . . . .	21
3.2.1	Das SPC-FP-Modell nach Zhu <i>et. al.</i> [1] . . . . .	22
3.2.2	Das TIP4P-FQ-Modell nach Rick <i>et. al.</i> [2] . . . . .	23
3.2.3	Das verwendete polarisierbare TIP4P-Wassermodell . . . . .	24
3.3	Optimierung des SCF-Verfahrens . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Durchgeführte Simulationsrechnungen</b>	<b>27</b>
4.1	Laufzeitparameter der Simulationen . . . . .	28
4.2	Aufzeichnung der Simulationsdaten . . . . .	31
4.3	Verlaufskontrolle der Simulationen . . . . .	32
4.4	Auswertung der aufgezeichneten Daten . . . . .	38
4.4.1	Bulk-Wasser System . . . . .	38
	(a) Dichteverteilungen entlang einer Koordinate . . . . .	38
	(b) Verteilungen und Mittelwerte der Ladungen und des Dipolmoments . . . . .	43

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
(c) Radialverteilungen . . . . .	45
4.4.2 Wasserfilm . . . . .	50
(a) Dichteverteilungen . . . . .	51
(b) Mittelwerte der Ladungen und des Dipolmoments .	55
(c) Radialverteilungen . . . . .	56
<b>Literatur</b>	<b>56</b>

## Abkürzungen und Symbole

$\alpha$	=	Polarisierbarkeitstensor
$\text{\AA}$	=	Ångström: $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$
CPU	=	<i>Central Processing Unit</i>
	=	zentrales Rechenwerk eines Computers
<i>Cutoff</i>	=	Radius, der die Zahl der zu berücksichtigenden Teilchenpaare einschränkt; Abschneideradius
$\vec{E}$	=	elektrisches Feld
$e_0$	=	Elementarladung: $e_0 = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$k_B$	=	Boltzmann Konstante: $k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
MC	=	Metropolis Monte Carlo
MD	=	<i>Molecular Dynamics</i> , Molekulardynamik
$N_A$	=	Avogadro Konstante: $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$n_{Tk}$	=	maximale Anzahl Zeitschritte, die zwischen zwei Aufrufen des Temperaturkontrollalgorithmus' liegen dürfen
$P$	=	Druck
$r_{cut}$	=	<i>Cutoff</i> -Radius
R	=	Gaskonstante: $R = 8.31441 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$
SCF	=	<i>Self-Consistent-Field</i>
$T$	=	Temperatur
$V$	=	Volumen
$V$	=	Potentialfunktion
$V_{LJ}$	=	Lennard-Jones Potential
$V_{SF}$	=	Potentialfunktion nach Anwendung der <i>Shifted Force</i> -Methode

Konstanten und Umrechnungsfaktoren berechnet bzw. zitiert nach [3, 4].

## Definitionen für den praktischen Gebrauch

Im Bereich von Computeranwendungen und besonders bei wissenschaftlichen Computeranwendungen sind fast ausschließlich Fachbegriffe aus der englischen Sprache gebräuchlich. Vielfach gibt es für diese Fachbegriffe keine deutsche Entsprechung oder die Übersetzung in die deutsche Sprache gibt den Sinn des englischen Fachbegriffs nicht korrekt wieder. Daher werden in der vorliegenden Diplomarbeit in solchen Fällen die englischen Fachbegriffe verwendet.

Des weiteren werden bei Computeranwendungen Einheiten häufig so gewählt, daß die verwendeten Zahlenwerte innerhalb weniger Größenordnungen um  $10^0$  liegen. Das hat den Vorteil, die vom Computer ausgegebenen Zahlenwerte leichter lesbar sind und damit Fehler leichter entdeckt werden können. Außerdem wird ein Überschreiten des im Computer numerisch verfügbaren Zahlenbereiches – etwa beim Potenzieren – unwahrscheinlicher gemacht. Ein Beispiel dafür sind die sogenannten *Baby-Joule* ( $1 \text{ bJ} = 10^{-23} \text{ J}$ ). Aus dem gleichen Grund hat es sich eingebürgert, Polarisierbarkeiten  $\alpha$  nicht in den SI-Einheiten  $J^{-1}C^2m^2$  anzugeben. Häufiger findet man den nach (1) berechneten Zahlenwert  $\alpha'$  in  $\text{\AA}^3$ .

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0 \cdot 10^{30}} \quad (1)$$

Der so erhaltene Zahlenwert entspricht dem der Polarisierbarkeit in *cgs*-Einheiten, daher ist die Bezeichnung Polarisierbarkeit sowohl für  $\alpha$  als auch für  $\alpha'$  allgemein gebräuchlich.  $\alpha'$  wird gelegentlich auch als *Polarisierbarkeitsvolumen* [5] bezeichnet. Weiterhin ist es üblich, Dipolmomente in Debye ( $1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ), Längen in Ångström ( $1 \text{ \AA} = 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) und Ladungen in Elementarladungen ( $1 e_0 = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) anzugeben.

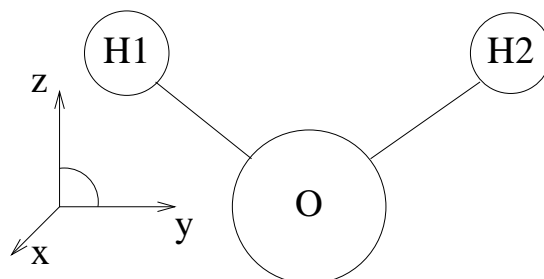


Abbildung 1: Koordinatenachsen im molekülfesten Koordinatensystem

Bei der Verwendung molekülfester Koordinaten hat sich die folgende, auch in der Spektroskopie übliche, Definition der Koordinatenachsen durchgesetzt, die in dieser Diplomarbeit verwendet werden soll (vgl. Abbildung 1): Die z-Achse verläuft in Richtung der  $C_2$ -Achse, die y-Achse in Richtung der Verbindungslinie von H1 zu H2 und die x-Achse wird senkrecht zu den anderen Achsen so gewählt, daß sich ein Rechtssystem ergibt.

Die Lage des raumfesten Koordinatensystems ist nur für die Simulation des Wasserfilms an der Oberfläche von Bedeutung. Hier werden die x- und die y-Achse entlang der Oberfläche gewählt und die z-Achse senkrecht dazu. Bei Simulationen mit einer kubischen oder quaderförmigen Simulationsbox ist es praktisch, den Koordinatenursprung in das Zentrum der Simulationsbox zu legen und die Koordinatenachsen so zu wählen, daß sie parallel zu den Kanten der Box verlaufen.

## 1 Einleitung

Das Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wassers und wäßriger Lösungen ist von großer Bedeutung, um viele Vorgänge in Naturwissenschaft und Technik nachvollziehen zu können. Viele chemisch, physikalisch, biologisch oder technisch relevante Prozesse laufen im wäßrigen Medium ab. Ein Weg, die Eigenschaften des Wassers zu erforschen, besteht in der Simulation von Modellsystemen. Bestanden die ersten Simulationen von Flüssigkeiten noch aus Manipulationen mit Gelatinekügelchen [6], so werden an dieser Stelle seit etwa 40 Jahren Computersimulationen eingesetzt. Simulationen im Computer zeichnen sich durch einige Vorteile gegenüber Experimenten mit mechanischen Modellen aus. Die wichtigsten sind:

- Die erfaßten Daten sind im Rahmen des gewählten Simulationsverfahrens exakt. Meßfehler, wie sie bei Experimenten mit mechanischen Modellen zu berücksichtigen sind, treten nur in der Form von Rechengenauigkeiten bedingt durch die verwendeten numerischen Verfahren und die Computerhardware auf. Da die Anzahl der simulierten Teilchen klein und die simulierte Echtzeit kurz ist, werden statistische Fehler gemacht. Das simulierte System erreicht nicht alle möglichen Zustände.
- Das Modellsystem kann in der Regel leicht verändert werden, ohne daß aufwendige Aufbauten verändert werden müssen.
- Simulationsrechnungen im Computer werden nicht durch das Vorhandensein geeigneter Modellgegenstände bzw. Modellsubstanzen eingeschränkt. Im Prinzip kann jedes Modellsystem simuliert werden, daß sich durch geeignete mathematische Formalismen beschreiben läßt.

Die gesamte Durchführung einer Computersimulation ähnelt in ihrem Ablauf praktischen Experimenten. In beiden Fällen wird mit einer bestimmten

Meßmethode ein System beobachtet, und die beobachteten Daten werden gesammelt und ausgewertet. Computersimulationen werden daher auch als Computereperimente [7] bezeichnet. Mit den aus Neutronenstreuungsexperimenten [8] gewonnenen Daten ist es möglich, die Ergebnisse der Simulationen von Wasserensembles nicht nur anhand makroskopischer Eigenschaften zu bewerten, sondern auch die gewonnenen Strukturinformationen einzustufen.

Die Aussagekraft einer Computersimulation eines Wasserensembles hängt wesentlich von dem für das zu untersuchende System verwendeten Wassermodell ab. Die Simulationsrechnungen mit Modellen, die sämtliche Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander berücksichtigen, sind – wegen des immensen rechnerischen Aufwandes – nicht durchführbar. Daher sind die meisten Modelle, die bei der Simulation von Wasserensembles verwendet werden, sehr einfach gehalten: Das Wassermolekül wird durch drei Massenpunkte für die Atomkerne, einigen Punktladungen (in der Regel 3) beziehungsweise einigen Punktdipolen für die Ladungsverteilung und deren geometrischer Anordnung beschrieben. Eine ebenfalls häufig gemachte Vereinfachung ist die Nichtberücksichtigung der Polarisierbarkeit. Dadurch können die Punktladungen oder Punktdipole im Wassermodell nicht während der Simulation dynamisch an die Umgebung angepaßt werden und Induktionseffekte, die sich z. B. in einem induzierten Dipolmoment äußern, bleiben unwirksam. Um dem induzierten Dipolmoment dennoch Rechnung zu tragen, werden die Punktladungen oder Punktdipole so gewählt, daß sie das über alle Wassermoleküle des Ensembles gemittelte Dipolmoment wiedergeben.

Eine weitere Vereinfachung ist, daß nur die Wechselwirkungen zwischen Paaren von Teilchen berücksichtigt werden. Der Einfluß, den die Anwesenheit weiterer Teilchen in der Umgebung des betrachteten Teilchenpaares auf die



Potentialfunktion hat, wird durch eine Anpassung der Potentialparameter berücksichtigt. Auch hier wird eine Art Mittelwert über das gesamte Ensemble gebildet, und man erhält zusammen mit den oben erwähnten Ladungen beziehungsweise Dipolmomenten sogenannte *effektive* Paarpotentiale [9], die wiederum für das gesamte Ensemble verwendet werden. Der Vorteil der Beschränkung auf die Berechnung der Wechselwirkungen zwischen Teilchenpaaren ist die deutlich geringere Zahl der Wechselwirkungen, die berechnet werden muß.

Solange man mit dieser Methode isotrope oder nur wenig anisotrope Systeme untersucht [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], ist die gemachte Näherung der effektiven Paarpotentialparameter einsichtig, und man kann experimentell gemessene Eigenschaften recht gut nachvollziehen. Sobald man aber stärker anisotrope Systeme (z. B. wäßrige Lösungen von Ionen oder Wasser bzw. Lösungen an Grenzflächen) untersuchen will, ist diese Vereinfachung problematisch, und man muß prüfen, inwiefern sich die gemachten Vereinfachungen auf die erhaltenen Ergebnisse auswirken.

Der größte Anteil der Mehrteilchenwechselwirkungen bei der Simulation von Wasserensembles sind Auswirkungen der molekularen Polarisierbarkeit. Wenn die Polarisierbarkeit berücksichtigt wird, ohne die Beschränkung auf Paarpotentiale aufzugeben, steigt der rechnerische Aufwand nicht in dem Maße, wie es bei einer direkten Berechnung der Mehrteilchenwechselwirkungen der Fall wäre. Dazu müssen allerdings Punktladungen oder Punktdipole, die die Ladungsverteilung im Wassermolekül wiedergeben, in jedem Simulationsschritt für jedes Molekül separat selbstkonsistent mit den elektrischen Feldern berechnet werden. Ein erster Schritt zu Überprüfung und Verbesserung der Paarpotential-Näherung und der Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten in Flüssigkeiten besteht daher in der Einführung der Po-

larisierbarkeit. Dieser Weg wurde bereits auf anderen Gebieten besprochen [1, 2, 9, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25].

Die Aufgabenstellung für die vorliegende Diplomarbeit umfaßt folgende Punkte:

- Modifikation eines nichtpolarisierbaren Wassermodells, so daß die molekulare Polarisierbarkeit berücksichtigt wird.
- Durchführung von Simulationsrechnungen mit dem modifizierten Wassermodell
- Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Werten aus Rechnungen ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit und mit Ergebnissen aus experimentellen Untersuchungen
- Erweiterung des verwendeten Simulationsprogramms, so daß Simulationen mit dem polarisierbaren Wassermodell durchgeführt werden können.

Speziell sollen die polarisierbaren Wassermodelle von Zhu *et. al.* [1] von Rick *et. al.* [2] auf die Möglichkeit hin untersucht werden, einen an einer Metalloberfläche absorbierten Wasserfilm mit einem polarisierbaren Wassermodell zu simulieren.

## 2 Computersimulationen von Flüssigkeiten

Zur Computersimulation von Flüssigkeiten werden im wesentlichen zwei Verfahren herangezogen:

- die sogenannte *Monte Carlo* Methode, eingeführt von Metropolis *et. al.* [26]. Bei der Monte Carlo Methode werden zufällige Konfigurationen im kanonischen Ensemble erzeugt, deren relative Häufigkeit ihrem Boltzmannfaktor  $e^{\frac{-V}{k_B T}}$  entspricht.
- die sogenannte *Molecular Dynamics* Methode eingeführt von Alder und Wainwright [27, 28]. Bei diesem Verfahren werden für alle Teilchen die Bewegungsgleichungen entsprechend der klassischen *Newton'schen* Mechanik gelöst.

Eine ausführliche Beschreibung der beiden Methoden befindet sich unter anderem in [7]. Die Simulationsrechnungen in dieser Arbeit wurden nach der *Molecular Dynamics* Methode ausgeführt.

## 2.1 Modelle für die Computersimulation von Wasser

Modelle zur Simulation von Wasser gibt es in großer Anzahl und in vielen Variationen. Das in dieser Arbeit verwendete Modell leitet sich von Modifikationen zweier der am häufigsten verwendeten Wassermodele ab: dem SPC-Modell und dem TIP4P-Modell. Beiden Modellen ist gemeinsam, daß der nichtelektrostatische Anteil der Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen durch ein Lennard-Jones 12-6 Potential zwischen den Sauerstoffen beschrieben wird(2).

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Dabei steht der Parameter  $\epsilon$  für die Tiefe des Potentialminimums und der Parameter  $\sigma$  für den Abstand  $r$ , an dem  $V_{LJ}$  den Wert  $0 \text{ J mol}^{-1}$  hat.

### 2.1.1 Das SPC-Modell [29]

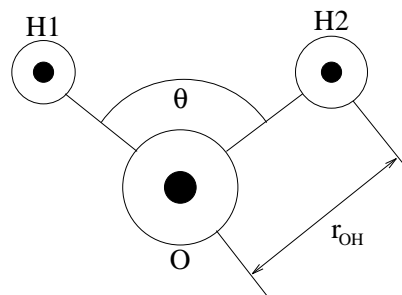


Abbildung 2: Schematische Darstellung des SPC-Modells

Das SPC-Modell ist nach dem englischen Begriff *Simple Point Charge*, auf deutsch „einfache Punktladung“, bezeichnet. Das Wassermolekül wird durch drei Punkte beschrieben, die die Positionen der Wasserstoffatome und des Sauerstoffatoms repräsentieren. Die Punktladungen, die die Ladungsverteilung des Moleküls wiedergeben sollen, sind genau auf den Positionen der

Atomkerne plziert. Bei der Entwicklung des SPC-Modells zeigte sich, daß die Übereinstimmung zwischen Ergebnissen der Simulationen mit dem SPC-Modell und experimentell gemessenen Werten am besten ist, wenn der H-O-H Winkel mit  $109.47^\circ$  größer ist, als der in der Gasphase gemessene Winkel von  $104.52^\circ$  [30]. Ebenso ist der OH-Abstand mit  $1.0 \text{ \AA}$  größer als der Gasphasenwert von  $0.9572 \text{ \AA}$ .

Charakteristische Daten des SPC-Modells sind [29]:

Parameter	Wert
$r_{\text{OH}}$	1.00 $\text{ \AA}$
$\theta_{\text{HOH}}$	109.47 $^\circ$
$q_{\text{H}}$	0.41 $e_0$
$q_{\text{O}}$	-0.82 $e_0$
$\mu$	2.27 D
$\epsilon$	0.6502 $\text{ J mol}^{-1}$
$\sigma$	3.166 $\text{ \AA}$

### 2.1.2 Das TIP4P-Modell [14]

Das TIP4P-Modell<sup>1</sup> verbindet die genaue Wiedergabe der Gasphasengeometrie des Wassers mit einer angepaßten Ladungsverteilung. Dies wird dadurch erreicht, daß sich die beim SPC-Modell am Ort des Sauerstoffatoms plzierte negative Ladung auf einem Punkt M befindet, der um  $0.15 \text{ \AA}$  entlang der  $C_2$ -Achse des Moleküls verschoben wird. Obwohl das Molekül durch vier Punkte beschrieben wird, gehen in die Berechnung der Wechselwirkungen jeweils nur drei der Punkte ein. Da dem Punkt O keine Ladung zugeordnet ist, wird er bei der Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Analog wird der Punkt M bei den Berechnungen der übrigen

<sup>1</sup>Der Name TIP4P steht für: Four **P**oint **T**ransferable **I**ntermolecular **P**otential.

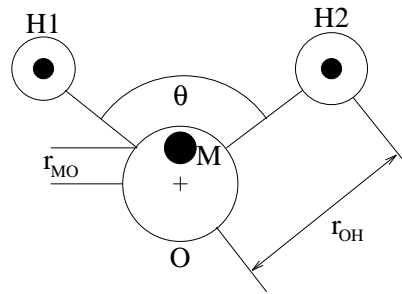


Abbildung 3: Schematische Darstellung des TIP4P-Modells

Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Das hat zur Folge, daß der Rechenaufwand im Vergleich zum SPC-Modell um einen wesentlich kleineren Betrag steigt, als es der Fall wäre, wenn die Wechselwirkungen von vier Punkten pro Wassermolekül berücksichtigt werden müßten.

Charakteristische Daten des TIP4P-Modells sind [14]:

Parameter	Wert
$r_{OH}$	0.9572 Å
$\theta_{HOH}$	104.52 °
$q_H$	0.52 $e_0$
$q_O$	0.0 $e_0$
$q_M$	-1.04 $e_0$
$r_{MO}$	0.15 Å
$\mu$	2.177 D
$\epsilon$	0.6485 J mol <sup>-1</sup>
$\sigma$	3.154 Å

## 2.2 Periodische Randbedingungen

Ein sehr wichtiges Hilfsmittel für die Durchführung von Computersimulationen von Flüssigkeiten ist die Anwendung periodischer Randbedingungen.

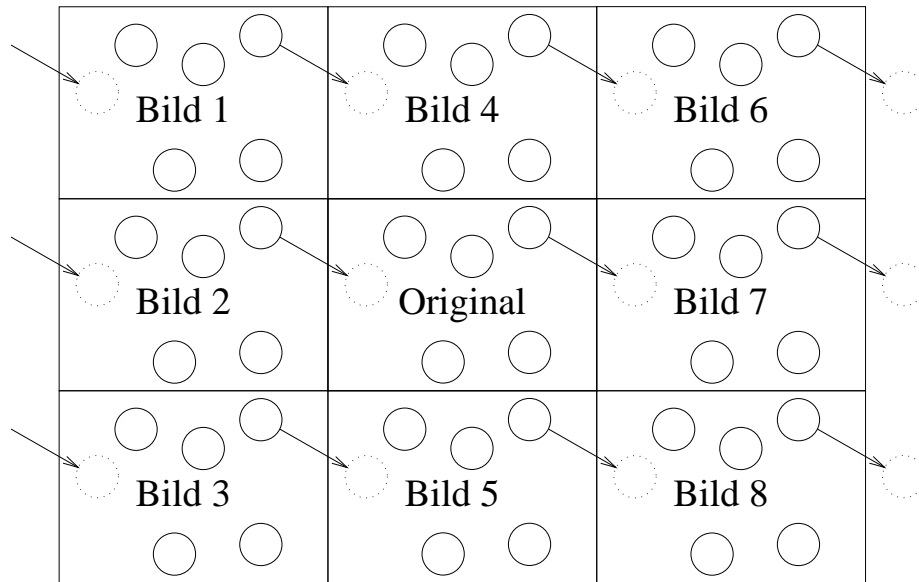


Abbildung 4: Schematische Darstellung der periodischen Randbedingungen

Die zur Verfügung stehende CPU-Zeit beschränkt die Zahl der Teilchen im System recht drastisch. Dadurch sind im Vergleich zu realen Systemen wesentlich mehr Teilchen an der Oberfläche<sup>2</sup>. Die Teilchen an der Oberfläche aber erfahren mit Sicherheit andere Kräfte, als die Teilchen im Inneren, so daß die Zahl der Teilchen, deren Daten für eine Auswertung der Simulation verwendbar sind, weiter reduziert wird. Diese Einschränkungen können vermieden werden, wenn man das System periodisch aufbaut, so daß das System – ähnlich der Elementarzelle in einem Kristall – mit identischen Kopien seiner selbst umgeben ist. Abbildung 4 stellt das in einem zweidimensionalen Fall dar.

<sup>2</sup>bei einem häufig verwendeten System, einem Kubus mit 216 ( $= 6 \cdot 6 \cdot 6$ ) Wassermolekülen, befinden sich 152 ( $= 216 - 64 = 216 - (4 \cdot 4 \cdot 4)$ ) also rund 70 Prozent davon an der Oberfläche

Zur Berechnung der Kräfte auf ein Teilchen am Rand des Kastens werden jetzt einfach die Teilchen aus den umgebenden Kopien des Kastens hinzugezogen. Dadurch verhält sich jedes Teilchen so, als ob es im Inneren eines Kastens wäre. Das gesamte System verhält sich also so, als ob es eine unendlich große Fläche wäre. Der dreidimensionale Fall entspricht einem unendlich großen Volumen. Dabei ist die Geometrie des elementaren Systems nur insofern von Bedeutung, daß man beim Umgeben des Systems mit seinen Bildern eine komplette Raumerfüllung erhalten muß. Bei der Simulationsrechnung im Computer werden meist kubische oder quaderförmige Systeme verwendet. Die dazu benötigten Programme lassen meist mit geringem Aufwand programmieren.

Bei der Anwendung der periodischen Randbedingungen sind einige Besonderheiten zu beachten:

- Wenn ein Teilchen den Kasten verläßt, betritt eine Kopie dieses Teilchens den Kasten auf die gleiche Weise (vgl. Abb. 4). Die Dichte des Systems bleibt also konstant.
- Die Atome eines Moleküls befinden sich nicht immer im selben Kasten. Dann müssen die Kopien dieser Atome im selben Kasten für Rechnungen verwendet werden.
- Langreichweitige Wechselwirkungen wie das Coulomb-Potential, die bei einem Teilchenabstand größer als der Durchmesser der Simulationsbox noch signifikante Beiträge liefern, müssen besonders behandelt werden.



### 2.3 Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen

Am einfachsten sind die Probleme, die durch langreichweitige Wechselwirkungen entstehen, zu umgehen, wenn man die Simulationsbox vergrößert. Dieses scheitert in der Regel am immensen rechnerischen Aufwand.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, für alle Potentialfunktionen zwischen den Teilchen  $i$  und  $j$  eine Maximalreichweite – oft mit dem englischen Wort *Cutoff* bezeichnet – festzulegen. Dieser Cutoff ist normalerweise sphärisch und kann deshalb maximal der Radius  $r_{ij}$  der größtmöglichen Kugel sein, die sich in die Simulationsbox einbeschreiben läßt. Die Einführung eines Cutoffs ( $r_{cut}$ ) führt allerdings zu weiteren Problemen. Würde man einfach die Potentialfunktion  $\mathbf{V}(r_{ij})$  außerhalb des Cutoffs auf den Wert 0 setzen, z. B. mit

$$\mathbf{V}_{cut}(r_{ij}) = \begin{cases} \mathbf{V}(r_{ij}) & r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & r_{ij} > r_{cut} \end{cases} \quad (3)$$

so wäre die Potentialfunktion ( $\mathbf{V}_{cut}(r_{ij})$ ) nicht mehr stetig und nicht mehr stetig differenzierbar. Dieses führt zu störenden Effekten, die man mit der *Shifted Force*-Methode minimieren kann.

Die Shifted Force Methode bedient sich eines einfachen Tricks: Zur radialen Kraft wird ein konstanter Beitrag  $-F(r_{cut})$  addiert, so daß die radiale Kraft an der Stelle des Cutoffs den Wert Null hat und damit an der Stelle  $r_{ij} = r_{cut}$  stetig ist. Die Wechselwirkungsenergie wird durch Integration der so modifizierten Kraft erhalten. Die freie Integrationskonstante wird so festgelegt, daß auch die Wechselwirkungsenergie am Cutoff den Wert Null hat. Die nach dem *Shifted Force*-Verfahren korrigierte Potentialfunktion lautet dann:

$$\mathbf{V}_{SF}(r_{ij}) = \begin{cases} \mathbf{V}(r_{ij}) - \mathbf{V}_c - \left( \frac{d\mathbf{V}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_{cut}} (r_{ij} - r_c) & r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & r_{ij} > r_{cut} \end{cases} \quad (4)$$

Die Anwendung eines Cutoffs führt – auch bei Anwendung des Shifted Force Verfahrens – zu einer Betonung der isotropen Verteilung der Wassermoleküle. Bei einem System wie dem an der Metalloberfläche adsorbierten Wasserfilm kann das zu Verfälschungen der Ergebnisse führen. Eine korrektere Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen wird durch das Verfahren der Ewald Summation (vgl. [7, 31, 32] und die darin enthaltenen Referenzen) erreicht. Für die Simulationsrechnungen wurde aus zwei Gründen dennoch das *Shifted Force* Verfahren bevorzugt.

1. Das *Shifted Force* Verfahren ist weniger aufwendig und erlaubt es, in der gleichen Zeit mehr oder längere Simulationen durchzuführen.
2. Für den Vergleich zwischen einem polarisierbaren und einem nichtpolarisierbaren Wassermodell ist die Wahl gleicher Randbedingungen für die Simulationen von größerer Bedeutung als die möglichst genaue Berechnung der absoluten Ergebnisse.

Im übrigen bestätigen kurze Testläufe mit Ewald-Summation die in Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse.

## 2.4 Thermostatisierung

Die Auswertung der Daten aus den Simulationsrechnungen setzt eine konstante mittlere Temperatur des Ensembles voraus. Das ist nur möglich, wenn die Zahl der Teilchen im Ensemble so groß ist, daß auftretende Fluktuationen sich nicht bemerkbar machen. Bei einem System, das aus weniger als 1000 Teilchen besteht, ist dies nicht der Fall. Daher muß man versuchen die Fluktuationen auf geeignete Weise auszugleichen.

Dabei kam folgendes Verfahren zur Anwendung [33]: Beim Start der Simulation wird eine Zufallszahl bestimmt, die die Zahl der Zeitschritte festlegt,

nach denen die Temperatur des Ensembles kontrolliert werden soll. Der Maximalwert dieser Zufallszahl wird in den Laufzeitparametern der Simulation vorgegeben (vgl. S. 30). Sind diese Zeitschritte ausgeführt, so wird die mittlere Temperatur des Ensembles für diesen Zeitabschnitt bestimmt. Befindet sich diese Temperatur innerhalb eines vorgegebenen Toleranzintervalls um die angestrebte mittlere Temperatur, so wird nicht in das System eingegriffen. Ist die berechnete mittlere Temperatur außerhalb des Intervalls, so wird dem System soviel kinetische Energie entzogen oder hinzugefügt, daß – nach der Änderung – die Temperatur über den betrachteten Zeitabschnitt genau dem angestrebten Mittelwert entspricht. Die Änderung der kinetischen Energie wird erreicht, indem die Geschwindigkeit aller Teilchen mit einem entsprechenden Faktor multipliziert wird. Anschließend wird eine neue Zufallszahl erzeugt, die die Zahl der Zeitschritte festlegt, nach der die nächste Kontrolle stattfindet.

### 3 Aufbau des polarisierbaren Wassermodells

Für die Ausführung von Simulationen von Wasserensembles unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit wird ein geeignetes Wassermodell benötigt. An das Wassermodell wurden folgende Anforderungen gestellt:

- Wiedergabe des Gasphasendipolmomentes im nichtpolarisierten Zustand
- Wiedergabe der molekularen Ladungsverteilung durch Punktladungen
- Verwendung der TIP4P-Geometrie oder einer Geometrie die sich durch Modifikation der Geometrie-Parameter des TIP4P-Modells wiedergeben läßt.
- Integrationsfähigkeit in das verwendete Simulationsprogramm [34].

#### 3.1 Molekulare Polarisierbarkeit

Die Ladungsverteilung der Wassermoleküle wird beim SPC-Modell und beim TIP4P-Modell(s. o.) durch Punktladungen dargestellt. Das resultierende Dipolmoment  $\vec{\mu}$  kann nach Gleichung (5) berechnet werden,

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (5)$$

wobei  $q_i$  die Partiaalladungen und  $\vec{r}_i$  die Ortsvektoren der Ladungspunkte sind. Befindet sich ein Wassermolekül in einem elektrischen Feld, so ändert sich die Ladungsverteilung, da die positiven und die negativen Ladungsträger unterschiedlich auf das elektrische Feld reagieren. Die Änderung der Ladungsverteilung äußert sich in einem zusätzlichen, im Molekül induzierten Dipolmoment. Für kleine Felder ist das induzierte Dipolmoment  $\vec{\mu}_{ind}$  proportional

zum lokalen elektrischen Feld. In diesem Fall kann das induzierte Dipolmoment mit der Gleichung (6) berechnet werden.

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad (6)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $\vec{E}$  das elektrische Feld. Die Änderung der Ladungsverteilung ist in der Regel richtungsabhängig. Daher ist  $\alpha$  eine tensorielle Größe. Für das Wassermolekül wurde folgender Polarisierbarkeitstensor (in  $\text{\AA}^3$ ) experimentell bestimmt [35]:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1.42 & 0 & 0 \\ 0 & 1.53 & 0 \\ 0 & 0 & 1.47 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Die Komponenten der Hauptdiagonale des Polarisierbarkeitstensors unterscheiden sich nur wenig. Deshalb wird die Polarisierbarkeit von Wasser häufig als isotrop angenähert und statt dem Polarisierbarkeitstensor aus (7) der Wert  $\alpha = 1.45$  (vgl. [3]) verwendet. Das aktuelle Gesamtdipolmoment  $\vec{\mu}_{ges}$  des Wassermoleküls kann durch einfache Vektoraddition aus dem induzierten Dipolmoment  $\vec{\mu}_{ind}$  und dem Dipolmoment des Moleküls im feldfreien Fall, dem sogenannten permanenten Dipolmoment<sup>3</sup>  $\vec{\mu}_{perm}$ , erhalten werden:

$$\vec{\mu}_{ges} = \vec{\mu}_{perm} + \vec{\mu}_{ind} \quad (8)$$

Das Dipolmoment nichtpolarisierbarer Wassermodelle berücksichtigt in der Regel sowohl das permanente Dipolmoment, als auch das induzierte Dipolmoment. Die Punktladungen werden so gewählt, daß sie ein *effektives* Gesamtdipolmoment wiedergeben, welches einem Mittelwert des Gesamtdipolmomentes in der flüssigen Phase entspricht.

---

<sup>3</sup>üblicherweise das Dipolmoment in der Gasphase. Bei Wasser:  $\vec{\mu}_{perm} = 1.85 \text{ D}$  [3]

## 3.2 Implementierung der Polarisierbarkeit

Ein polarisierbares Wassermolekül läßt sich recht einfach aus den in Abschnitt 2.1 vorgestellten Modellen konstruieren, wenn man die Ladungen, die die Ladungsverteilungen wiedergeben, in einen Anteil, der dem permanenten Dipolmoment entspricht, und einen Anteil, der dem induzierten Dipolmoment entspricht, zerlegt. Das induzierte Dipolmoment kann nach (6) aus dem lokalen elektrischen Feld berechnet werden. Dabei geht üblicherweise geht das lokale elektrische Feld am Ort der negativen Ladung in die Rechnung ein. Bei einem polarisierbaren SPC-Modell wäre das das Sauerstoffatom beim einem polarisierbaren TIP4P-Modell der Punkt M. Durch Anwendung der Gleichung (5) wird das nach (8) berechnete Gesamtdipolmoment der Wassermoleküle in die entsprechenden Punktladungen umgerechnet.

Die numerische Umsetzung dieses Zusammenhangs führt jedoch zu dem Problem, daß man zur Berechnung des induzierten Dipolmomentes eines Wassermoleküls, die wirkenden Felder und damit die Gesamtdipolmomente der übrigen Wassermoleküle benötigt. Diese müssen aber ebenfalls vorher berechnet werden, wobei wiederum die Ladungspunkte aller übrigen Wassermoleküle berücksichtigt werden müssen. Zur Lösung dieses Problems werden zur Zeit in der Literatur hauptsächlich zwei Strategien verfolgt:

1. Die Berechnung der induzierten Dipolmomente durch Iteration bis zur Selbstkonsistenz [36](= SCF-Methode).
2. Die sog. *extended Lagrangian* Methode [18], die das Dipolmoment als zusätzlichen Freiheitsgrad der Wassermoleküle auffaßt und zusätzliche Bewegungsgleichungen für diesen Freiheitsgrad integriert.

Folgende prinzipielle Einschränkung gilt für 3-Zentren Ladungsverteilungen: Mit den drei Punktladungen des SPC-Modells und des TIP4P-Modells

kann nur eine Ladungsverteilung in der Molekülebene wiedergegeben werden. Komponenten des induzierten Dipolmomentes senkrecht zu dieser Ebene müssen besonders berücksichtigt werden. Dies ist aber nicht mehr Gegenstand dieser Diplomarbeit.

Die Suche nach einem polarisierbaren Wassermodell, welches die auf Seite 19 genannten Vorgaben erfüllt, führte Zhu *et. al.* [1] zur Konstruktion des SPC-FP-Modells und Rick *et. al.* [2] zum TIP4P-FQ-Modell. Elemente dieser Modelle wurden im Rahmen dieser Arbeit kombiniert bzw. modifiziert.

### 3.2.1 Das SPC-FP-Modell nach Zhu *et. al.* [1]

Das SPC-FP-Modell baut auf die Geometrie des SPC-Modells (vgl. S. 11) auf und kann wie folgt charakterisiert werden. Die O-H-Bindungslängen und der H-O-H Winkel sind flexibel und können sich entsprechend dem Potential eines harmonischen Oszillators ändern. Die Gleichgewichtslage des isolierten Moleküls wird durch die Gasphasengeometrie beschrieben. Das in den Wassermolekülen induzierte Dipolmoment wird direkt aus dem lokalen elektrischen Feld bestimmt. Jedoch wird nicht iteriert, sondern es werden die für den vorhergehenden Zeitschritt berechneten Punktladungen zur Berechnung des lokalen elektrischen Feldes verwendet, aus dem nach den Gleichungen (9) - (11) die Ladungen  $\Delta q_{H_1}^{(i)}$ ,  $\Delta q_{H_2}^{(i)}$  und  $\Delta q_O^{(i)}$  berechnet werden. Dieses sind die Anteile an den Punktladungen auf den Punkten H1, H2 und O, die das im Molekül  $i$  induzierte Dipolmoment wiedergeben.

$$\Delta q_{H_1}^{(i)} = \frac{\alpha \left( E_z^{(i)} - E_x^{(i)} \right)}{r_{OH_1}^{(i)} \cos \left( \frac{1}{2} \theta_i \right)} - \frac{\alpha E_y^{(i)}}{r_{H_1 H_2}^{(i)}} \quad (9)$$

$$\Delta q_{H_2}^{(i)} = \frac{\alpha \left( E_z^{(i)} - E_x^{(i)} \right)}{r_{OH_2}^{(i)} \cos \left( \frac{1}{2} \theta_i \right)} + \frac{\alpha E_y^{(i)}}{r_{H_1 H_2}^{(i)}} \quad (10)$$

$$\Delta q_O^{(i)} = -\Delta q_{H_1}^{(i)} - \Delta q_{H_2}^{(i)} \quad (11)$$

$E_x^{(i)}$ ,  $E_y^{(i)}$  und  $E_z^{(i)}$  sind die Komponenten des elektrischen Feldes am Ort des Moleküls  $i$  im molekülfesten Koordinatensystem.  $\theta^{(i)}$  ist der aktuelle H-O-H Winkel,  $r_{OH_1}^{(i)}$ ,  $r_{OH_2}^{(i)}$  und  $r_{H_1H_2}^{(i)}$  die entsprechenden interatomaren Abstände des Moleküls  $i$ . Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  wird als isotrop angenähert. Mit den Anteilen, die das permanente Dipolmoment von 1.85 D wiedergeben, ergeben sich die Punktladungen nach:

$$q_O^{(i)} = -0.65e_0 + \Delta q_O^{(i)} \quad (12)$$

$$q_{H_1}^{(i)} = 0.325e_0 + \Delta q_{H_1}^{(i)} \quad (13)$$

$$q_{H_2}^{(i)} = 0.325e_0 + \Delta q_{H_2}^{(i)} \quad (14)$$

Die isotrope Polarisierbarkeit wird mit  $1.271 \text{ \AA}^3$  um etwa 12 % niedriger gewählt als der experimentelle Wert von  $\alpha = 1.444 \text{ \AA}^3$  [3]).

### 3.2.2 Das TIP4P-FQ-Modell nach Rick *et. al.* [2]

Das TIP4P-FQ-Modell von Rick *et. al.* [2] besitzt die auf Seite 13 dargestellte Geometrie der TIP4P-Modells. Das permanente Dipolmoment gibt das Gasphasendipolmoment des Wassers von 1.85 D wieder. Dementsprechend betragen die Ladungen auf den Wasserstoffen  $0.442 e_0$  und die Ladung auf dem Punkt M  $-0.884 e_0$ . Im Gegensatz zum SPC-FP-Modell wird keine isotrope Polarisierbarkeit verwendet, sondern ein nach dem *Electronegativity Equalization* Verfahren [37] berechneter Polarisierbarkeitstensor. Dieses Verfahren berücksichtigt, daß senkrecht zur Molekülebene kein Dipolmoment induziert werden kann. Der Polarisierbarkeitstensor des TIP4P-FQ-Modells lautet:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2.55 & 0 \\ 0 & 0 & 0.82 \end{pmatrix} \quad (15)$$



### 3.2.3 Das verwendete polarisierbare TIP4P-Wassermodell

Anfängliche Versuche, das SPC-FP-Modell auf eine starre Geometrie zu übertragen, scheiterten an der regelmäßig nach einiger Simulationszeit auftretenden Polarisationskatastrophe<sup>4</sup>. Dabei war auffällig, daß der Beitrag des  $\alpha E_x^{(i)}$ -Terms meist diese Katastrophe auslöste. Daher wurden die Simulationen mit dem Polarisierbarkeitstensor des TIP4P-FQ-Modells wiederholt. Bei diesem Polarisierbarkeitstensor hat die Komponente  $\alpha_{xx}$  den Wert Null, dadurch wird der störende Einfluß der x-Komponente des lokalen elektrischen Feldes unterdrückt. Mit diesem Polarisierbarkeits ließen sich die Simulationsrechnungen über lange Zeit stabil durchführen.

Das schließlich in den Simulationen verwendete Wassermodell läßt sich wie folgt beschreiben: Das Modell besitzt die Geometrie des TIP4P-Modells und ist starr. Die Ladungen an den Punkten H1, H2 und M werden analog dem SPC-FP-Modell aus einem permanenten und einem induzierten Anteil zusammengesetzt:

$$q_M^{(i)} = -0.884e_0 + \Delta q_M^{(i)} \quad (16)$$

$$q_{H_1}^{(i)} = 0.442e_0 + \Delta q_{H_1}^{(i)} \quad (17)$$

$$q_{H_2}^{(i)} = 0.442e_0 + \Delta q_{H_2}^{(i)} \quad (18)$$

Die induzierten Ladungen werden anhand der Gleichungen (19) – (21) berechnet.

$$\Delta q_{H_1}^{(i)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha_{zz} E_z^{(i)}}{r_z} - \frac{\alpha_{yy} E_y^{(i)}}{r_{H_1 H_2}} \quad (19)$$

$$\Delta q_{H_2}^{(i)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha_{zz} E_z^{(i)}}{r_z} + \frac{\alpha_{yy} E_y^{(i)}}{r_{H_1 H_2}} \quad (20)$$

$$\Delta q_M^{(i)} = -\Delta q_{H_1}^{(i)} - \Delta q_{H_2}^{(i)} \quad (21)$$

---

<sup>4</sup>zwei Atome kommen sich so nahe, daß die Coulomb-Kräfte durch gegenseitige Polarisation so stark steigen, daß sie die Abstoßungsterme übersteigen

$r_z$  ist der Abstand vom Punkt M zum Mittelpunkt der  $H_1H_2$ -Verbindungsline. Da das verwendete Molekül starr ist, müssen die Abstände  $r_z$  und  $r_{H_1H_2}$  nicht für jedes Molekül neu berechnet werden. Die Berechnung der induzierten Dipolmomente erfolgte in der Regel durch Iteration bis zur Selbstkonsistenz (vgl. Abschnitte 3.3 und 4.1).

Die Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen wird nur bei größerer Entfernung hinreichend gut durch die Wechselwirkungen zweier Punktladungen wiedergegeben. Kommen sich die Ladungspunkte relativ nahe, so sind die Wechselwirkungen stärker, als sie es bei verteilten Ladungen wären. Bei den durchgeführten Simulationen zeigte sich dieser Effekt in einem erhöhten mittleren Dipolmoment. Ersetzt man die Punktladungen durch Gauss'sche Ladungsverteilungen, so sind die Wechselwirkungen zwischen Teilchen, die sich sehr nahe kommen geringer [38, 39]. Um den rechnerischen Aufwand des polarisierbaren TIP4P-Modells nicht weiter zu erhöhen, wurde versucht, einen vergleichbaren Effekt durch Skalieren des Polarisierbarkeitstensors zu erreichen. Der schließlich verwendete Skalierungsfaktor von 0.85 wurde empirisch durch Anpassung des mittleren Gesamtdipolmomentes an das Dipolmoment des nichtpolarisierbaren TIP4P-Modells ermittelt.

### 3.3 Optimierung des SCF-Verfahrens

Die selbstkonsistente Bestimmung der Dipolmomente ist sehr rechenintensiv, da in jedem Iterationsschritt die elektrostatischen Wechselwirkungen aller Teilchen untereinander neu berechnet werden müssen. Die Zahl der Iterationsschritte wird durch ein Abbruchkriterium beschränkt. Die Iteration wird solange wiederholt, bis der Betrag der Änderung der Ladung bei allen M-Punkte kleiner ist, als das vorgegebene Abbruchkriterium. Für die Simulationsrechnungen wird mit einem Abbruchkriterium von  $\epsilon = 10^{-5}e_0$

das induzierte Dipolmoment sehr genau bestimmt. Man kann jedoch mit nur geringen Einbußen in der Genauigkeit der Ergebnisse auf einen großen Teil der Iterationen verzichten. Ahlström *et. al.* [19] haben gezeigt, daß die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes am Ort des Wassermoleküls über eine Simulationsdauer von 10 fs bei Zeitschritten von 1 fs Länge nur um etwa 1 Prozent abfällt. Ahlström *et. al.* haben deshalb nur in jedem zehnten Zeitschritt bis zur Selbstkonsistenz iteriert und die Werte des Dipolmomentes für die übrigen Zeitschritte interpoliert. Wie die Auswertung der durchgeführten Simulationen noch zeigen wird, sollte in jedem Zeitschritt iteriert werden, um die Stabilität der Simulationsrechnung zu erhalten. Um dennoch die Zahl der Iterationsschritte zu senken, wurden bei der Berechnung der induzierten Dipolmomente zwei unterschiedlich große Abbruchkriterien der Iterationen  $\epsilon_{genau} = 10^{-5}e_0$  und  $\epsilon_{normal} = 10^{-3}e_0$  verwendet. Nur jedem fünften bzw. zehnten Zeitschritt (vgl. Abschnitt. 4.1) wurden die induzierten Dipolmomente unter Verwendung von  $\epsilon_{genau}$  sehr genau bestimmt. In allen anderen Zeitschritten reduzierte sich durch die Verwendung von  $\epsilon_{normal}$  anstelle von  $\epsilon_{genau}$  die Zahl der benötigten Iterationsschritte um etwa die Hälfte. Dabei wurden keine signifikanten Änderungen der Ergebnisse beobachtet. Dieses Verfahren bedarf noch einer ausführlicheren Untersuchung. Die bisherigen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß der Unterschied zwischen den Iterationsgrenzen noch größer sein kann, ohne sich merklich auf die Ergebnisse der Simulationen auszuwirken.

Der Startwert für die Iterationen wurde aus den induzierten Ladungsdifferenzen  $\Delta q_{H_1}^{(i)}$ ,  $\Delta q_{H_2}^{(i)}$  und  $\Delta q_M^{(i)}$  der letzten zwei Zeitschritte durch lineare Interpolation und anschließende Multiplikation der interpolierten Differenzen mit dem empirisch ermittelten Faktor 0.8 berechnet.

## 4 Durchgeführte Simulationsrechnungen

Mit dem nichtpolarisierbaren und dem polarisierbaren TIP4P-Modell aus Abschnitt 3.2.3 wurden eine Reihe von Simulationen durchgeführt. Die Simulationsergebnisse der beiden Modelle sollten untereinander und mit den Neutronenstreuungsdaten von Soper und Phillips [8] verglichen werden. Dazu wurden zwei Systeme untersucht:

- ein Bulk-Wasser System, welches unter Anwendung periodischer Randbedingungen aus 216 Wassermolekülen in einem Würfel von  $18.62 \text{ \AA}$  Kantenlänge gebildet wurde. Dieses System diente hauptsächlich der Kalibrierung und Überprüfung der Methoden.
- ein Wasserfilm auf einer attraktiven, metallähnlichen Oberfläche, der ebenfalls unter Anwendung periodischer Randbedingungen aus 200 Wassermolekülen in einem  $18 \cdot 18 \text{ \AA}^2$  großen Teilstück gebildet wurde.

Die metallähnliche Oberfläche wird durch ein äußeres Potential und Wechselwirkungen mit Bildladungen nachgebildet. Das äußere Potential, das auf die Wassermoleküle wirkt, besteht aus einer Morse-Funktion und einem Abstoßungsterm für die Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit der Oberfläche:

$$V_{\text{Wasser-Oberfläche}} = V_{\text{O}}(z_{\text{O}}) + V_{\text{H}}(z_{\text{H1}}) + V_{\text{H}}(z_{\text{H2}}) \quad (22)$$

mit

$$V_{\text{O}}(z) = D_{\text{O}} [\exp(-2\beta_{\text{O}}(z - z_1)) - 2 \cdot \exp(-\beta_{\text{O}}(z - z_1))] \quad (23)$$

und

$$V_{\text{H}}(x, y, z) = \gamma \cdot D_{\text{O}} \exp(-2\beta_{\text{H}}(z - z_2)). \quad (24)$$

$D_{\text{O}}$  beträgt  $12 \text{ kJ/mol}$ ,  $\gamma = 0.2$ ,  $z_1 = 0 \text{ \AA}$ ,  $z_2 = -4 \text{ \AA}$ ,  $\beta_{\text{O}} = \beta_{\text{H}} = 1 \text{ \AA}^{-1}$  [40]. Da die Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit der Oberfläche schwach

abstossend sind ( $\gamma$  ist positiv), wird die Bindung der Wassermoleküle an die Oberfläche von den Wechselwirkungen der Sauerstoffe mit der Metalloberfläche dominiert. Dieses steht im Einklang mit anderen MD-Simulationen von Wasser an Übergangsmetalloberflächen [12, 41].

Die Auswirkungen der Berücksichtigung von Vielteilchenwechselwirkungen durch Verwendung eines polarisierbaren Wassermodells bei der Simulation eines solchen Wasserfilms sind bisher noch nicht untersucht worden. Ein Ziel der Diplomarbeit war es, ein dafür geeignetes Modell zu entwickeln und erste Untersuchungen durchzuführen.

## 4.1 Laufzeitparameter der Simulationen

Für beide Systeme wurden mehrere Simulationsläufe mit unterschiedlichen Laufzeitparametern gerechnet. In den Tabellen und Übersichten auf den folgenden Seiten sind die wichtigsten Daten der simulierten Systeme und die Besonderheiten der Simulationsläufe zusammengestellt.

Für beide Systeme gilt:

Die Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen erfolgt nach der *Shifted Force* Methode (s. S. 16). Alternativ hätte sich zu diesem Zweck auch das Verfahren der Ewald Summation angeboten (beschrieben unter anderem in [7, 31, 32] und den darin enthaltenen Referenzen), bei dem die langreichweitigen Wechselwirkungen insbesondere im Wasserfilm besser wiedergegeben werden. Das *Shifted Force* Verfahren wurde bevorzugt, da es weniger CPU-Zeit erfordert. Dadurch war es möglich, mehr und längere Simulationen durchzuführen. Mit einigen kurzen Simulationsrechnungen, bei denen die Ewald-Summation zur Berücksichtigung langreichweitiger Wechselwirkungen angewendet wurde, wurde überprüft, daß die Unterschiede zwischen dem polarisierbaren und dem nichtpolarisierbaren Wassermodell nicht von der Ver-

wendung des *Shifted Force*-Verfahren oder der Ewald-Summation abhängen.

Ebenfalls aus Gründen der Zeitersparnis wurde das in Abschnitt 3.3 beschriebene Iterationsverfahren angewendet. Die iterative Bestimmung der induzierten Dipolmomente wurde beendet, wenn zwischen zwei Iterationsschritten der Betrag der maximalen Änderung der Ladung am Punkt M bei allen Molekülen den Wert  $10^{-3}e_0$  (bzw.  $10^{-5}e_0$  bei den Simulationsschritten mit präziserer Iteration) unterschreitet. Folgende Polarisierbarkeitstensoren wurden verwendet.

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2.55 & 0 \\ 0 & 0 & 0.82 \end{pmatrix} \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2.17 & 0 \\ 0 & 0 & 0.7 \end{pmatrix}$$

(Anmerkung:  $\alpha_0$  wird für die Simulationen des nichtpolarisierbaren TIP4P-Modells verwendet.  $\alpha_1$  ist aus [2] entnommen.  $\alpha_2$  wurde so gewählt, daß im Bulk-Wasser – wie im nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell – ein mittleres Dipolmoment von 2.18 Debye erhalten wird. Dieses ist der Fall für  $\alpha_2 = 0.85 \cdot \alpha_1$ . Die  $\alpha_{xx}$ -Komponente ist stets null, da mit drei ebenen Punktladungen keine Dipolmomentkomponente senkrecht zur Molekülebene generiert werden kann.)

Beide Systeme wurden nach dem in Abschnitt 2.4 auf Seite 17 beschriebenen Verfahren thermostatisiert. Als anzustrebende mittlere Temperatur des Ensembles wurde 300 K vorgegeben. Nach maximal  $n_{T_k}$  Zeitschritten wird der Temperaturkontrollalgorithmus aufgerufen. Die Temperatur wird korrigiert, wenn die mittlere Temperatur seit dem letzten Aufruf des Temperaturkontrollalgorithmus' um mehr als 5 K von der Vorgabe abweicht.

Parameter der Bulk-Wasser Simulationen:

Systemparameter:

Dimensionen der Simulationsbox:	
Kantenlänge x:	18.62 Å
Kantenlänge y:	18.62 Å
Kantenlänge z:	18.62 Å
Anzahl der Wasserteilchen:	216

Laufzeitparameter:

Nr.	Simulations- schritte	Schritt- länge	Gesamt- zeit	Iterations- wechsel	$\alpha^a$	$q_M$	$n_{T_k}^b$
B1	86000	2.50 fs	215 ps	— <sup>c</sup>	$\alpha_0$	$-1.04e_0$	50
B2	98000	2.50 fs	245 ps	1:5	$\alpha_1$	$-0.884e_0$	80
B3	146000	0.25 fs	36.5 ps	— <sup>d</sup>	$\alpha_1$	$-0.884e_0$	25
B4	58600	2.00 fs	117.2 ps	1:10	$\alpha_1$	$-0.884e_0$	100
B5	110000	0.25 fs	27.5 ps	— <sup>c</sup>	$\alpha_0$	$-1.04e_0$	1000
B6	33300	2.00 fs	66.6 ps	1:10	$\alpha_2$	$-0.884e_0$	100
B7	32000	2.00 fs	64.0 ps	— <sup>c</sup>	$\alpha_0$	$-1.095e_0$	100
B8 <sup>d</sup>	50000	2.00 fs	100 ps	— <sup>d</sup>	$\alpha_2$	$-0.884e_0$	50

<sup>a</sup> vgl. S. 29 ; <sup>b</sup> vgl. S. 29 ; <sup>c</sup> nichtpolarisierbar ; <sup>d</sup> nur 1 Iteration pro ZeitschrittParameter der Wasserfilm Simulationen:

Systemparameter:

Dimensionen der Simulationsbox:	
Kantenlänge x:	18.0 Å
Kantenlänge y:	18.0 Å
Anzahl der Wasserteilchen:	200

Laufzeitparameter:

Nr.	Simulations- schritte	Schritt- länge	Gesamt- zeit	Iterations- wechsel	$\alpha^a$	$q_M$	$n_{T_k}^b$
S1	86000	2.50 fs	215 ps	— <sup>c</sup>	$\alpha_0$	-1.04 $e_0$	50
S2	98000	2.50 fs	245 ps	1:5	$\alpha_1$	-0.884 $e_0$	50
S3	55000	2.00 fs	110 ps	1:10	$\alpha_1$	-0.884 $e_0$	50
S4	122000	0.25 fs	30.5 ps	— <sup>c</sup>	$\alpha_0$	-1.04 $e_0$	1000
S5	37000	2.00 fs	74.0 ps	1:10	$\alpha_2$	-0.884 $e_0$	50

<sup>a</sup> vgl. S. 29; <sup>b</sup> vgl. S. 29; <sup>c</sup> nichtpolarisierbar

## 4.2 Aufzeichnung der Simulationsdaten

Die Auswertung von Molecular Dynamics Simulationen erfolgt üblicherweise nicht während der Simulation, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt. Dazu werden die vom Simulationsprogramm erzeugten Konfigurationen während der Simulation in einer Datei aufgezeichnet. Außerdem ist es dadurch jederzeit möglich die Auswertungen eines Simulationslaufes zu erweitern, zu korrigieren oder zu wiederholen. Die dabei anfallenden Datenmengen sind allerdings sehr groß und sollten im Interesse einer einfacheren Handhabung und wegen begrenzter Massenspeicherkapazitäten auf ein Mindestmaß beschränkt werden. Dazu gibt es drei Ansatzpunkte:

1. Es werden nur unbedingt notwendige Daten aufgezeichnet. Für die Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren Modell sind das die Koordinaten der Atome. Bei den Simulationen mit dem polarisierbaren Modell müssen zusätzlich noch Informationen über die induzierten Ladungen gespeichert werden. Alle anderen benötigten Daten können damit rekonstruiert werden. Es ist allerdings von praktischem Nutzen, einige



weitere Daten wie zum Beispiel eine fortlaufende Zeitschrittnummer oder die während der Simulation berechneten Energien aufzuzeichnen, welche nur mit größerem Aufwand wieder aus den Konfigurationsdaten rekonstruiert werden können.

2. Die Daten benachbarter Zeitschritte sind sehr stark miteinander korreliert. Ihre Signifikanz für statistische Auswertungen ist klein, und daher ist es nicht notwendig, die Daten aller Konfigurationen zu speichern. Für Molecular Dynamics Simulationen ist frühestens nach etwa 10 Zeitschritten die Korrelation zwischen den Konfigurationen soweit gesunken, daß sich eine Aufzeichnung der Konfiguration lohnen könnte. Meistens werden aber noch weniger Konfigurationen aufgezeichnet. Bei den für diese Diplomarbeit durchgeführten Simulationen wurde nur jeder 40. Zeitschritt (bei den Simulationen mit rund 30000-50000 Zeitschritten) beziehungsweise jeder 80.-100. Zeitschritt (bei den Simulationen mit mehr als 50000 Zeitschritten) aufgezeichnet.
3. Die Daten werden nicht als formatierter Text aufgezeichnet, sondern in dem rechnerintern verwendeten Format. Dadurch verringert sich der Massenspeicherbedarf etwa um weitere 60-90 Prozent. Zusätzlich wird das Einlesen der Daten in die Auswertungsprogramme deutlich beschleunigt.

### 4.3 Verlaufskontrolle der Simulationen

Damit frühzeitig abgeschätzt werden kann, ob eine Simulationsrechnung verwertbare Ergebnisse liefert, oder ob es Fehler im Programm oder in der Eingabedatei gibt, werden – zusätzlich zu den Konfigurationsdaten – in regelmäßigen Abständen vom Simulationsprogramm ausgewählte Informatio-

nen in mehreren Protokolldateien abgelegt. Die Protokolldateien sind reine Textdateien und daher während der Simulation jederzeit einsehbar. Durch die Auswertung dieser Protokolldateien kann man sich einen Überblick über den Verlauf der Simulation verschaffen. Für die Simulation des polarisierbaren Wassers sind dabei vorwiegend die Informationen über die Zahl der Iterationsschritte (sie bestimmen im wesentlichen den Zeitaufwand zur Berechnung eines Zeitschrittes und damit auch die Dauer der gesamten Simulation), die Verteilung der induzierten Ladungen (diese sind ein Indikator für das induzierte Dipolmoment) und die Temperatur des Ensembles (hier tauchten die größten Probleme des polarisierbaren TIP4P-Modells auf) von Bedeutung. Am Beispiel der Bulk-Wasser Simulation B6 mit dem angepaßten Polarisierbarkeitstensor  $\alpha_2$  sollen einige aus diesen Daten erstellten Diagramme gezeigt und erläutert werden.

Abbildung 5 zeigt die Anzahl der zur Berechnung des induzierten Dipolmomentes benötigten Iterationen. Man sieht, daß in der Regel für die Zeitschritte mit der *normalen* Iterationsgrenze drei Iterationsschritte, und für die Zeitschritte mit der um zwei Größenordnungen verkleinerten Abbruchbedingung sechs Iterationsschritte benötigt werden. Bei einigen Zeitschritten werden eine oder zwei zusätzliche Iterationen benötigt, bis Selbstkonsistenz erreicht ist. Das deutet darauf hin, daß lokal sehr große Feldstärken aufgetreten sind<sup>5</sup>, und zusätzliche Iterationsschritte notwendig waren, bis die umgebenden Moleküle sich darauf eingestellt hatten. Hier zeigt sich ein potentiell Risiko, wenn man auf Iterationen verzichtet, wie z. B. bei Zhu *et. al.* [1, 23] oder Rick *et. al.* [2] beschrieben. Offenbar können durch den Verzicht auf Iterationen die Kräfte, die zwischen den Atomen auftreten, so groß werden, daß die Berechnung der Bewegungsgleichungen im Simulations-

---

<sup>5</sup>z. B. durch zwei Atome, die sich sehr nahe gekommen sind



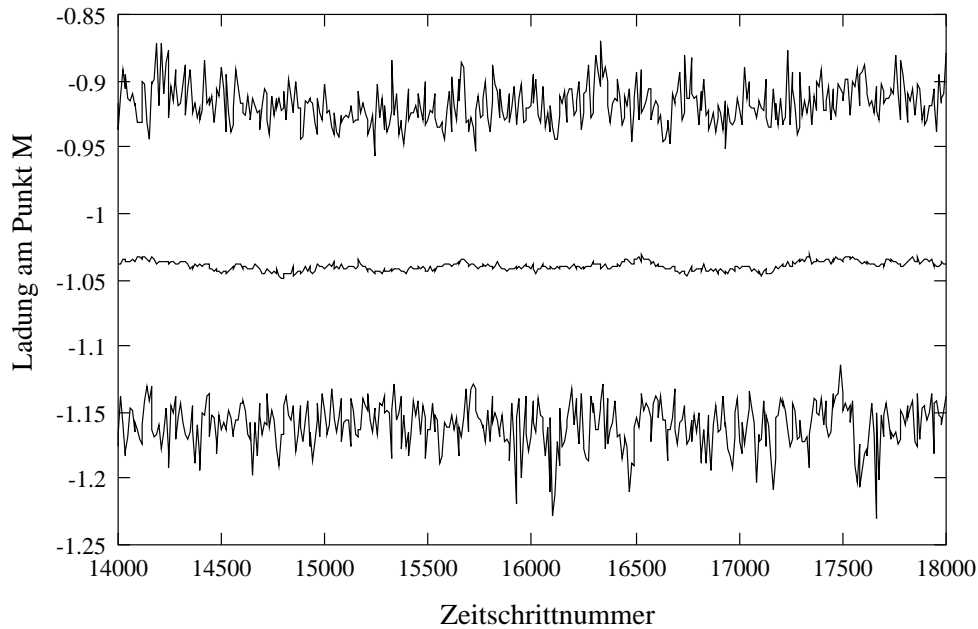


Abbildung 6: Ausschnitt der Protokolldaten der Simulation B6 mit dem polarisierbaren TIP4P-Modell. Minimale, maximale und mittlere Ladung am Punkt M in  $e_0$

schritte (s. Abschnitt 3.3). Besonders bei der Simulation von Systemen mit ausgeprägten Anisotropien (z. B. Elektrolytlösungen), bei denen man durch die Verwendung eines polarisierbaren Wassermodells eine Verbesserung der Ergebnisse erwartet, ist daher zu prüfen, ob die Vorteile des Verzichts auf Iterationen (weniger Rechenaufwand, weniger Programmieraufwand) nicht durch die notwendige Verkürzung des Zeitschrittes aufgehoben werden.

In Abbildung 6 werden für den gleichen Zeitraum die maximale, minimale und mittlere Ladung am Punkt M gezeigt. Der Verlauf der mittleren Ladung zeigt, daß das mittlere Dipolmoment aller Wassermoleküle im Verlauf der Simulation leichten Schwankungen von etwa 1 Prozent um den angestrebten Mittelwert unterliegt. Beim Vergleich mit den maximalen bzw. minimalen Werten für  $q_M$  wird darüberhinaus sichtbar, daß diese Schwankungen für

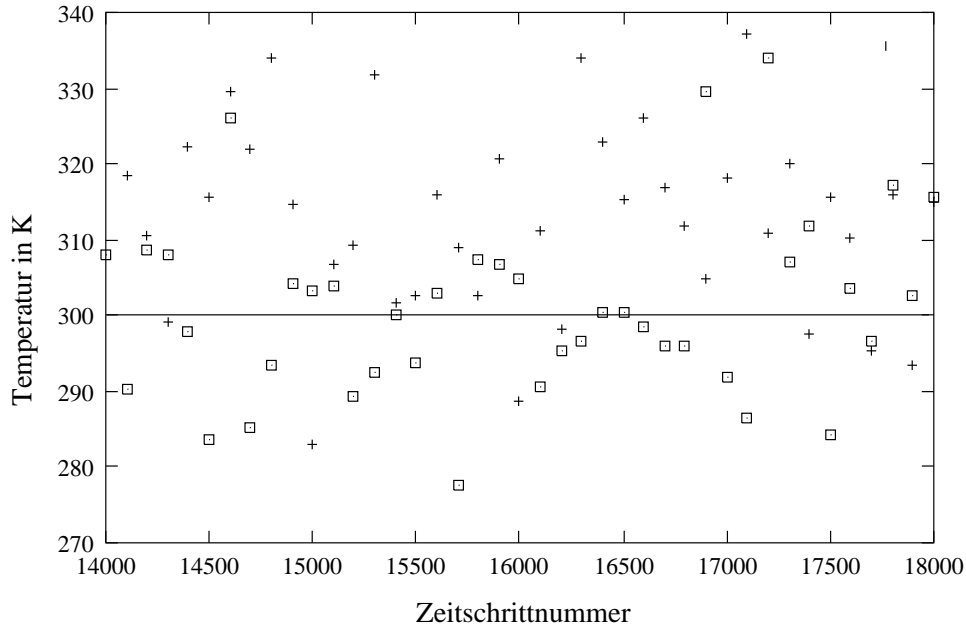


Abbildung 7: Ausschnitt der Protokolldaten der Simulation B6 mit dem polarisierbaren TIP4P-Modell (Kreuze) und der Simulation B7 mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell (Quadrate). Temperatur des Ensembles während der Simulation

einzelne Wassermoleküle bis zu 20 Prozent vom Mittelwert betragen können.

Abbildung 7 zeigt den Temperaturverlauf des Ensembles für den schon in den Abbildungen 5 und 6 dargestellten Zeitabschnitt. Zum besseren Vergleich wurden die korrespondierenden Daten aus der Simulation B7 mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell und den gleichen Vorgaben für die Thermostatisierung hinzugezogen. Sowohl für die Simulation mit dem polarisierbaren Modell (B6) als auch für die Simulation mit dem nichtpolarisierbaren Modell (B7) galten hinsichtlich der Temperaturkontrolle die gleichen Randbedingungen (s. S. 30). Trotz Thermostatisierung weicht die Ensembletemperatur für beide Simulationen gelegentlich um bis zu 30 K vom angestrebten Mittelwert (300 K) ab. Dabei liegt die Temperatur der Simulation mit dem polarisierba-

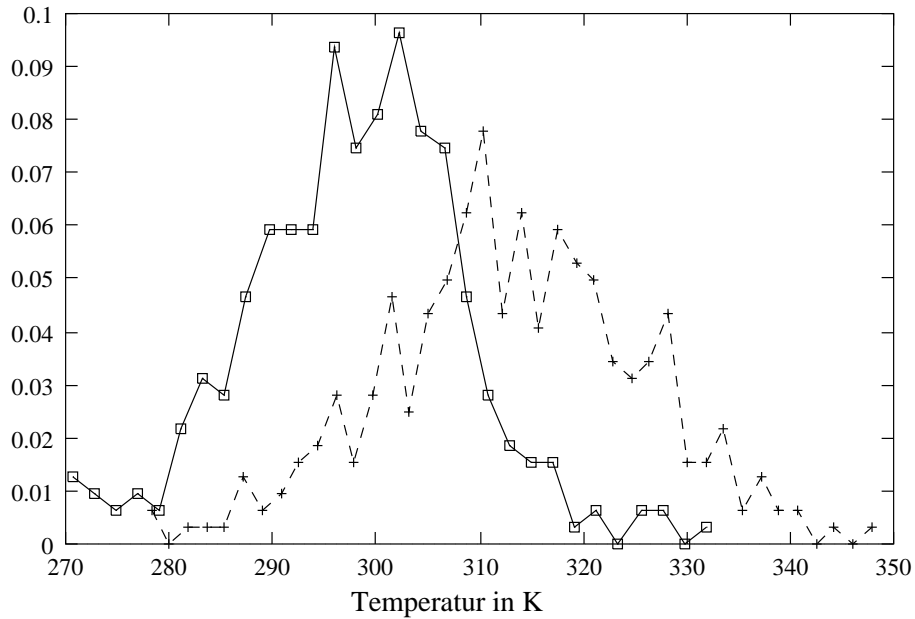


Abbildung 8: normierte Temperaturverteilungen aus den Protokolldaten der Simulation B6 mit dem polarisierbaren TIP4P-Modell (Kreuze) und der Simulation B7 mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell (Quadrate)

ren Modell (B6, Kreuze) häufiger über dem gewünschten Mittelwert als die Temperatur der Simulation mit dem nichtpolarisierbaren Modell (B7, Quadrate). Dies wird deutlicher, wenn man die Temperaturverteilung während der gesamten Simulation (Abbildung 8) betrachtet. Die Lage des Maximums der Temperaturverteilung der Simulation B6 mit dem polarisierbaren Modell liegt bei etwa 310 K. Bei der Simulation B7 mit dem nichtpolarisierbaren Modell liegt das Maximum bei 300 K und die Verteilung ist weniger breit. Dieser Effekt bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Da er sich auf die in dieser Arbeit gemachten Aussagen nur unwesentlich auswirkt, wurde wegen der begrenzten Zeit auf eine ausführliche Untersuchung verzichtet.

## 4.4 Auswertung der aufgezeichneten Daten

Nach Abschluß eines Simulationslaufes hat man eine Datei erzeugt, in der für alle ausgewählten Zeitschritte (vgl. Abschnitt 4.2) die Koordinaten und – beim polarisierbaren WassermodeLL – die Ladungen für alle Atome in der Simulationsbox gespeichert sind. Aussagen über die Eigenschaften des simulierten WassermodeLLs sind erst nach einer statistischen Auswertung dieser Datei möglich. Die Auswertung der Daten gliedert sich in drei Teile.

- Dichteverteilungen entlang einer Koordinate
- Mittelwerte und Verteilung der Ladungen und des Dipolmoments
- Radialverteilungsfunktionen

Für die Simulationen mit dem polarisierbaren Modell ist es vor allem von Bedeutung zu zeigen, ob das Verhalten des nichtpolarisierbaren Modells überall dort reproduziert werden kann, wo von der Implementierung der Polarisierbarkeit keine großen Auswirkungen erwartet werden. Dies ist vor allem bei der Simulation von Bulk-Wasser der Fall. Hier wird das nichtpolarisierbare TIP4P-WassermodeLL häufig verwendet, denn es gibt die Eigenschaften von Bulk-Wasser und Elektrolytlösungen – insbesondere die Bildung von Wasserstoffbrücken – gut wieder [12, 14, 42].

### 4.4.1 Bulk-Wasser System

#### (a) Dichteverteilungen bezüglich einer Koordinate

Das Bulk-Wasser System hat keine Vorzugsrichtung. Daher ist die Wahl der Richtung, entlang deren Dichteverteilungen dargestellt werden, freigestellt. Bei der kubischen Simulationsbox des Bulk-Wasser Systems ist es am einfachsten, die Dichteverteilungen längs einer Achse des Koordinatensystems darzustellen. Um in formaler Konsistenz mit den anschließenden Auswertungen

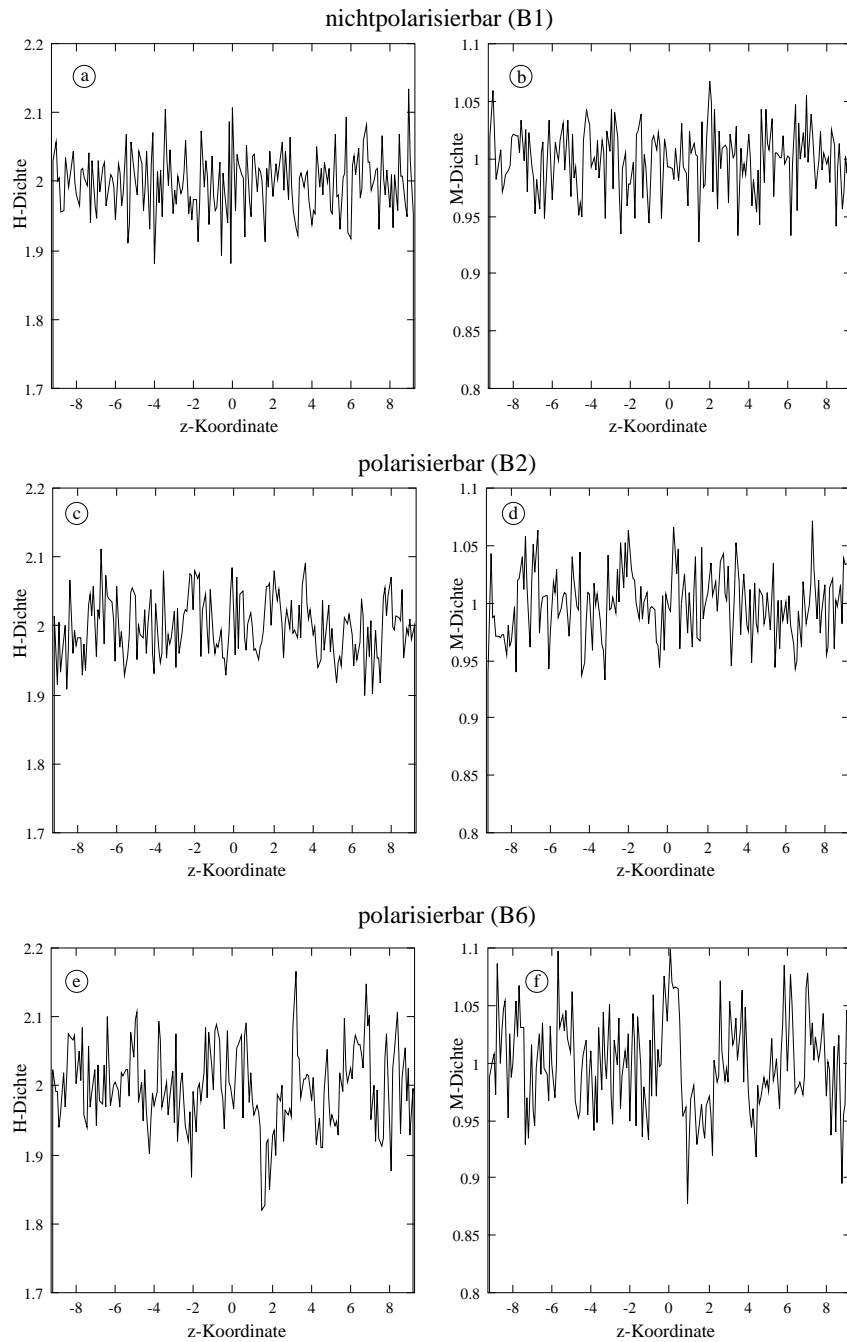


Abbildung 9: Dichteverteilungen entlang der z-Koordinate. Simulation B1: (a) H-Dichte, (b) M-Dichte. Simulation B2: (c) H-Dichte, (d) M-Dichte. Simulation B6: (e) H-Dichte, (f) M-Dichte.



der Wasserfilm-Simulationen zu bleiben, werden sämtliche Dichteverteilungen entlang der z-Koordinate dargestellt. Die Diagramme werden erhalten, indem jeweils Mittelwerte der untersuchten Eigenschaft für alle Teilchen aus allen Zeitschritten gebildet werden, deren z-Koordinate sich innerhalb eines Intervalles von  $0.1 \text{ \AA}$  Breite befinden. Die Angaben sind so normiert, daß sich bei einer Dichte von 1 die gleiche Anzahl Teilchen in der Simulationsbox befinden, wie sich Wassermoleküle im gleichen Volumen Wasser der Dichte  $1 \text{ g/cm}^3$ . Die Längenangaben erfolgen in  $\text{\AA}$ .

In Abbildung 9 sind die Dichteverteilungen der Ladungspunkte (H1 und H2 bzw. M) bezüglich der z-Achse aus den Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell (B1), dem polarisierbaren Modell mit dem nichtangepassten Polarisierbarkeitstensor (B2) beziehungsweise dem angepassten Polarisierbarkeitstensor (B6) dargestellt. Es ist zwischen den Graphen für die Simulationen B1 und B2 kein signifikanter Unterschied festzustellen. Die größeren Schwankungen in den Diagrammen für die Simulation B6 beruhen auf der im Vergleich zu 215 ps (B1, nichtpolarisierbar) und 245 ps (B2, polarisierbar) kürzeren Simulationsdauer von 66.6 ps. Die entsprechenden Dichteverteilungen der übrigen Bulk-Wasser Simulationen zeigen ebenfalls keine über das statistische Rauschen hinausgehenden Abweichungen. Es wird deshalb auf eine graphische Darstellung verzichtet.

Aus den Simulationsdaten lassen sich weitere Verteilungsdiagramme generieren. Beispiele dafür sind die in in Abbildung 10 dargestellten Verteilungen der mittleren Ladung am Punkt M (Diagramm a), des mittleren Dipolmomentes (b), der z-Komponente des Dipolmomentes (c), und der Ladungsdichte (d) entlang der z-Achse aus der Simulation mit dem angepassten Polarisierbarkeitstensor (B6). Trotz der Schwankungen in den Dichteverteilungen um bis zu 10 Prozent (s. Abb. 9 (e) und (f)) um den Mittelwert,

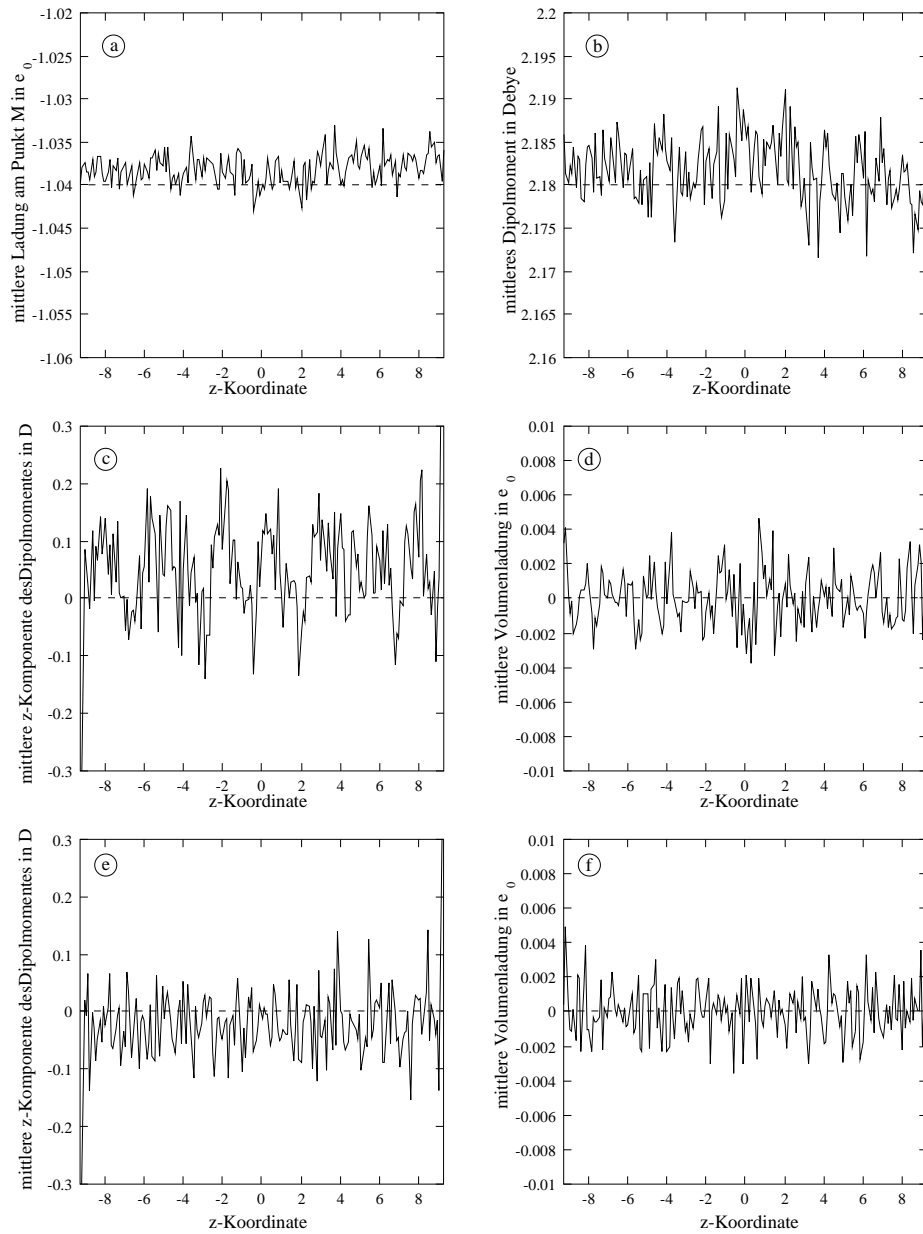


Abbildung 10: Dichteverteilungen bezüglich der z-Koordinate; für die Simulationen B6: mittlere Ladung auf dem Punkt M (a), mittleres Dipolmoment (b), mittlere z-Komponente des Dipolmomentes (c), und mittlere Volumenladung (d); und B1: mittlere z-Komponente des Dipolmomentes (e), und mittlere Volumenladung (f)

sind die mittleren Ladungen auf den Ladungspunkten und das daraus resultierende Dipolmoment (s. Abb. 10 (a) und (b)) sehr gleichmäßig verteilt (maximale Abweichung bei 0.5 Prozent) und liegen sehr nahe an den Werten des nichtpolarisierbaren Modells (gestichelte Linien). An der Verteilung der mittleren  $z$ -Komponenten des Dipolmomentes können regional bevorzugte Ausrichtungen der Dipole erkannt werden. Dies ist weder für die beiden dargestellten Simulationen B1 und B6 noch für die übrigen Bulk-Wasser Simulationen der Fall. Vergleicht man die Graphen der  $z$ -Komponenten der Dipolmomente aus den Simulation B6 mit dem polarisierbaren Modell (c) und der Simulation B1 mit dem nichtpolarisierbaren Modell (e), so sieht man, daß in beiden Fällen ein Nettodipolmoment des gesamten simulierten Systems in  $z$ -Richtung existiert. Bei der längeren Simulation (B1, 215 ps) beträgt dieses Nettodipolmoment  $-0.02D$ , und bei der kürzeren Simulation (B6, 66.6 ps) beträgt das Nettodipolmoment  $0.05D$ . Idealerweise sollten sich die Dipolmomente gleichmäßig verteilen, sodaß kein Nettodipolmoment erhalten wird. Aber die im Vergleich zu makroskopischen Untersuchungen kurze Simulationsdauer und extrem geringe Zahl der Wassermoleküle (216 *vs.*  $\sim 10^{23}$ ) verhindern eine über die Simulationsdauer und das Volumen gleichmäßige Verteilung der Ausrichtung der Dipolmomente. Durch die Anwendung der periodischen Randbedingungen wird dagegen eine Nettoladung der Simulationsbox verhindert, was sich unter anderem in der um dem Wert Null verteilten Volumenladung zeigt (Diagramme (d) und (e)). Darüberhinaus gibt es keine Regionen im simulierten Volumen, in denen eine bestimmte Ladung bevorzugt ist.

Der Vergleich sämtlicher dargestellter Dichteverteilungen zeigt, daß es in diesem Bereich eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationen mit dem polarisierbaren TIP4P-Wassermodell und dem nichtpolarisierbaren

TIP4P-Modell gibt. Auffällig ist, daß das mittlere Dipolmoment wesentlich gleichmäßiger verteilt ist, als man nach Betrachtung der Dichteverteilungen erwarten könnte.

(b) Verteilungen und Mittelwerte der Ladungen und des Dipolmoments

Durch die Einführung der Polarisierbarkeit ist die Ladung auf den Punkten H1, H1 und M nicht mehr konstant, sondern hängt von der lokalen Umgebung ab. Daraus ergibt sich eine Verteilung der Ladungen bzw. des Dipolmomentes um einen wahrscheinlichsten Wert. Abbildung 11 zeigt die entsprechenden Histogramme. Die Verteilungen sind symmetrisch bezüglich ihres Maximums und zeigen die typische Glockenform der Gauss'schen Normalverteilung. Der Vergleich mit den nebenstehenden Plots angepaßter Gaussfunktionen unterstützt den Eindruck, daß die Ladungen und Dipolmomente normalverteilt sind. Die Formel, die der Berechnung der Gausskurven zugrunde liegt, lautet:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-a)^2}{\sigma^2}} \quad (25)$$

Wie schon auf Seite 25 dargelegt, sind bei Verwendung von Wassermode-len mit Punktladungen an Stelle von Ladungsverteilungen die Wechselwir-kungen von Teilchen, die sich sehr nahe kommen, zu groß. Daher wird bei der in dieser Diplomarbeit vorgestellte Implementierung der Polarisierbarkeit un-ter anderem ein durch lineares Skalieren angepaßter Polarisierbarkeitstensor ( $\alpha_2$ , s. S. 29) verwendet. Dabei wird an das nichtpolarisierbare TIP4P-Modell angepaßt, das bei der Simulationen von Bulk-Wasser Systemen und Elektro-lytlösungen häufig verwendet wird und gute Ergebnisse liefert [12, 42]. Der verwendete Skalierungsfaktor wurde empirisch anhand der Mittelwerte der Ladungen und Dipolmomente ermittelt. Mit einem Zahlenwert von 0.85 für den Skalierungsfaktor ist die bisher beste Übereinstimmung zwischen den aus den Simulationsdaten berechneten Mittelwerten und der beim nichtpo-larisierbaren TIP4P-Wassermodell verwendeten Vorgabe für die Ladungen

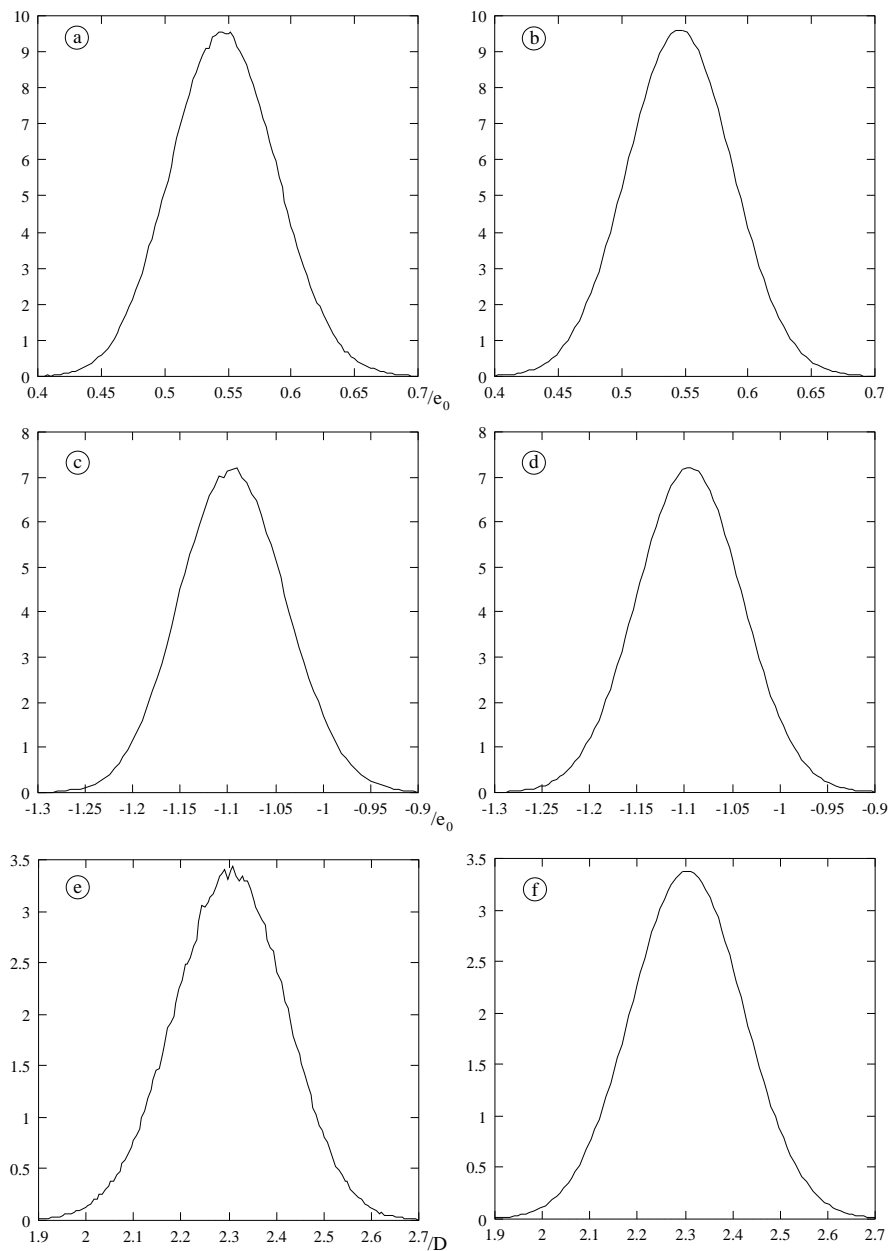


Abbildung 11: Histogramme der Ladungen an den Punkten H1/H2 (a), M (c) und des Gesamtdipolmomentes aus der Simulation B2 (e). die Parameter für die Gausskurven sind: (b)  $a = 0.546$  und  $\sigma = 0.0415$ ; (d)  $a = -1.0951$  und  $\sigma = 0.0553$ ; (e)  $a = 2.305$  und  $\sigma = 0.118$ . (vgl. Gleichung (25))

bzw. dem daraus resultierenden Dipolmoment erreicht worden. Zhu *et. al.* [1] ermittelten bei Simulationen mit dem SPC-FP-Modell einen Skalierungsfaktor von 0.88.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die berechneten Mittelwerte der Ladungen und Dipolmomente und den Parametern aus den Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren Modell.

Simulation Nr.	mittleres Dipolmoment	mittlere Ladung $q_M$	mittlere Ladung $q_H$
B1 <sup>a</sup>	2.177 D	-1.040 $e_0$	0.520 $e_0$
B2	2.302 D	-1.094 $e_0$	0.547 $e_0$
B3	2.313 D	-1.101 $e_0$	0.550 $e_0$
B4	2.302 D	-1.094 $e_0$	0.547 $e_0$
B5 <sup>a</sup>	2.177 D	-1.040 $e_0$	0.520 $e_0$
B6	2.187 D	-1.038 $e_0$	0.514 $e_0$
B7 <sup>a</sup>	2.292 D	-1.095 $e_0$	0.548 $e_0$
B8	2.184 D	-1.041 $e_0$	0.520 $e_0$

<sup>a</sup> nichtpolarisierbar

Mit dem von Rick *et. al.* [2] für die TIP4P-Geometrie berechneten Polarisierbarkeitstensor wurde ein mittleres Dipolmoment der Wassermoleküle von 2.3 Debye erhalten. Dieses liegt über dem für Rechnungen mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell verwendeten Dipolmoment (2.18 Debye), aber unter dem von Rick *et. al.* [2] gefundenen Wert von 2.62 Debye. Aus Simulationen von Bulk-Wasser Systemen mit anderen polarisierbaren Wassermodellen werden Werte von 2.35 D [9], 2.60 D [16] und 2.9 D [19] berichtet.

### (c) Radialverteilungen

Mit den bisher vorgestellten Auswertungsverfahren können Aussagen über die Erscheinung des gesamten Ensembles (s. Dichteverteilungen) oder über Eigenschaften der einzelnen Moleküle (s. Verteilungen und Mittelwerte) ge-

macht werden. Um Aussagen über die Struktur der simulierten Systeme machen zu können, bedient man sich Paarkorrelationsfunktionen. Im einfachsten Fall berechnet man sogenannte Radialverteilungsfunktionen. Diese Radialverteilungsfunktionen  $g(\mathbf{r}_{ij})$  beschreiben die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen  $i$  in einem bestimmten Abstand zu einem zweiten Teilchen  $j$  zu finden relativ zu einem zufällig angeordneten System (z. B. einem idealen Gas) der gleichen Dichte. In mathematischer Schreibweise läßt sich das wie folgt darstellen:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (26)$$

Gleichung (26) gilt nur für Systeme bestehend aus einer Teilchensorte. Zur Auswertung der Simulationen von Molekülen erweitert man diese Funktion um ein Auswahlkriterium und betrachtet statt dessen die Radialverteilungen zwischen den verschiedenen Atomsorten. Atome des gleichen Moleküls werden dabei nicht mitgezählt:

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{N_A \cdot N_B} \left\langle \sum_{i_A} \sum_{j_B, i_A \neq j_B} \delta(\mathbf{r} - r_{i_A j_B}) \right\rangle \quad (27)$$

Bei der Simulation von Wassersystemen berechnet man nach (27) die Verteilungsfunktionen  $g_{OO}$ ,  $g_{OH}$  und  $g_{HH}$ . In Abbildung 12 werden diese Paarkorrelationsfunktionen einiger Simulationen miteinander verglichen. Die Radialverteilungsfunktionen der Simulation mit nicht angepaßten Polarisierbarkeitstensor (B2) zeigt ausgeprägtere Extrema als die Radialverteilungsfunktionen der Simulation mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell (B1). Das erklärt sich durch das im Mittel größere Dipolmoment der Wassermoleküle und der damit einhergehenden größeren elektrostatischen Wechselwirkungsenergie bei der Verwendung des nichtskalierten Polarisierbarkeitstensors  $\alpha_1$ . Zur Überprüfung wurde die Simulation B7 mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell durchgeführt, bei dem das aus der Simulation B2 berechneten mittlere

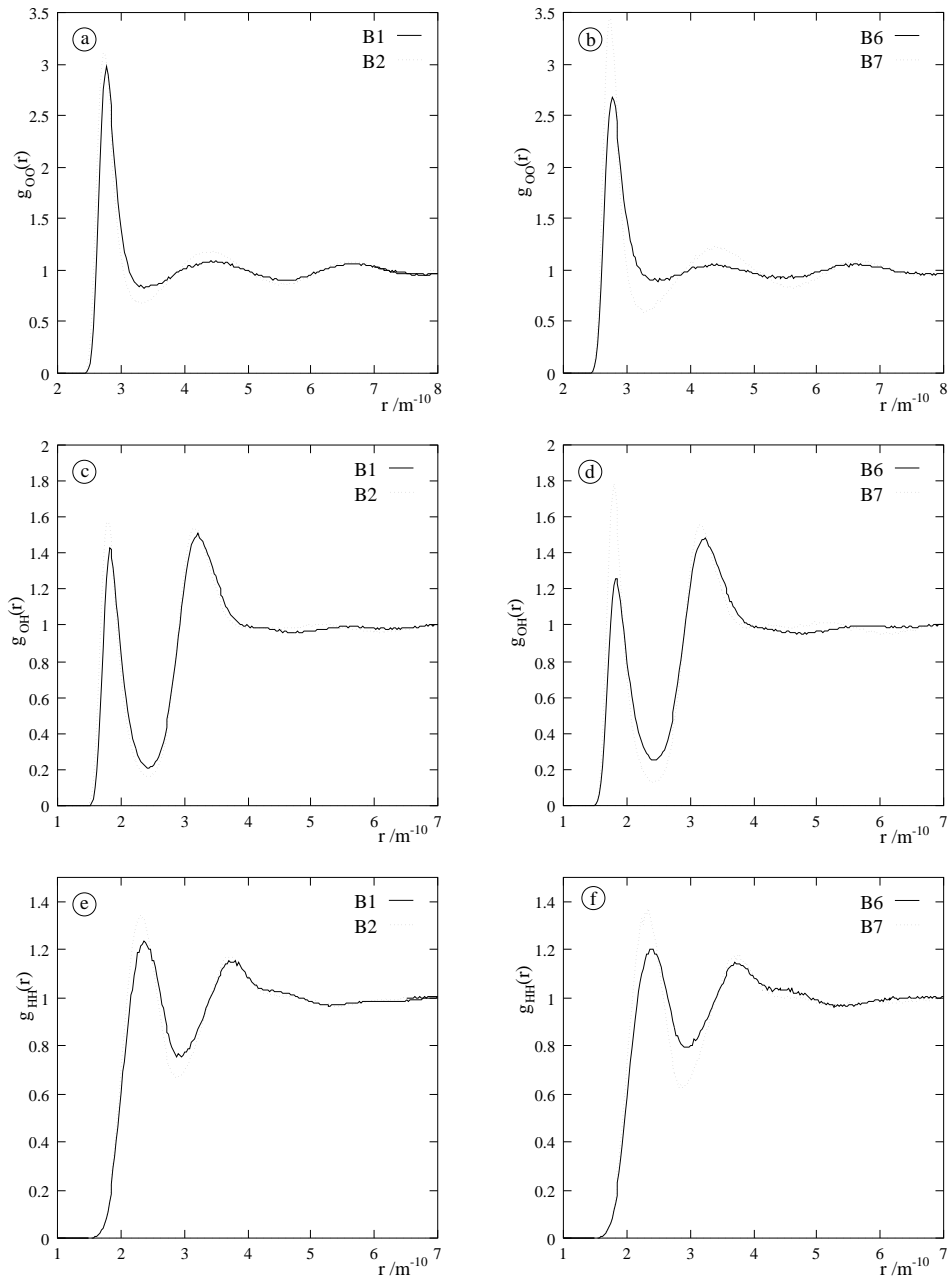


Abbildung 12:  $g_{OO}$ ,  $g_{OH}$  und  $g_{HH}$  Paarkorrelationsfunktionen der Simulationen B1 (nichtpolarisierbar,  $\mu_{eff} = 2.177D$ ), B2 (polarisierbar, nichtskalierte Polarisierbarkeit), B6 (polarisierbar, skalierte Polarisierbarkeit), B7 (nichtpolarisierbar,  $\mu_{eff} = 2.292D$ )



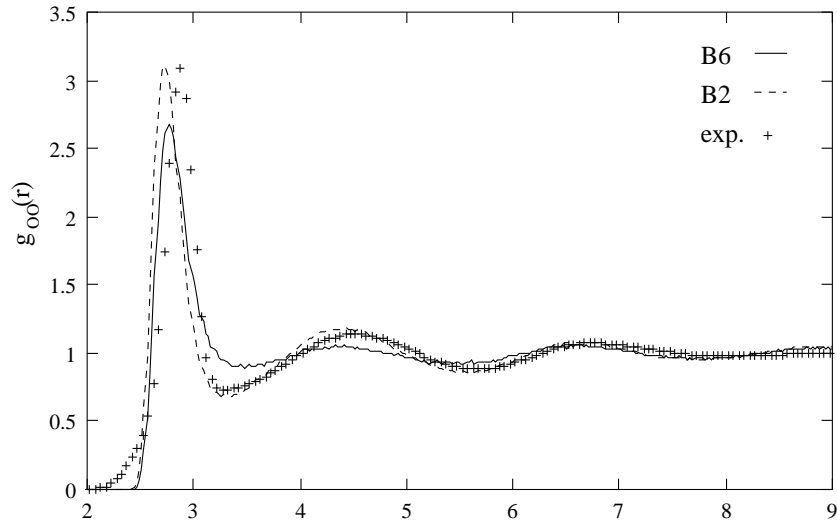


Abbildung 13:  $g_{00}$  Paarkorrelationsfunktionen der Simulationen B2 (nichtpolarisierbar) und B6 (polarisierbar) im Vergleich mit experimentellen Daten [8]

Dipolmoment von 2.302 D vorgegeben wurde. Daß dabei der gleiche Effekt auftritt wie beim nichtskalierten Polarisierbarkeitstensor, führte zu der folgenden Annahme: Reduziert man die Polarisierbarkeit soweit, bis man im Mittel das Dipolmoment erhält, das bei den Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell verwendet wird, so sollten in etwa die gleichen Paarkorrelationsfunktionen wie beim nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell (Simulation B1) erhalten werden. Bei der Simulation B6 wurde ein entsprechend skaliertes Polarisierbarkeitstensor verwendet. Es zeigte sich, daß die Radialverteilungsfunktionen tatsächlich sehr nahe an denen der Simulation B1 liegen.

In den Abbildungen 13 – 15 werden die Radialverteilungsfunktionen der Simulation B2 und B6 mit Daten aus der Neutronenstreuung [8] verglichen. Es ergibt sich ein gemeinsamer Trend für die drei Diagramme. Die Simulation B2 mit dem nichtskalierten Polarisierbarkeitstensor  $\alpha_1$  zeigt ähnlich

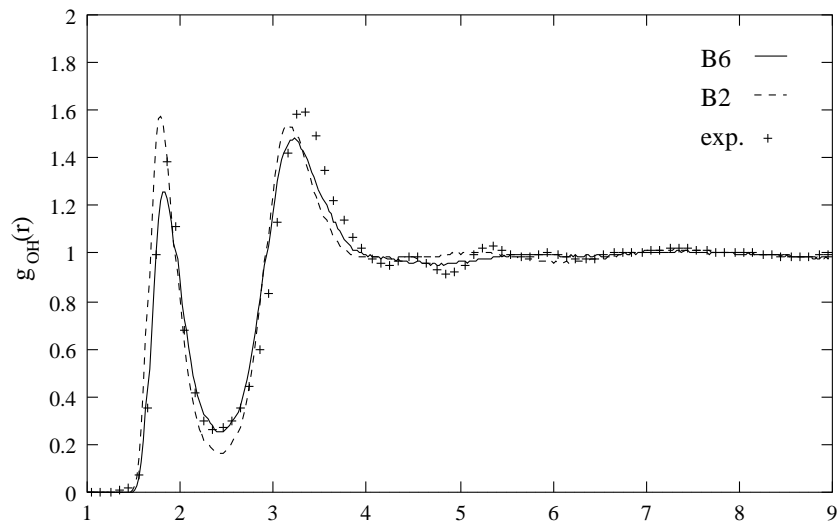


Abbildung 14:  $g_{OH}$  Paarkorrelationsfunktionen der Simulationen B2 (nichtpolarisierbar) und B6 (polarisierbar) im Vergleich mit experimentellen Daten [8]

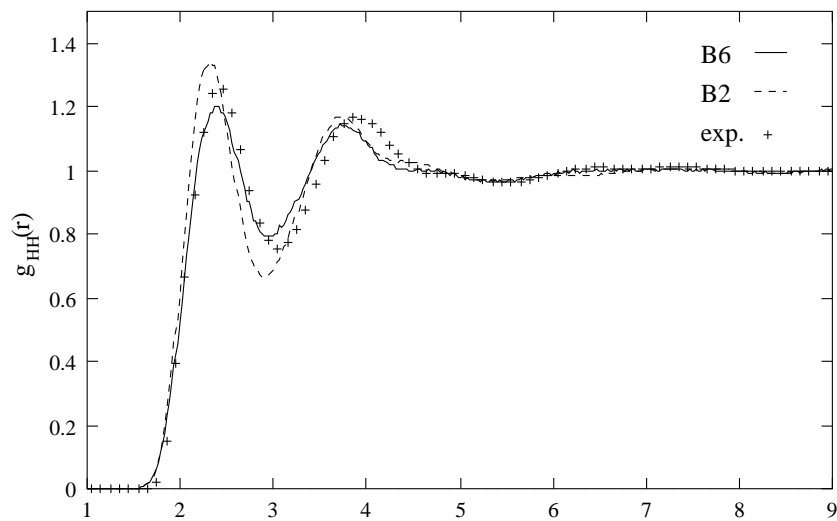


Abbildung 15:  $g_{HH}$  Paarkorrelationsfunktionen der Simulationen B2 (nichtpolarisierbar) und B6 (polarisierbar) im Vergleich mit experimentellen Daten [8]

ausgeprägte Extrema, wie die experimentellen Daten. Allerdings liegen diese Extrema bei niedrigen Radien, als im Experiment gefunden. Die Simulation B6 zeigt hier eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment, dagegen sind die Extrema weniger ausgeprägt. Dabei muß man berücksichtigen, daß die Simulationen B2 und B6 bei einer im Mittel um 10 K höheren Temperatur durchgeführt wurden. Es ist zu erwarten, daß die Extrema bei tieferer Temperatur etwas ausgeprägter werden. Außerdem ist zu beachten, daß die Neutronenstreuungsexperimente im – für den Vergleich mit den Simulationsdaten aussagekräftigsten – Bereich von 1 bis etwa 3 Å Radius relativ wenige Datenpunkte liefern (besonders wenige bei der  $g_{OH}$ -Funktion; vgl. Abb. 14).

Die Radialverteilungsfunktionen der Bulk-Wasser Simulationen mit dem polarisierbaren TIP4P-Modell lassen sich nur bei einer Anpassung des Polarisierbarkeitstensors einigermaßen in Einklang mit den experimentellen Werten bringen. Am einfachsten ist diese Anpassung an das nichtpolarisierbare TIP4P-Modell. Damit ergibt sich ein mögliches Anwendungsgebiet dieses Modells: es kann für die Simulation von Systemen eingesetzt werden, die aus Bulk-Wasser Bereichen – welche durch das TIP4P-Modell gut beschrieben werden [12, 42] – und anderen Bereichen z. B. Grenzflächen bestehen, in denen die Wassermoleküle ein anderes mittleres Dipolmoment besitzen, als im Bulk-Bereich. Ein Beispiel für ein solches System ist der im folgenden Abschnitt untersuchte Wasserfilm.

#### 4.4.2 Wasserfilm

Die Simulationen des Wasserfilms dienen als Beispiel für die Simulation eines anisotropen Systems mit dem polarisierbaren Wassermodell. Insbesondere die Unterschiede, die sich aus der Anwendung eines polarisierbaren anstelle eines nichtpolarisierbaren Wassermodells ergeben, stehen im Mittelpunkt.

Die entsprechenden Simulationsrechnungen wurden parallel zu den Simulationen des Bulk-Wasser System durchgeführt. Bei den Laufzeitparametern wie Länge des Zeischrittes, Iterationsverfahren, verwendetem Polarisierbarkeitstensor wurden die gleichen Einflüsse auf das Ergebnis beobachtet wie beim Bulk-Wasser System. Da diese Untersuchungen beim Bulk-Wasser System – wegen der Vergleichsmöglichkeit mit den experimentellen Daten – die größere Aussagekraft haben, wird auf eine Diskussion der Einflüsse der Laufzeitparameter, auf die Simulation des Wasserfilm-Systems verzichtet. Nach den aus der Diskussion der Bulk-Wasser Simulationen gewonnen Erkenntnissen, werden im folgenden nur die Simulation mit dem skalierten Polarisierbarkeitstensor (S5) und eine der Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell (S1) miteinander verglichen.

(a) Dichteverteilungen

Im Gegensatz zum Bulk-Wasser System gibt es beim Wasserfilm eine Vorzugsrichtung. Es ist die Koordinate senkrecht zur Oberfläche (definitionsgemäß die  $z$ -Achse). Abbildung 16 zeigt die Dichteverteilungen (a-d) und Volumenladungen (e,f) entlang der  $z$ -Achse der Simulationen S1 und S5. Die Dichteangaben sind wie beim Bulk-Wasser System in Abbildung 9 auf die Dichte von Wasser bei 300 K normiert. An den Diagrammen läßt sich sehr gut die Struktur des Wasserfilms ablesen. Der Lage der Maxima in den H- und M-Dichteverteilungen an der Metalloberfläche ist fast gleich. Das Maximum der H-Dichte liegt etwas näher an der Oberfläche als das Maximum der M-Dichte. Daraus kann geschlossen werden, daß die  $C_2$ -Achse der Wassermoleküle in einem Winkel von etwas mehr als  $90^\circ$  zur  $z$ -Achse liegt. Dies kommt auch in den Diagrammen der Volumenladung zum Ausdruck. Die Bereiche positiver Volumenladung weisen auf einen Überschuß von H-Atomen in dem entsprechenden Abschnitt hin, die Bereiche mit negativer Volumenladung

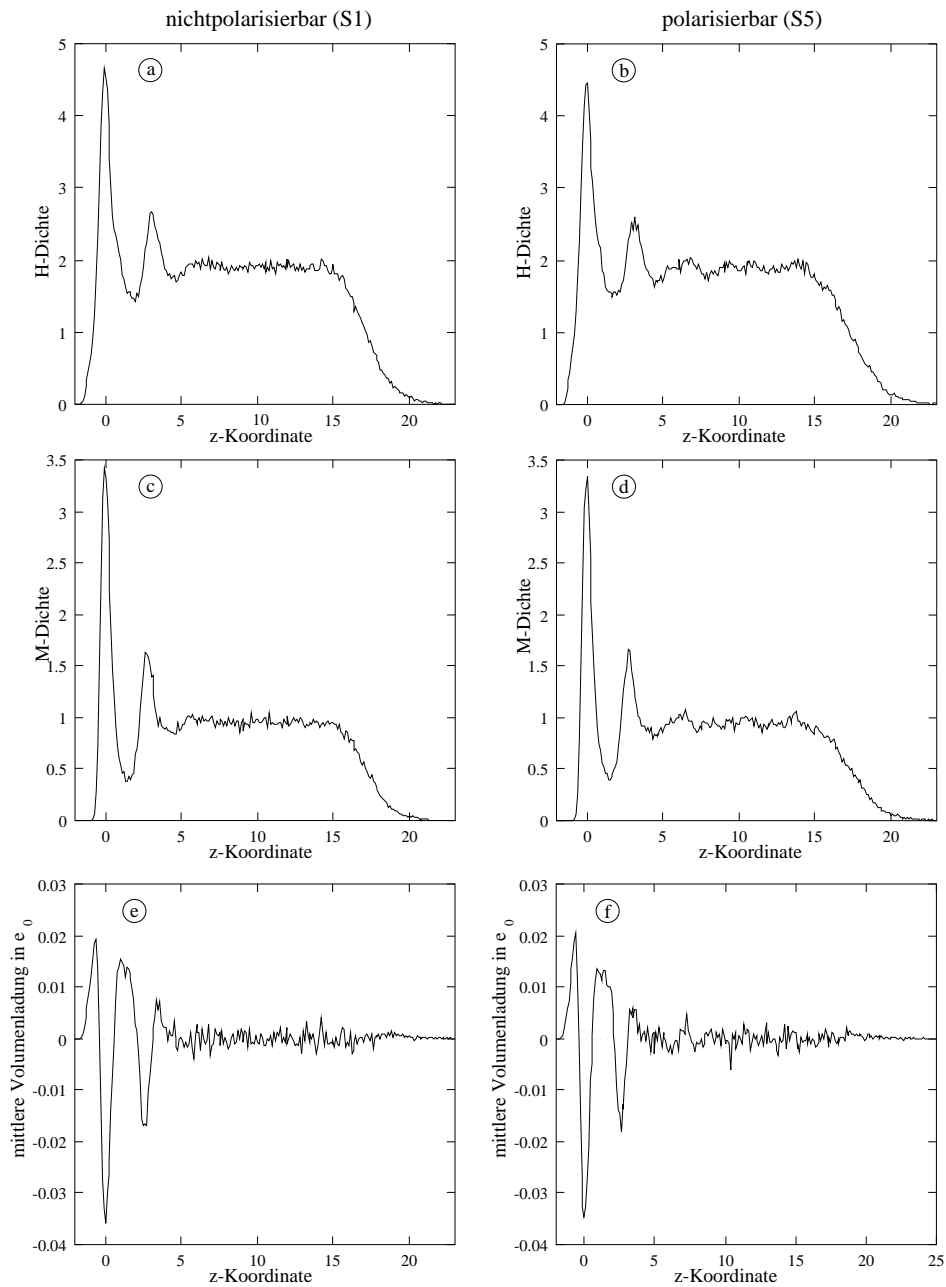


Abbildung 16: Dichteverteilungen und Volumenladung entlang der z-Koordinate. Simulation S1: (a) H-Dichte, (c) M-Dichte, (e) Volumenladung; Simulation S5: (b) H-Dichte, (d) M-Dichte (f) Volumenladung.

auf einen Überschuß an M-Punkten, der entsprechend der TIP4P-Geometrie (vgl. S. 13) einem O-Überschuß gleichkommt.

Ebenso wie beim Bulk-Wasser System (vgl. S. 40) stimmen die Dichteverteilungen der Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren Modell und dem polarisierbaren Modell weitgehend überein. Die vorhandenen Abweichungen sind – ebenfalls wie beim Bulk-Wasser System – auf die unterschiedliche Simulationsdauer zurückzuführen. Der größte Unterschied zwischen den Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren Modell und dem polarisierbaren Modell befindet sich an der Grenzfläche zum Vakuum. Hier ist der Abfall der Dichteverteilung beim polarisierbaren Modell (S5) weniger steil. Dieses ist einsichtig, wenn man bedenkt, daß in diesem Bereich wegen der Oberfläche die Polarisation geringer ist. Dadurch sinkt das induzierte Dipolmoment und damit auch die Kräfte zwischen den Teilchen.

Abbildung 17 verdeutlicht die Besonderheiten des polarisierbaren Wassermodells. Die mittleren Ladungen auf den Punkten M und H1/H2 hängen von der Position des Moleküls im Wasserfilm ab. Im Bereich der Grenzflächen verändern sich die Ladungen und damit das Dipolmoment. Wassermoleküle die den Wasserfilm verlassen, haben ein Dipolmoment, das mit zunehmendem Abstand auf den Wert des Gasphasendipolmomentes sinkt (vgl. Diagramm (c)). Man kann ebenfalls sehen, daß die Polarisation erst innerhalb der Grenzflächenschichten Metall/Wasser ( $z < 1 \text{ \AA}$ ) und Wasser/Vakuum ( $z > 15 \text{ \AA}$ ) sinkt, so daß über weite Bereiche des simulierten Systems Wassermoleküle mit einem mittleren Dipolmoment vorherrschen, daß in den Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren TIP4P-Modell eingesetzt wird. Der Einfluß der Metalloberfläche wirkt ebenfalls polarisierend, auf die Wassermoleküle und kompensiert dadurch das Absinken des induzierten Dipolmoments, wie es bei der Grenzfläche zum Vakuum der Fall ist. Dadurch unterscheidet sich das

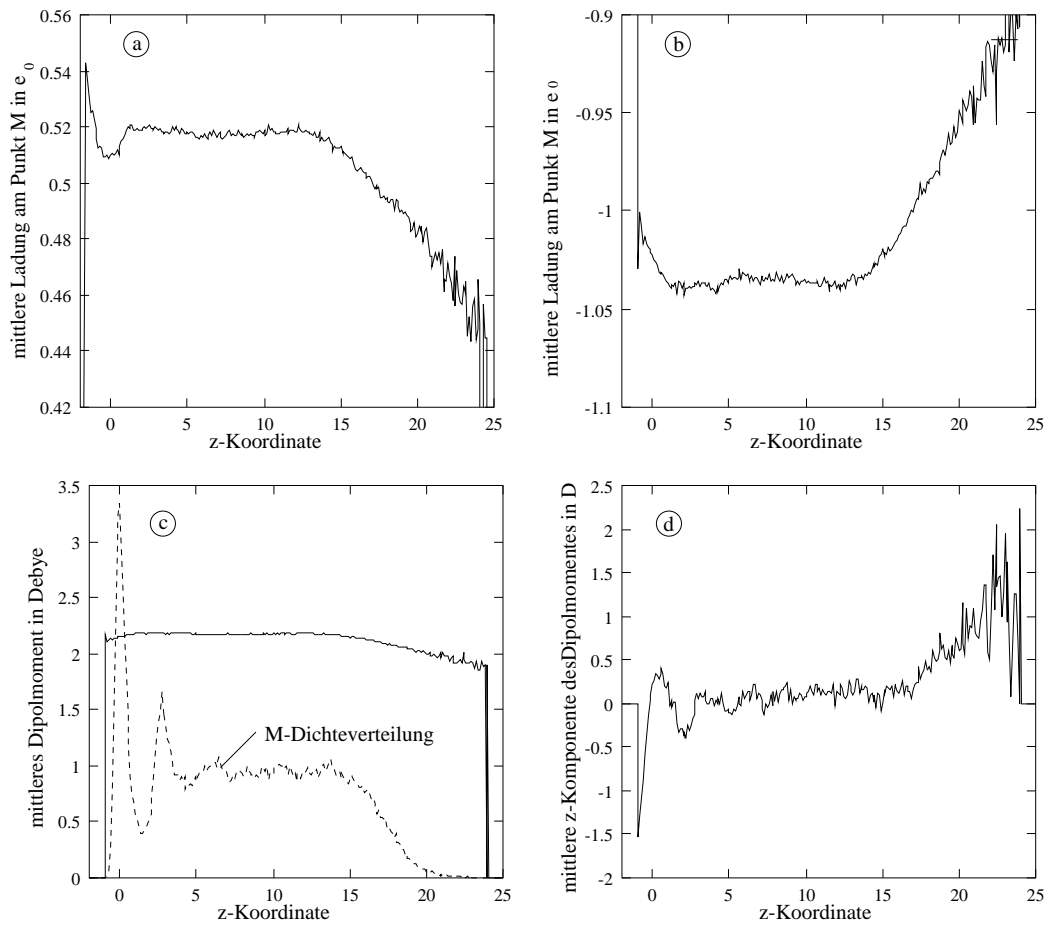


Abbildung 17: Dichteverteilungen der Simulation S5: mittlere Ladung auf den H-Atomen (a), mittlere Ladung auf dem Punkt M (b), mittleres Dipolmoment mit einbeschriebener M-Dichte (c), mittlere z-Komponente des Dipolmomentes (d)

mittlere Dipolmoment des polarisierbaren Modells nur an der Grenzfläche zum Vakuum deutlich vom Dipolmoment des nichtpolarisierbaren Modells. Die Stärke der elektrischen Felder und die daraus resultierende Polarisierung der Wassermoleküle im Bereich von fest/flüssig Grenzflächen müssen in Zukunft noch näher untersucht werden. Das Diagramm (d) mit der Verteilung der z-Komponente des Dipolmomentes zeigt zusätzlich zur Verteilung der Volumenladung, daß nicht nur an der Metall/Wasser-Grenzfläche sondern auch an der Wasser/Vakuum-Grenzfläche die Wasserstoffe nach außen zeigen. Dies ist zumindest teilweise eine Konsequenz der Verwendung des *Shifted Force* Verfahrens [43].

(b) Mittelwerte der Ladungen und des Dipolmoments

Zum Vergleich mit dem Bulk-Wasser System eignen sich nur die Daten der Wassermoleküle, die sich im inneren Bereich des Wasserfilms befinden, in dem bulk-ähnliche Verhältnisse herrschen. Daher werden im folgenden nur die Daten der Wassermoleküle mit z-Koordinaten im Bereich von  $z = 7 \text{ \AA}$  bis  $z = 12 \text{ \AA}$  berücksichtigt.

Simulation Nr.	mittleres Dipolmoment	mittlere Ladung $q_M$	mittlere Ladung $q_H$
S1 <sup>a</sup>	2.177 D	-1.040 $e_0$	0.520 $e_0$
S2	2.297 D	-1.092 $e_0$	0.546 $e_0$
S3	2.299 D	-1.093 $e_0$	0.546 $e_0$
S4 <sup>a</sup>	2.177 D	-1.040 $e_0$	0.520 $e_0$
S5	2.182 D	-1.038 $e_0$	0.513 $e_0$

<sup>a</sup> nichtpolarisierbar

Die für die Simulation S5 berechneten Mittelwerte liegen sehr nahe bei den Vorgaben der nichtpolarisierbaren Simulationen und den Werten, die für die Simulation B6 mit dem gleichen Polarisierbarkeitstensor gefunden wurden. Daraus läßt sich folgern, daß man den für Bulk-Wasser Simulationen ange-



paßten Polarisierbarkeitstensor auch für die Simulation anderer Systeme mit den gleichen Parametern des Wassermodells verwenden kann. Das – auch an der Metall/Wasser Grenzfläche – weitgehend konstante mittlere Gesamtdipolmoment der Wassermoleküle zeigt, daß die Metalloberfläche ähnlich polarisierend wirkt wie der Bulk Bereich. Die Näherung, die bei der Simulationen ähnlicher Systeme durch die Verwendung des nichtpolarisierbaren TIP4P-Modells [12, 44, 45, 41, 42] an Stelle eines polarisierbaren Wassermodells gemacht wird, ist nach diesen Beobachtungen recht gut.

(c) Radialverteilungen

Die Radialverteilungsfunktionen des Wasserfilms sind im Gegensatz zum Bulk-Wasser System richtungs- und ortsabhängig. Wegen dieser Abhängigkeiten werden wesentlich mehr Daten für eine interpretierbare Auswertung benötigt, als mit den durchgeführten Simulationen erzeugt wurden. Man kann sich aber – wie bei den Mittelwerten der Ladungen und des Dipolmomentes – auf die Daten der Wassermoleküle im bulk-ähnlichen Bereich ( $z = 7$  Å bis  $z = 12$  Å) beschränken und für diesen Bereich richtungsunabhängige Paarkorrelationsfunktionen berechnen. In Abbildung 18 sind auf diese Weise berechnete Radialverteilungsfunktionen dargestellt. Die Graphen der Simulation S5 mit dem polarisierbaren Modell, unterscheiden sich nur sehr wenig von den Graphen mit der Simulationen mit dem nichtpolarisierbaren Modell (S1). Außerdem entsprechen die Graphen denen der analogen Bulk-Wasser Simulationen (vgl. S. 47). Man daraus schliessen, daß im mittleren Bereich des Wasserfilms tatsächlich Bulk-Verhältnisse vorherrschen. Die Anpassung des polarisierbaren Wassermodells an das nichtpolarisierbare TIP4P-Wassermodell aus der Bulk-Simulation ist auch im Bulk-Bereich des Wasserfilms gut.

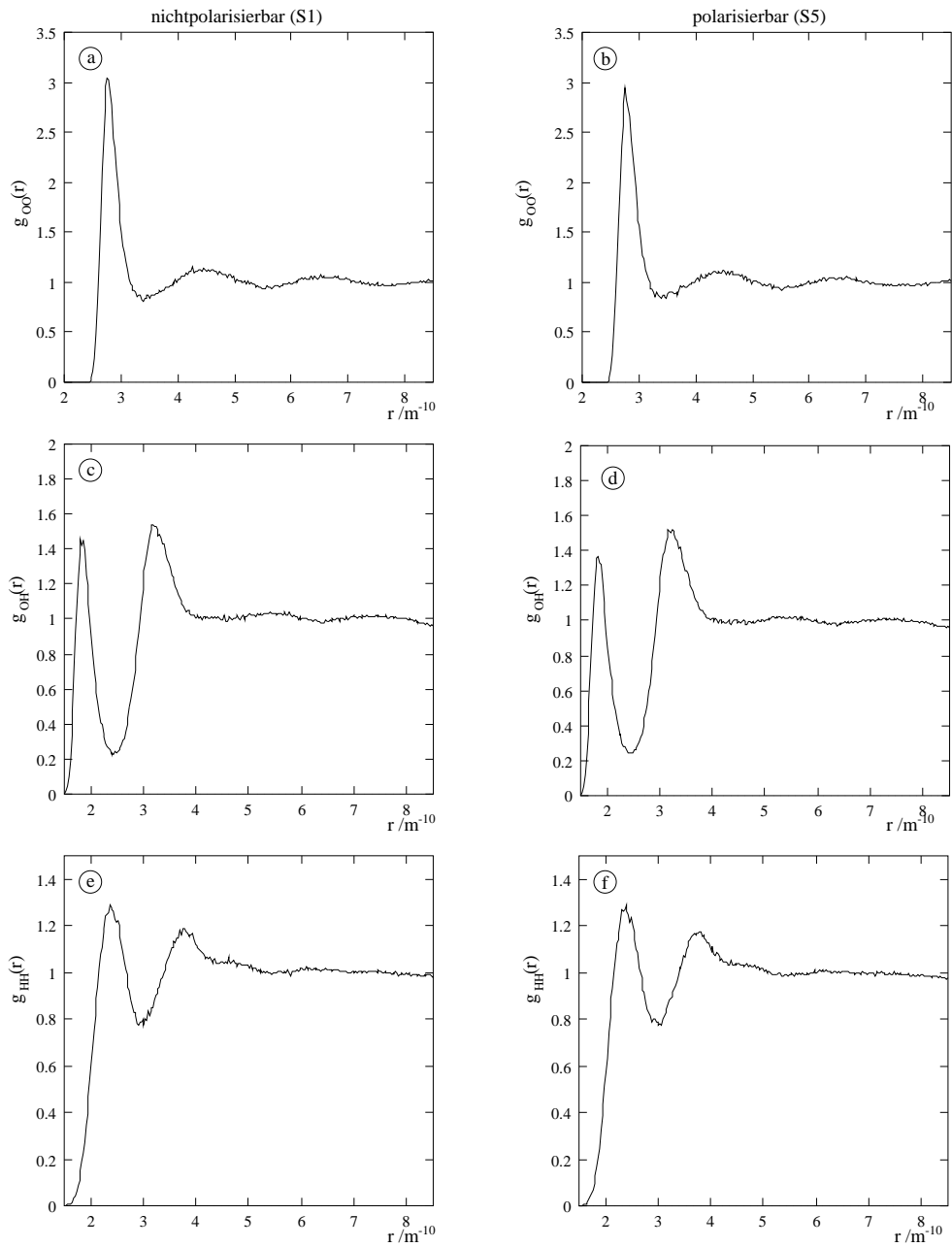


Abbildung 18:  $g_{OO}$ ,  $g_{OH}$  und  $g_{HH}$  Paarkorrelationsfunktionen der Simulationen S1 (a,c,e) und S5 (b,d,f)

## Literatur

- [1] S.-B. Zhu, S. Yao, J.-B. Zhu, S. Singh, and G. W. Robinson. A flexible/polarizable simple point charge water model. *J. Phys. Chem.*, **95**(16), 6211–6217, 1991.
- [2] S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne. Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water. *J. Chem. Phys.*, **101**(7), 6141, 1994.
- [3] R.C. Weast, Hrsg. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 66th edition, 1986.
- [4] E.R. Cohen und B.N. Taylor. *Physics Today*, **BG**, 8–8d, August 1989.
- [5] P.W. Atkins. VCH, Weinheim, 1988.
- [6] W.E. Morrell und J.H. Hildebrand. *J. Chem. Phys.*, **4**, 224–27, 1936.
- [7] M. Allen and D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [8] A. K. Soper and M. G. Phillips. A new determination of the structure of water at 25c. *Chem. Phys.*, **107**, 47–60, 1986.
- [9] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, **91**(24), 6269–6271, 1987.
- [10] E. Spohr and K. Heinzinger. Computer simulations of water and aqueous electrolyte solutions at interfaces. *Electrochim. Acta*, **33**(9), 1211–1222, 1988.

- [11] K. Heinzinger and E. Spohr. Computer simulations of water-metal interfaces. *Electrochim. Acta*, **34**(12), 1848–1856, 1989.
- [12] E. Spohr. Computer simulations of the water/platinum interface. *J. Phys. Chem.*, **93**(16), 6171–6180, 1989.
- [13] E. Spohr. A computer simulation study of iodide ion solvation in the vicinity of a liquid water/metal interface. *Chem. Phys. Lett.*, **207**(2,3), 214–219, 1993.
- [14] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, **92**(2), 926–935, 1983.
- [15] A. Wallqvist and B. J. Berne. Effective potentials for liquid water using polarizable and nonpolarizable models. *J. Phys. Chem.*, **97**(51), 13841–13851, 1993.
- [16] K. Watanabe and M. L. Klein. Effective pair potentials and the properties of water. *Chem. Phys.*, **131**, 157–167, 1989.
- [17] J. Caldwell, L. X. Dang, and P. A. Kollman. Implementation of non-additive intermolecular potentials by use of molecular dynamics: Development of a water-water potential and water-ion cluster interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(25), 9144–9147, 1990.
- [18] D. van Belle, M. Froeyen, G. Lippens, and S. J. Wodak. Molecular dynamics simulation of polarizable water by an extended lagrangian method. *Mol. Phys.*, **77**(2), 239–255, 1992.
- [19] P. Ahlström, A. Wallqvist, S. Engström, and B. Jönsson. A molecular dynamics study of polarizable water. *Mol. Phys.*, **68**(3), 563–581, 1989.

- [20] P. Cieplak, P. Kollman, and T. Lybrand. A new water potential including polarization: Application to gas-phase, liquid, and crystal properties of water. *J. Chem. Phys.*, **92**(11), 6755–6760, 1990.
- [21] L. X. Dang and D. E. Smith. Molecular dynamics simulations of aqueous ionic clusters using polarizable water. *J. Chem. Phys.*, **99**(9), 6950–6956, 1993.
- [22] D. N. Bernardo, Y. Ding, K. Krogh-Jespersen, and R. M. Levy. An anisotropic polarizable water model: Incorporation of all-atom polarizabilities into molecular mechanics force fields. *J. Phys. Chem.*, **98**(15), 4180–4187, 1994.
- [23] S.-B. Zhu, S. Singh, and G. W. Robinson. A new flexible/polarizable water model. *J. Chem. Phys.*, **95**(4), 2791–2799, 1991.
- [24] L. X. Dang. The nonadditive intermolecular potential for water revised. *J. Chem. Phys.*, **97**(4), 2659–2660, 1992.
- [25] P.-O. Astrand, P. Linse, and G. Karlstrom. Molecular dynamics study of water adopting a potential function with explicit atomic dipole moments and anisotropic polarizabilities. *Chemical Physics*, **191**, 195–202, 1995.
- [26] N. Metropolis et al. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087–1092, 1953.
- [27] B.J. Alder und T.E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208–9, 1957.
- [28] B.J. Alder und T.E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, **31**, 459–66, 1959.
- [29] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, and J. Hermans. In B. Pullman, Hrsg., *Intermolecular Forces*, S. 331. Reidel, Dordrecht, 1981.

- [30] N. Gailar W.S. Benedict and E.K. Plyer. *J. Chem. Phys.*, **24**, 1139, 1956.
- [31] P.P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Physik*, **64**, 253–87, 1921.
- [32] D. Adams and G. Dubey. *CCP5 Newsletter*, **22**, 1986.
- [33] E. Spohr.
- [34] E. Spohr.
- [35] W.F. Murphy. *J. Chem. Phys.*, **67**, 5877, 1977.
- [36] M. Sprik and M. L. Klein. *J. Chem. Phys.*, **89**, 7556, 1988.
- [37] U. Dinur. Molecular polarizabilities from electronegativity equalization models. *J. Phys. Chem.*, **97**(30), 7894–7898, 1993.
- [38] M. Sprik. Computer simulations of the dynamics of induced polarization fluctuations in water. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2283–2291, 1991.
- [39] A. Staib D. Borgis. *Chem. Phys. Lett.*, **230**, 405–413, 1994.
- [40] E. Spohr. *J. Mol. Liquids*, 1995. in press.
- [41] S.-B. Zhu and G. W. Robinson. Structure and dynamics of liquid water between plates. *J. Chem. Phys.*, **94**(2), 1403–1410, 1991.
- [42] E. Spohr. Computer modeling of interfaces between aqueous and metallic phases. *Act. Chim. Scand*, **49**, 189–202, 1995.
- [43] E. Spohr. *in*.

- [44] E. Spohr. *Computer simulations of the water/platinum interface. dynamical results.* Chem. Phys., **141**, 87–94, 1990.
- [45] G. Nagy, K. Heinzinger, and E. Spohr. *Modeling water at platinum surfaces.* Faraday Discuss., **94**, 307–315, 1992.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Witschel für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit in der Abteilung Theoretische Chemie und Herrn Dr. Spohr für die Überlassung eines interessanten und herausfordernden Themas.

Allen Mitgliedern der Abteilung Theoretische Chemie danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und offene Türen, die ich jederzeit einrennen durfte.

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine weiteren Hilfsmittel und Quellen außer den angegebenen benutzt habe.