

## Molekulare Eigenschaften und Funktion des Wassers

We study the properties of molecular many particle systems, especially of all kinds of aqueous systems, by computer simulation methods (molecular dynamics and Monte Carlo techniques). We investigate the structural and dynamical behaviour on the molecular scale and aim to predict macroscopic properties on the basis of the molecular interactions. The ever increasing power of modern computers in conjunction with the development of new simulation methods allows the study of complex questions of materials and bio sciences.

In der Arbeitsgruppe werden Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Computersimulation von komplexen molekularen Vielteilchensystemen durchgeführt. Ziel ist die Aufklärung mikroskopischer Strukturen und Prozesse und deren Einfluss auf makroskopische Materialeigenschaften. Die von uns benutzte Methode der Molekulardynamischen Simulation (MD) kann vereinfacht so beschrieben werden: Mit Hilfe schneller Computer werden 'Filme' berechnet, welche die Bewegung der Moleküle in einem mikroskopischen Ausschnitt der Vielteilchensysteme zeigen. Hieraus können dann mittels Methoden der statistischen Thermodynamik interessierende Eigenschaften des simulierten Systems berechnet werden. Ein Schwerpunkt unseres Forschungsinteresses liegt auf der Untersuchung der Ursachen der Anomalien des Wassers, dessen Verhalten unter extremen Bedingungen, sowie seiner Rolle in wässrigen Lösungen und in biologischen Systemen. Hierzu werden im Folgenden einige Beispiele gegeben. Daneben werden auch andere Materialien, wie thermotrope Flüssigkristalle oder Fluide in porösen Strukturen, simuliert.

### Polyamorphismus des Wassers

Eis kann je nach Temperatur und Druck in einer großen Zahl unterschiedlicher stabiler und metastabiler Kristallstrukturen vorliegen. In den letzten Jahren wurde neben diesem bekannten Polymorphismus sehr intensiv das Phänomen des Polyamorphismus des Wassers untersucht: Mit verschiedenen experimentellen Verfahren konnten auch unterschiedliche nichtkristalline, amorphe Eisformen mit definierten Strukturen und Übergängen zwischen diesen produziert werden. Für die aus diesen glasartigen Materialien bei Erwärmung über die jeweiligen Glastemperaturen hinaus entstehenden Flüssigkeiten unterschiedlicher Struktur werden Phasengleichgewichte postuliert, welche an einem kritischen Punkt im Bereich des tief unterkühl-

ten Wassers enden. Ein solches Verhalten konnte von uns in entsprechenden Simulationsrechnungen nachgewiesen werden. Dieses unerwartete und sehr ungewöhnliche Phasenverhalten der metastabilen Flüssigkeit kann zur Erklärung der Anomalien des Wassers in seinem thermodynamisch stabilen Zustand herangezogen werden.

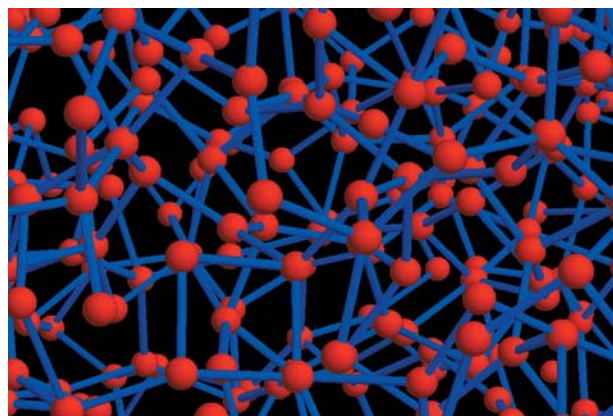


Abbildung 1: Struktur des hochdichten amorphen Eises. Es ist das Wasserstoffbrücken-Netzwerk dargestellt.

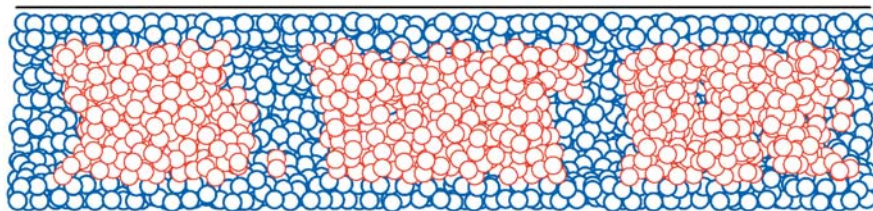


Abbildung 2: Phasengleichgewicht des adsorbierten Wassers in einer hydrophilen zylindrischen Nanopore: Die an den Wänden adsorbierten Moleküle sind in blau dargestellt, während die Moleküle im Porenzentrum rot ausgefüllt sind.

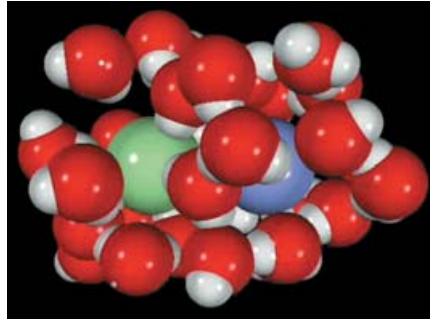
### Wasser in Nanoporen

Das bekannte Flüssigkeit-Dampf-Phasengleichgewicht des Wassers verändert sich drastisch, wenn es in Nanoporen eingeschlossen wird. Je nach Beschaffenheit der Wände wird nicht nur die Lage des kritischen Punktes verschoben, sondern es spalten sich auch weitere Zweiphasengebiete ab, welchen die Ausbildung von Schichten adsorbierten Wassers zugrundeliegt. Dieses Phasenverhalten

beeinflusst sowohl die Energetik, als auch die Kinetik des Adsorptionsprozesses und ist damit von großem Interesse etwa bei der Entwicklung effizienter adsorptiver Wärmespeichersysteme auf der Basis von Zeolith-Materialien.

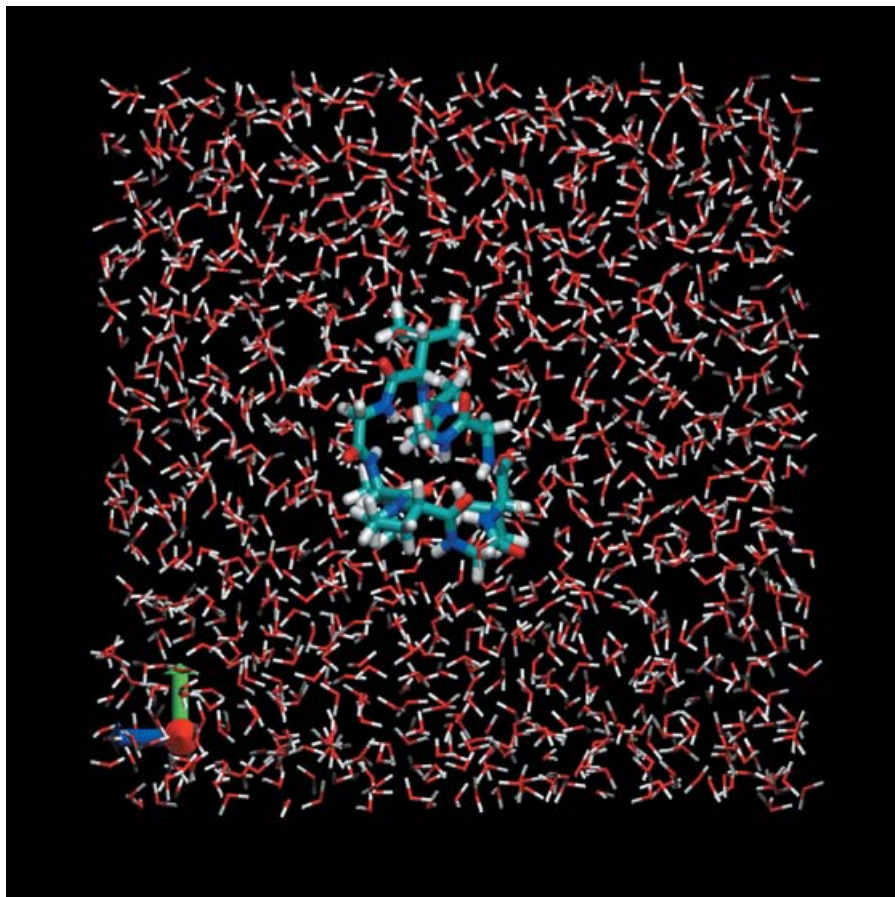
### Hydrophobe Assoziation

Eine für die Struktur von Biomolekülen wichtige Wechselwirkung ist die sogenannte hydrophobe Wechselwirkung, welche eine Assoziation unpolare Teilchen oder Molekülgruppen in wässriger Umgebung bewirkt. Weniger bekannt ist die Wechselwirkung von Ionen mit unpolaren hydrophoben Gruppen. Diese kann je nach Größe und Ladung der Ionen zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung der Struktur von Biomolekülen führen. Zur Erklärung der beobachteten Systematik führen wir Simu-

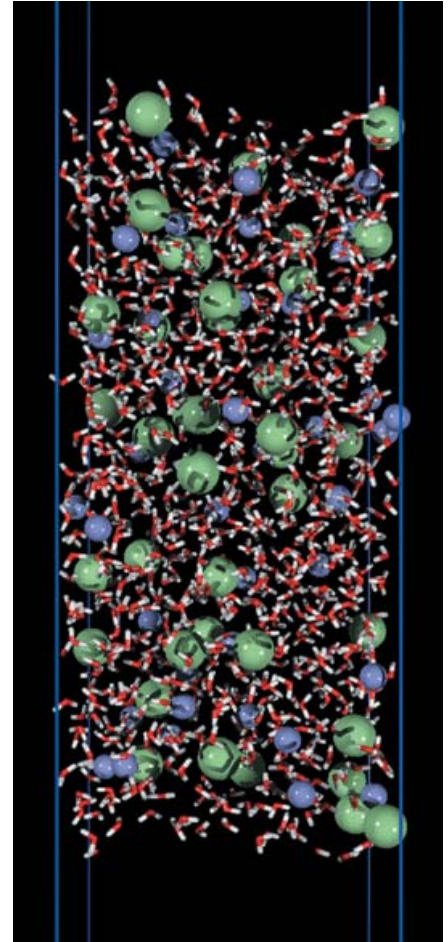


**Abbildung 3:** Kontaktkonfiguration eines hydrophoben Xenon-Teilchens (blau) und eines Iodid-Ions (grün) in wässriger Lösung. Das Xenon-Teilchen bildet Assoziate mit großen Anionen, vermeidet aber die Nähe von Kationen, wie beispielsweise  $\text{Na}^+$ .

lationsstudien für unterschiedliche, auch experimentell untersuchte Modellsysteme durch. Hierzu zählen wässrige Elektrolytlösungen mit Kosolventien wie Edelgasen oder



**Abbildung 5:** Simulation des Oligopeptids "Ac-GVGVPGVG-NMe" in wässriger Lösung. Dieses Molekül kann als ein minimales Modell für Elastin (poly-VPGVG) angesehen werden und weist ein sogenanntes inverses Temperaturverhalten auf: Mit abnehmender Temperatur zeigt das Molekül einen strukturellen Übergang von einer kompakten Turn-Konfiguration hin zu einer vorzugsweise gestreckten (entfalteten) Konfiguration.



**Abbildung 4:** Simulation der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche einer 1.6 M wässrigen NaI-Lösung. Das dargestellte System ist in x- und y-Richtung (horizontal) periodisch fortgesetzt. Die Anionen (grün) dringen deutlich weiter in die Grenzfläche ein als die Kationen (blau).

Alkoholen. Ein typisches, auch mit Neutronenstreuung untersuchtes System, ist die ternäre Mischung von Wasser, t-Butanol und NaCl. Für diese Lösungen zeigen unsere Rechnungen eine bevorzugte Anlagerung der größeren Halogenid-Anionen an die hydrophoben Gruppen sowie eine durch die Anwesenheit des Anions verstärkte hydrophobe Assoziation zwischen diesen Gruppen. Wir erklären die hydrophoben Effekte als lokale Dichteeffekte. Diese Vorstellung wird bestätigt durch die Ergebnisse unserer Simulation von freien Oberflächen wässriger Elektrolytlösungen, wo wir eine unterschiedliche Anreicherung der genannten Ionen beobachten können.

### Struktur von Peptiden in wässriger Lösung

Die Struktur von Biomolekülen kann sowohl durch Zugabe von Kosolventien als auch durch Temperatur und Druck beeinflusst werden. Dies führt zu Phänomenen wie der Temperatur- und Druckdenaturierung von Proteinen. Zur Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen werden entsprechende Simulationsrechnungen an wässrigen Lösungen von Oligopeptiden durchgeführt. Ziel ist das Verständnis dieser Phänomene auf der Grundlage der gleichen Hydratations- und Wechselwirkungseffekte, wie sie für die Erklärung des Verhaltens einfacher wässriger Lösungen oder binärer und ternärer Mischungen von Wasser und partiell löslichen organischen Lösungsmitteln herangezogen werden.

### Ausblick

Das ungebrochen weiter ansteigende Leistungsvermögen moderner Rechner in Verbindung mit der stetigen Entwicklung neuer Rechenverfahren führen zu einer ständigen Erweiterung des Anwendungsspektrums von Computersimulationsrechnungen, insbesondere im Bereich der Material- und Biowissenschaften.

### Literatur

D. Paschek, T. Engels, A. Geiger, W. von Rybinski: MD-Simulation Study of the Hydration of Nonionic Surfactants; *Colloids and Surfaces A* **156**, 489 (1999)

I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova: Phase Equilibria of Water in Cylindrical Nanopores; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1567 (2001)

I. Brovchenko, A. Geiger, A. Oleinikova: Multiple Liquid-Liquid Transitions in Supercooled Water; *J. Chem. Phys.* **118**, 9473 (2003)

### Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Geiger

Physikalische Chemie

In der Gruppe werden Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Computersimulation von Vielteilchen-Systemen betrieben. Ziele sind die Aufklärung mikroskopischer Strukturen und Prozesse, sowie das Verständnis und die Vorhersage makroskopischer Materialeigenschaften auf der Basis der molekularen Wechselwirkungen. Hierzu werden auch Methoden- und Programmentwicklungen durchgeführt.

Themengebiete:

Anomalien, Struktur und Dynamik des unterkühlten Wassers. Wasserstoffbrücken-Netzwerkstrukturen. Hydratation von Ionen, organischen und biologischen Molekülen. Hydrophobe Effekte. Einfluss von Druck, Temperatur und Kosolventien auf das Aggregationsverhalten organischer Moleküle und auf die Struktur von Biomolekülen. Phasenverhalten partiell mischbarer Flüssigkeiten. Phasenverhalten von Flüssigkeiten in Nanoporen. Lyotrope und thermotrope Flüssigkristalle.

### Kontakt

Prof. Dr. A. Geiger  
Physikalische Chemie  
Universität Dortmund  
Otto-Hahn-Straße 6  
44227 Dortmund  
Telefon/Fax: 0231-755-3937  
E-Mail: [alfons.geiger@udo.edu](mailto:alfons.geiger@udo.edu)  
<http://ganter.chemie.uni-dortmund.de>



Value through Innovation

- System supplier from discovery to market
  - Superior quality standards
  - Key technologies
- for
- Fine Chemicals**
- Organic Synthesis
  - Phytochemicals

Boehringer Ingelheim GmbH  
 55216 Ingelheim am Rhein, Germany  
 www.boehringer-ingelheim.com/finechem  
 finechem@ing.boehringer-ingelheim.com





# Kompetenz



**VEREINIGTE FÜLLKÖRPER-FABRIKEN  
GmbH & Co. KG**

**VFF, Europas größter Hersteller von Füllkörpern und Inert-Kugeln. Kompetent ...Flexibel... Leistungsstark!**

**UNSER PROGRAMM**

- DURANIT®-Inert-Kugeln
- NOVALOX®-Sattelkörper
- VSP-Hochleistungs-füllkörper
- alle wichtigen Füllkörper und Sonderformen in allen Größen
- Support-Materialien in allen Größen
- Einbauten und Tropfenabscheider
- breite Werkstoffpalette (PE, PP, PVDF, C-Stahl, 1.4301, 1.4571, Sonderlegierungen, ACIDUR®-Spezial-Steinzeug, Sondermassen, u. a.)
- Software für Stoffaustausch



**UNSERE LEISTUNG**

- Breites Sortiment
- Qualität
- Liefertreue
- Kapazität
- Flexibilität
- Beratung und Berechnungen




**Nutzen Sie unser Know-how!**

[www.vff.com](http://www.vff.com)



**VEREINIGTE FÜLLKÖRPER-FABRIKEN GmbH & Co. KG**  
 Postfach 552, D-56225 Ransbach-Baumbach  
 Tel.++ 49 (0) 2623 / 895-0, Fax ++ 49 (0) 2623 / 895-39  
 e-mail: info@vff.com



# Molekulare Cluster und Flüssigkeiten

Our main goal is to study the structure and dynamics of atomic and molecular clusters in the gas and the liquid phase. We study these systems with a new meta-method that combines an array of theoretical methods and spectroscopic measurements in a correlated manner potentially much more powerful than any single technique in isolation. This meta-method includes quantum mechanical calculations of atomic and molecular clusters, a quantum cluster equilibrium model (QCE) for describing the equilibrium structures as well as experimental methods such as FTIR, Raman, and NMR spectroscopy for studying the structure and dynamics of atomic and h-bonded liquids.

Im Mittelpunkt unserer Forschung stehen theoretische und experimentelle Untersuchungen von H-brückengebundenen molekularen Clustern und Flüssigkeiten. Eine Kombination von quantenmechanisch berechneten molekularen Clustern und einem quantenstatistischen Clustergleichgewichts-Modell (QCE) erlaubt die Bestimmung von Thermodynamik, Struktur und Dynamik der Flüssigkeiten. Die theoretisch ermittelten spektroskopischen Eigenschaften wie chemische Verschiebungen der NMR, elektrische Feldgradienten und Schwingungsfrequenzen werden mit Ergebnissen aus NMR-, FTIR- und Raman-spektroskopischen Messungen verglichen. Diese von uns *Meta-Methode* genannte Kombination von theoretischen und experimentellen Techniken erlaubt gleichzeitig eine Überprüfung der Qualität des thermodynamischen Modells, eine tiefergehende Interpretation der experimentellen Daten und eine Vorhersagbarkeit von Eigenschaften, die experimentell nur sehr schwer oder gar nicht zugänglich sind.

## Kleine Wassercluster

Wassercluster wurden bisher mit Hilfe sehr aufwendiger Messtechniken und bei sehr niedrigen Temperaturen (3 – 20 K) nachgewiesen. Wir hingegen haben zur Beobachtung des Bildungsprozesses von Wasserclustern einfache FTIR-Spektroskopie eingesetzt. Die geringe Löslichkeit von Wasser in Tetrachlormethan erlaubt bei Raumtemperatur den Nachweis des Wassermonomers. Symmetrische und asymmetrische Streck-schwingungen ( $\nu_1 = 3616 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3 = 3707 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie ein Librationsbeitrag ( $3808 \text{ cm}^{-1}$ , gehinderte Rotation durch Stoß mit den Lösungsmittelmolekülen) sind deutlich im Spektrum zu erkennen (Abb. 1). Zu tieferen Temperaturen hin bilden sich vermehrt Assoziate. Die strukturierte Bande der H-brückengebundenen Spezies haben wir in Voigt-Funktionen zerlegt, die mit Hilfe quantenmechanischer Frequenzberechnungen bestimmten Wasserclustern zugeordnet werden konnten: einem Dimer

( $3553 \text{ cm}^{-1}$ ), einem cyclischen Trimer ( $3409 \text{ cm}^{-1}$ ), einem cyclischen Tetramer ( $3229 \text{ cm}^{-1}$ ) und einem Käfighexamer ( $3046 \text{ cm}^{-1}$ ) (Abb. 2).

## Wasserkäfige

Neben eisähnlichen Strukturen mit bis zu 26 Wassermolekülen haben wir die fullerenähnlichen Topologien  $W_{20}$ ,  $W_{24}$  und  $W_{28}$  berechnet. Während die pentagonalen und hexagonalen Facetten bekannte Strukturelemente von Eiskonfigurationen darstellen, können die intakten Polyeder des Bucky-Wassers als kristallographische Elemente von Clathrathydraten angesehen werden. Dazu gehören die in Abb. 3 gezeigten Käfigelemente Dodekaeder, Tetrakaidekaeder und Hekkaidekaeder. Das QCE Modell für flüssiges Wasser haben wir um diese fullerenähnlichen Cluster erweitert. Der Tetrakaidekaeder  $W_{24}$  wurde zum dominanten Cluster einer neuen Tieftemperaturphase. Diese Phase ist mit der Flüssigkeit und

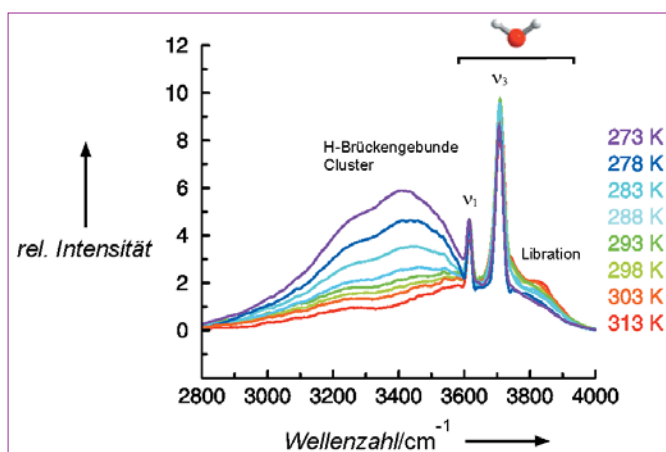


Abbildung 1: FTIR-Spektren von Wasser gelöst in Tetrachlormethan in Abhängigkeit von der Temperatur

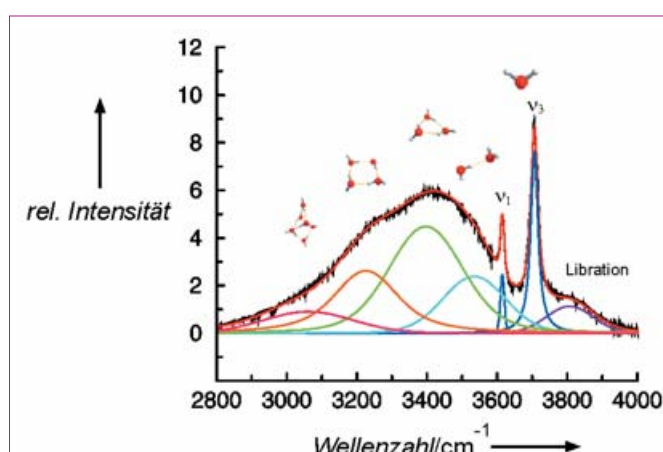


Abbildung 2: Das in Voigt-Funktion zerlegte FTIR-Spektrum von Wasser in Tetrachlormethan bei 273 K und die Zuordnung der Schwingungsbanden.



Abbildung 3: Die von Clathrathydraten bekannten Wasserkäfige: Dodekaeder, Tetrakaidekaeder und Hexakaidekaeder.

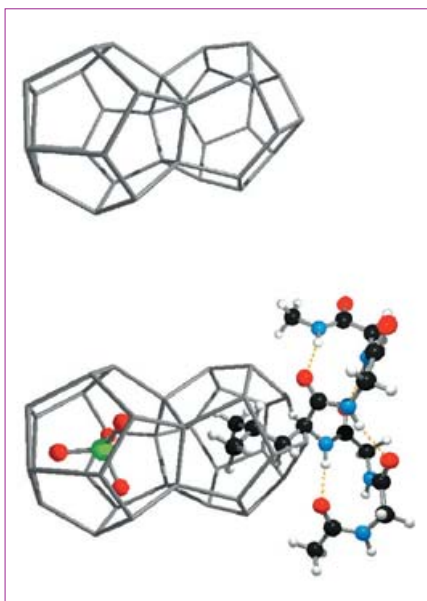


Abbildung 4: Einfacher Doppelkäfig, aufgebaut aus zwei Dodekaedern (oben). Doppelkäfig mit Perchlorat- und Leucin-Seitenkette (unten).

dem Gas durch einen Phasenübergang erster Ordnung verknüpft und führt zu einem wahren Tripelpunkt. Die strukturelle Zusammensetzung und die makroskopischen Eigenschaften haben wir als 'Bucky-Eis'-Phase charakterisiert. Obwohl sich das 'Bucky-Eis' signifikant von Eis  $E_H$  unterscheidet, zeigt es qualitativ die thermodynamischen Eigenschaften eines wahren Eisgitters. Dies legt eine bedeutende Rolle dieser voluminösen Cluster in dem Bereich des flüssig-fest-Phasenübergangs nahe.

### Hofmeister-Reihe

Um herauszufinden, ob die Stabilität der Cluster mit ihrer Größe weiter wächst, haben wir Berechnungen von Doppelkäfigen durchgeführt. Und tatsächlich sind die aus zwei Dodekaedern verschmolzenen  $W_{35}$ -Cluster stabiler als die isolierten Käfige (Abb. 4). Solche Doppelkäfige werden als Modelle für sogenannte Encounter-Strukturen eingesetzt. Systematisch werden die jeweiligen Käfige mit Ionen, Edelgasen, Kohlenwasserstoffen und Aminosäureresten auf-

gefüllt. Damit sollen mögliche Faktoren für die sogenannte Hofmeister-Reihe studiert werden, die den Einfluss verschiedener Salze auf die Löslichkeit von Proteinen klassifiziert. Erste Ergebnisse sind sehr vielversprechend. Besetzen wir einen Käfig jeweils mit einem Kation bzw. Anion und den zweiten mit einem Edelgasatom, so führt eine Energieminimierung für die Anionen zu verkürzten und für die Kationen zu verlängerten Abständen zu den Edelgasatomen. Offensichtlich liegt die für die Hofmeister-Reihe vermutete attraktive Wechselwirkung zwischen Anionen und hydrophoben Teilchen vor. Je größer die Edelgasatome und/oder die Anionen und damit ihre Polarisierbarkeiten, desto kürzer wird der Abstand. Dieser Trend zeigt sich auch für die spektroskopischen Eigenschaften der Ionen und Edelgasatome.

### Wechselwirkungen zwischen Peptiden und Wasser

Löst man geringe Mengen Wasser und N-Methylacetamid (NMA, Peptidmodell) in Tetrachlormethan, so sieht man im FTIR-Spektrum ausschließlich die Schwingungsbanden der monomeren Spezies. Erhöhen wir nun die NMA Konzentration, so können wir die Bildung von Dimeren und größeren Assoziaten beobachten (Abb. 5). Dabei werden drei verschiedene Dimere gebildet: Ein reines NMA Dimer und zwei gemischte NMA/Wasser Dimere (Abb. 6). In den gemischten Dimeren fungiert das Wassermolekül einmal als Protonenakzeptor ( $NH...OH_2$ ) und einmal als Protonendonator ( $CO...HOH$ ). Beobachtet man nun die Dimerbildung als Funktion der Konzentration und der Temperatur, so können Aussagen über die enthalpischen und entropischen Eigenschaften der Strukturen getroffen werden. Letztlich geht es darum, den Wettbewerb zwischen den Wechselwirkungen Peptid/Pep-

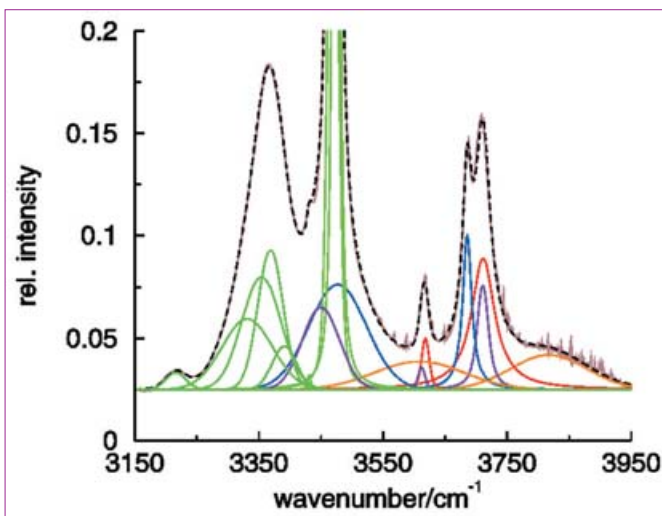


Abbildung 5: FTIR-Spektrum von NMA und Wasser gelöst in Tetrachlormethan.

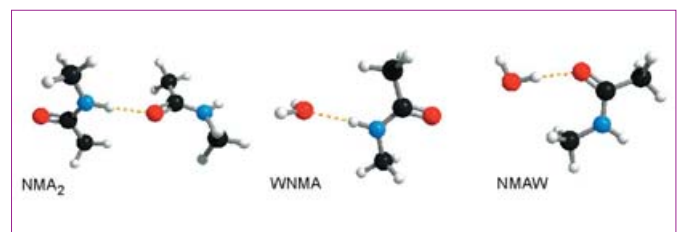


Abbildung 6: Berechnete NMA und NMA/Wasser Dimere: NMA<sub>2</sub>, WNMA und NMAW

tid und Peptid/Wasser zu verstehen, die so wichtig für das Verständnis der Proteinfaltung sind.

### Ausblick

Die Kombination aus Theorie und Experiment zur Untersuchung von molekularen Clustern und Flüssigkeiten verspricht für die Zukunft faszinierende Ergebnisse. Das Studium der molekularen Wechselwirkungen in mikroskopischen Strukturen und Prozessen soll makroskopische Materialeigenschaften und das Verhalten biologischer Systeme besser verstehen helfen.

### Literatur

R. Ludwig, F. Weinhold, Quantum Cluster Equilibrium Theory of Liquids: Freezing of QCE/3-21G Water to Tetrakaidecahedral 'Bucky-Ice', J. Chem. Phys., 1999, **110**, 508-515.

R. Ludwig, Water: From Clusters to the Bulk, Angew. Chem., 2001, **113**, 1856-1876.

R. Ludwig, F. Weinhold, Quantum Cluster Equilibrium Theory of Liquids: Isotopically substituted QCE/3-21G Model Water. Z. Phys. Chem., 2002, **216**, 659-674.

R. Ludwig, New Insight into the Transport Mechanism of Hydrated Hydroxide Ions in Water, Angew. Chem., 2003, **42**, 258-260.

R. Ludwig, How does water bind to the metal surfaces: hydrogen atoms up or hydrogen atoms down?, Angew. Chem., 2003, **42**, 3458-3460.

T. Köddermann, F. Schulte, M. Huelsekopf, R. Ludwig, Formation of Water Clusters in a Hydrophobic Solvent, Angew. Chem., 2003, **42**, 4904-4908.

### Arbeitsgruppe Privatdozent Dr. R. Ludwig

Physikalische Chemie

In der Gruppe werden quantenmechanische Berechnungen, thermodynamische Gleichgewichtsmodelle, und spektroskopische Methoden zur Untersuchung molekularer Cluster und Flüssigkeiten eingesetzt. Ziel unserer Arbeit ist es, molekulare Wechselwirkungen im Detail zu erforschen und damit Eigenschaften makroskopischer System besser verstehen und vorhersagen zu können.

Themengebiete:

Struktur, Thermodynamik und Dynamik von Clustern und Flüssigkeiten, Wasserstoffbrücken, Hydratation von Ionen, Hydrophober Effekt, Struktur von Biomolekülen.

### Kontakt

Dr. Ralf Ludwig  
Universität Dortmund  
Physikalische Chemie 2a  
Otto-Hahn-Straße 6  
44227 Dortmund  
Telefon: (49) 231 755 3908  
Fax: (49) 231 755 3937  
E-Mail: ludwig@heineken.chemie.uni-dortmund.de  
<http://ganter.chemie.uni-dortmund.de/~ludwig>

# Ihre Werbung

braucht so nicht zu enden!

Ihr Partner für qualifizierte Werbung  
in Hochschulpublikationen

Besuchen Sie unsere Homepage  
[www.vmk-verlag.de](http://www.vmk-verlag.de)

**VMK**  
Verlag für Marketing  
und Kommunikation | GmbH & Co KG

- Faberstraße 17
- D-67590 Monsheim
- Tel.: 06243/909-0
- Fax: 06243/909-400
- ISDN:06243/909-499
- [www.vmk-verlag.de](http://www.vmk-verlag.de)
- [info@vmk-verlag.de](mailto:info@vmk-verlag.de)