

Untersuchung der dielektrischen Relaxation von Wasser durch Molekulardynamiksimulation

Diplomarbeit

vorgelegt von
Jr-Hung Lin
aus
Chia-Yi, Taiwan

angefertigt
am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen
2002

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Das Prinzip der Molekulardynamiksimulation | 8 |
| 3 | Theorien zur Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ | 11 |
| 3.1 | Debye'sche Gleichung | 11 |
| 3.2 | Bestimmung der komplexen Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ aus makroskopischen Observablen | 17 |
| 3.2.1 | Stufenantwortfunktionen | 17 |
| 3.2.2 | Das Verhältnis zwischen komplexer Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ und Antwortfunktionen | 19 |
| 3.2.3 | Die Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ des Gesamtdipolmoments $\mathbf{M}(t)$ | 21 |
| 4 | Berechnungsmethoden der Auswertung | 25 |
| 4.1 | Berechnung des Gesamtdipolmoments $\mathbf{M}(t)$ | 25 |
| 4.2 | Berechnung der Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ und Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ | 26 |
| 4.3 | Abtasttheorem | 28 |
| 4.4 | Diskrete Fouriertransformation | 30 |
| 4.5 | Radiale Verteilungsfunktion | 31 |
| 4.6 | Bestimmung der Wasserstoffbrücken | 32 |
| 5 | Molekulardynamiksimulation des Wassersystems | 33 |
| 5.1 | SPC-Wassermodell | 33 |
| 5.2 | Periodische Randbedingungen | 33 |
| 5.3 | Trajektorien | 36 |
| 6 | Ergebnisse | 39 |
| 6.1 | Die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ im Vergleich mit experimentellen Daten | 39 |
| 6.2 | Die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ im Vergleich zur Debye'schen Gleichung | 44 |

| | |
|--|-----------|
| <i>INHALTSVERZEICHNIS</i> | 2 |
| 7 Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen | 47 |
| 7.1 Die intermolekulare Dynamik der Wassermoleküle | 47 |
| 7.2 Effekt der Rotationen der Wassermoleküle | 51 |
| 7.3 Fit für die dielektrische Absorption | 58 |
| 8 Zusammenfassung | 61 |

Kapitel 1

Einleitung

Wasser zeigt eine ungewöhnliche hohe stationäre Dielektrizitätskonstante und eine komplex strukturierte frequenzabhängige Dielektrizitätszahl. Diese ist über hundert Jahren Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, und auch heute noch sind einige Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene unzureichend verstanden.

Eine Theorie zur quantitativen Berechnung der frequenzabhängigen Dielektrizitätszahl wurde erstmals 1912 von Debye aufgestellt [2]. Hier werden die Moleküle des Dielektrikums als kugelförmige Partikel mit permanenten Dipolmoment betrachtet. Ihre intermolekulare Wechselwirkung, die zu einer endlichen Relaxationszeit führt, wird durch ein viskoses Medium modelliert. Bei Anlegen eines zeitabhängigen elektrischen Feldes richten die Moleküle so aus, dass ein Gegenfeld erzeugt wird, welches das äußere Feld schwächt. Die resultierende Polarisierung des Systems ergibt eine dielektrische Verschiebung, die proportional zum angelegten Feld ist. Der Proportionalitätskoeffizient heißt *Dielektrizitätszahl*. Sie ist frequenzabhängig und eine komplexe Zahl. Der Realteil beschreibt *die dielektrische Dispersion*, der Imaginärteil *die dielektrische Absorption*.

Weil die Debye'sche Theorie für viele Stoffe mit experimentellen Ergebnissen, besonders bei Gasen bzw. verdünnten Lösungen, übereinstimmt, wird das entsprechende elektrische Dipolmoment polarer Moleküle in Bezug auf Bindungslänge, Bindungswinkel und Elektronegativität interpretiert. Dadurch kann die beobachtete dielektrische Relaxation verstanden und ein besseres Kenntnis über die intermolekularen Kräfte erlangt werden. Die Messdaten der frequenzabhängigen Dielektrizitätszahl sind seit den dreißiger Jahren des letzten Jahrhunderts sehr wichtig für die Untersuchung von Molekülstrukturen.

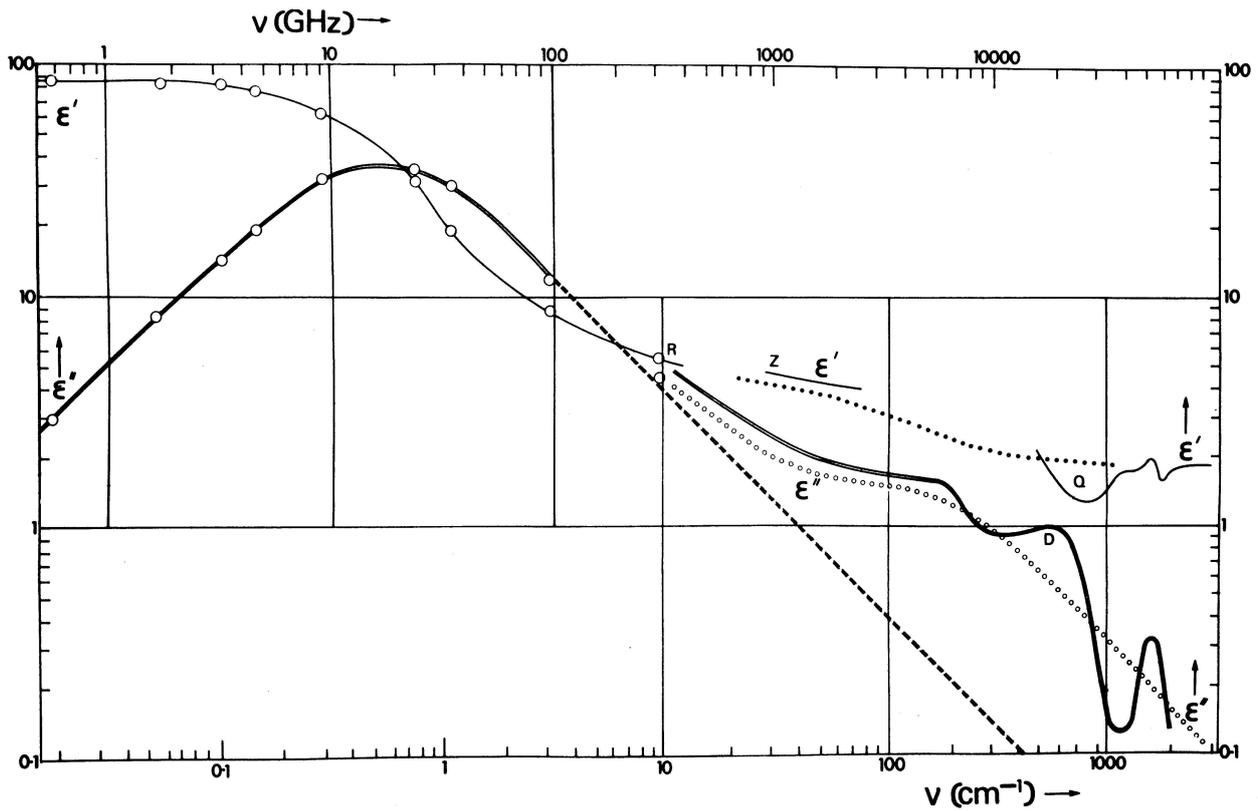


Abbildung 1.1: Die frequenzabhängige dielektrische Dispersion ϵ' (einzelle Linie und große Kreise) und Absorption ϵ'' (doppelte Linie und große Kreise) von Wasser bei 25 °C [1]. Die gestrichelte Linie beschreibt die erwartete dielektrische Absorption aufgrund eines einzelnen Relaxationsprozesses. Die punktierten Linien zeigen den theoretischen Verlauf von ϵ' (abgeschlossene Kreise) und ϵ'' (offene Kreise) bei Einführung eines zusätzlichen Relaxationsprozesses.

Obwohl die Debye'sche Gleichung die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl vieler Moleküle gut beschreiben kann, ist sie unangemessen bei vielen Arten von flüssigen Stoffen, wie beispielsweise Wasser. 1972 wurde ein Spektrum der Dielektrizitätszahl von Hasted veröffentlicht, das sich über einen breiten Frequenzbereich erstreckt [3] (Abb.1.1). Das Spektrum fasst Daten zusammen, die über Mikrowellen-, Submillimeterwellen- und Ultrainfrarotexperimente gewonnen wurden. Die theoretische dielektrische Absorption nach der Debye'schen Gleichung stimmt unterhalb 100 GHz mit der experimentellen Kurve überein. Für Frequenzen größer als 100 GHz weicht die experimentelle von der theoretischen Kurve ab. Die experimentelle Kurve fällt hier langsamer ab als die theoretische. Außerdem hat die experimentelle Kurve im höheren Frequenzbereich drei zusätzliche Absorptionsspitzen, die bei der theoretischen Kurve nicht auftreten. Je höher also die Frequenz ist, desto stärker wird die Abweichung der experimentellen Daten von der Debye'schen Theorie. Die dielektrischen Absorptionsmaxima, die bei 20 GHz bzw. 6000 GHz lokalisiert sind, wurden zu einem Relaxationsprozess zugeordnet. Die anderen beiden Absorptionsspitzen im Frequenzbereich zwischen 20000 und 80000 GHz wurden als Resonanzprozesse bezeichnet.

Kaatze [4] gelang es, das Spektrum über einen sehr breiten Frequenzbereich mit nur einer einzigen Messmethode zu messen, indem er die Mikrowellenmessmethode auf den Submillimeterwellenbereich ausdehnte. Seine jüngsten Messungen erstrecken sich über den gesamten Submillimeterbereich, bis zu Frequenzen knapp unter 2000 GHz (Abb.1.2). Die Abweichung der experimentellen Daten von der Debye'schen Theorie ist wieder bestätigt. Es wird vermutet, dass die Existenz einer zweiten Relaxationszeit die Abweichung zwischen 100 GHz und 6000 GHz verursacht. Der erste Versuch wurde von Collie *et al.* im Jahr 1948 gemacht [5]. Gemäß der Debye'schen Gleichung benutzte er eine zusätzliche Relaxationszeit ohne physikalischen Grund, um die experimentelle Kurve zu fitten. 1972 modifizierten Mason *et al.* die Debye'sche Gleichung mit eine Verteilung vieler Relaxationszeiten für die erste Relaxation [3, 1](Abb.1.1, punktierte Linien). Die Anpassung war besser, aber es gab leider immer noch keine physikalische Begründung.

In dieser Arbeit wird eine Molekulardynamiksimulation mit einem System reinen Wassers durchgeführt, um die Abweichung der experimentellen Daten von der Debye'schen Theorie zu erklären. Die Trajektorie aller Wassermoleküle werden in entsprechenden Zeitabständen abgespeichert. Die dielektrische Dispersion bzw. dielektrische Absorp-

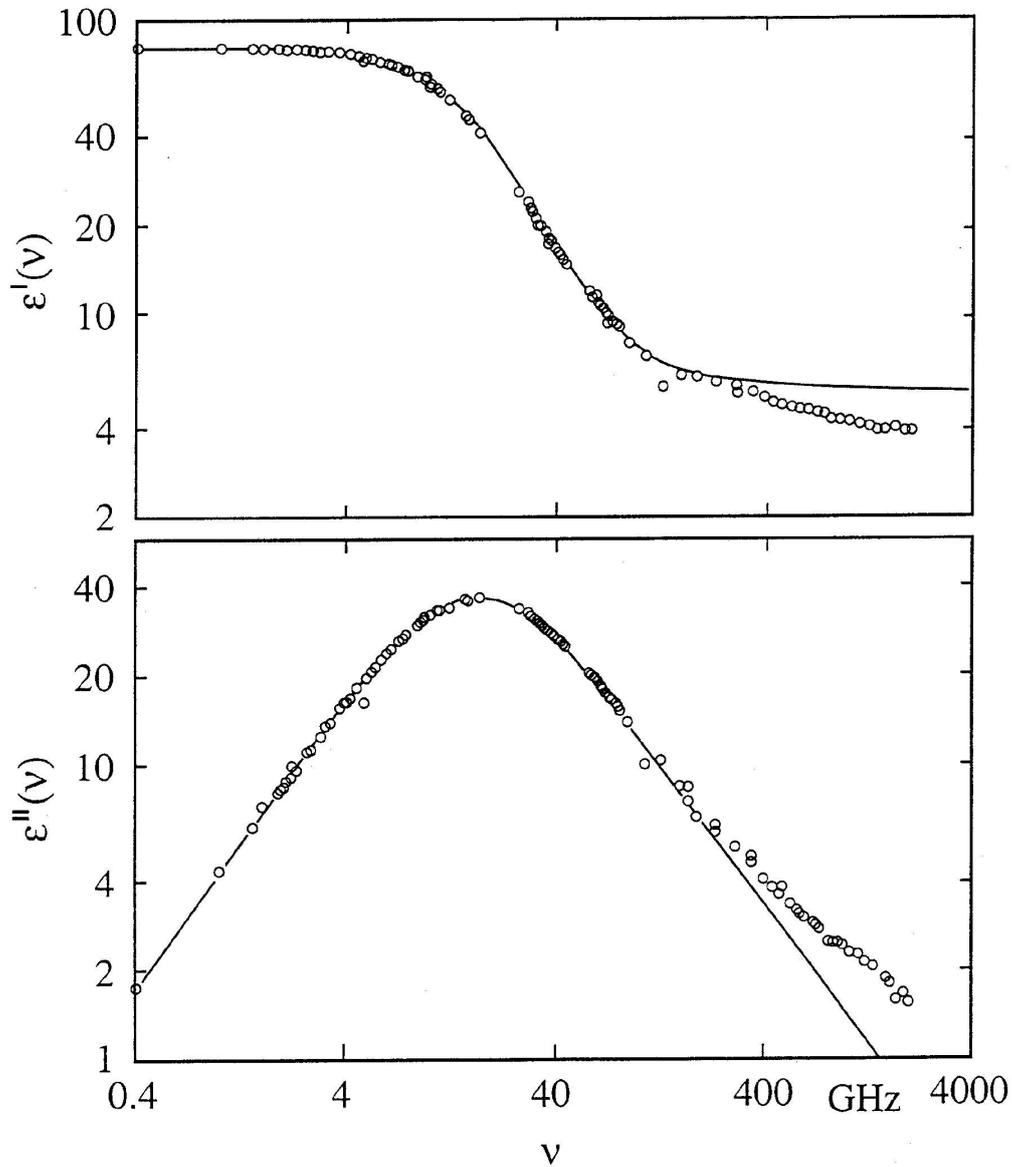


Abbildung 1.2: Die Messung der frequenzabhängigen Dielektrizitätszahl des Wassers von Kaatze [4] bei 20 °C. Oben: dielektrische Dispersion ϵ' . Unten: dielektrische Absorption ϵ'' . Die Linien beschreiben das Spektrum nach der Debye'schen Theorie. Die offenen Kreise zeigen die experimentellen Daten. Die maximale Frequenz liegt knapp unter 2000 GHz.

tion werden aus den Fluktuationen der Gesamtpolarisation des Systems berechnet. Um die Genauigkeit der Simulation zu überprüfen, werden die Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen. Im Hauptteil der Arbeit wird das Spektrum der Dielektrizitätszahl nach den Beiträgen der Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen aufgeteilt. Eine genauere Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen liefert eine physikalische Erklärung für die von Collie *et al.* empirisch eingeführte zusätzliche Relaxationszeit.

Kapitel 2

Das Prinzip der Molekulardynamiksimulation

Bei der Molekulardynamiksimulation (MD-Simulation) wird die Dynamik vieler, miteinander wechselwirkender Atome mit Hilfe der Newton'schen Bewegungsgleichungen berechnet. Auf diese Weise kann man zu einem besseren Verständnis der makroskopischen Eigenschaften eines Stoffes gelangen. Doch bevor man die atomaren Wechselwirkungen hinreichend effizient berechnen kann, sind drei Näherungsschritte nötig. Im ersten Schritt werden, nach der Born-Oppenheimer-Näherung [6], die schnellen elektronischen Freiheitsgrade von denen der Kerne getrennt. Damit bewegen sich die Kerne in einem so ein durch die elektronische Dynamik bestimmten effektiven Potential, das nur von den Kernpositionen abhängt.

Das Potential wird nun im nächsten Näherungsschritt durch eine Summe analytischer Funktionen angenähert, die die einzelnen kernortsabhängigen Energiebeiträge beschreiben. Die Gesamtheit aller dieser Terme wird als *Kraftfeld* bezeichnet. Das hier verwendete *GROMACS-Kraftfeld* [7] enthält folgende Energieterme:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = & \frac{1}{2} \sum_n^{\text{Bindungen}} f_n^l (l_n - l_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_k^{\text{Bind.winkel}} f_k^\Theta (\Theta_k - \Theta_0)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_m^{\text{Tors.winkel}} f_m^\varphi [1 + \cos(n\varphi_m - \varphi_0)] \\ & + \sum_{i,j}^{\text{vdW-Paare}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.1) \end{aligned}$$

Das Kraftfeld wird durch die kartesischen Kernkoordinaten \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N$) bestimmt, wobei es sich um die Bindungslängen l_n und einen

Satz Bindungswinkel Θ_k und Torsionswinkel φ_m handelt. Die Gleichgewichtsbindungslängen l_0 , -bindungswinkel Θ_0 , -torsionswinkel φ_0 und zugehörige Kraftkonstante $f_i^l, f_k^\Theta, f_m^\varphi$ werden aus experimentellen Daten und quantenmechanischen Rechnungen an einfachen Molekülen gewonnen. Der erste Term beschreibt die Bindungstreckschwingung, der zweite Term die Bindungswinkelschwingung, der dritte Term die Bindungstorsion. Die letzten zwei Terme skizzieren die van der Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen.

Schließlich wird in einem dritten Näherungsschritt die Dynamik der Kerne klassisch beschrieben: Alle Atome im System werden als Punktmassen behandelt. Wenn sich die Moleküle eines Systems in einem gegebenen Potential V befinden, werden die entsprechenden Bewegungen der Atome durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

beschrieben. Dabei sind m_i und \mathbf{r}_i Masse und Ort des i -ten Atomkerns ($i = 1, \dots, N$), \mathbf{F}_i die auf das Atom i wirkende Kraft und N die Anzahl der Atome.

Zur numerischen Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen wird der sogenannte *leap-frog* Algorithmus [8] angewendet. Hier werden die Geschwindigkeit \mathbf{v}_i in zwei Taylor-Reihen

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \dot{\mathbf{v}}_i + \frac{\Delta t^2}{8} \ddot{\mathbf{v}}_i + O(\Delta t^3) \quad \text{und} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t) - \frac{\Delta t}{2} \dot{\mathbf{v}}_i + \frac{\Delta t^2}{8} \ddot{\mathbf{v}}_i + O(\Delta t^3) \quad (2.4)$$

entwickelt, wobei Δt die Integrationsschrittweite ist. Durch das Subtrahieren der beiden Gleichungen verschwinden alle Glieder mit geraden Potenzen von Δt . Die Lösung der Gleichung (2.2) wird mit Hilfe der Rekursionsformel

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m_i} \Delta t + O(\Delta t^3) \quad (2.5)$$

bis in zweiter Ordnung in Δt genähert. Analog folgt für die Kernorte \mathbf{r}_i

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t. \quad (2.6)$$

Solche Kernkoordinaten werden als Trajektorie der Atome gespeichert und abschließend analysiert.

Die Integrationsschrittweite Δt muss so gewählt werden, dass sie deutlich kleiner als die Periodendauer der schnellsten molekularen Bewegungen ist. In dieser Arbeit sind diese Bindungsstrettschwingungen zwischen Sauerstoffatomen und Wasserstoffatomen, deren Schwingungsdauer beträgt ungefähr 10^{-14} s. Daher wurde die Integrationsschrittweite in unsere Simulationen als 10^{-15} s gewählt.

Kapitel 3

Theorien zur Dielektrizitätszahl

$$\hat{\epsilon}(\omega)$$

In der vorliegenden Arbeit wird angenommen, dass das angelegte äußere Feld nicht zu stark ist. In diesem Fall sind die meisten Dielektrika linear und isotrop, d.h. ihre Polarisierung ist proportional zum elektrischen Feld. Die Wellengleichung des elektrischen Feldes ist in diesem Fall linear, d.h. das Feld und die Polarisierung erfüllen das *Superpositionsprinzip* [9].

3.1 Debye'sche Gleichung

Bevor die Debye'sche Theorie veröffentlicht wurde, versuchten bereits viele Forscher, darunter Lorentz, Mossotti und Clausius [10], die durch Experimente beobachtete dielektrische Dispersion zu erklären. In ihren Theorien, vor allem der Clausius-Mossotti'schen Gleichung, wird die dielektrische Dispersion als Folge der induzierten elektronischen Polarisierung erklärt. Diese Erklärung gilt jedoch nur im hohen Frequenzbereich. Als Debye den Beitrag des permanenten elektrischen Dipolmoments der Moleküle eingeführt und die Clausius-Mossotti'sche Gleichung erweiterte, gelang ihm eine quantitative Beschreibung für die dielektrische Dispersion auch im niedrigen Frequenzbereich. In der Debye'schen Theorie werden die Moleküle des Dielektrikums als kugelförmige Dipole betrachtet, die sich beim Anlegen eines äußeren Feldes in der Richtung dieses Feldes ausrichten. Die intermolekulare Wechselwirkungen, die zu einer endlichen Relaxationszeit führen, werden durch viskoses Medium modelliert.

Aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsprozesse ergeben sich

zwei Arten von Polarisation: Die *induzierte Polarisation* $\mathbf{P}_{in}(t)$ und die *Orientierungspolarisation* $\mathbf{P}_{or}(t)$. Beim ersten Fall besitzen die Moleküle keine permanenten elektrischen Dipolmomente. Die Polarisierung der einzelnen Atome oder Moleküle erfolgt erst durch Anlegen eines elektrischen Feldes. Durch das angelegte äußere Feld werden die negativen Ladungen der Elektronenhülle gegenüber dem positiven des Atomkerns verschoben, so dass ein Dipolmoment induziert wird. Im Fall der *Orientierungspolarisation* $\mathbf{P}_{or}(t)$ sind die molekularen Dipolmomente bereits ohne äußeres Feld vorhanden. Aber wegen der unkorrelierten thermischen Bewegung ist sie makroskopisch unmessbar. Nach dem Anlegen eines äußeren Feldes, bei dem sich die Dipole in der Richtung des äußeren Feldes ausrichten, tritt eine messbare Gesamtpolarisation des Dielektrikums auf. Die Gesamtpolarisation ist gegeben durch

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_{in}(t) + \mathbf{P}_{or}(t) . \quad (3.1)$$

In einem statischen elektrischen Feld \mathbf{E}_s ergibt sich eine statische dielektrische Verschiebung \mathbf{D}_s gemäß

$$\mathbf{D}_s = \mathbf{E}_s + 4\pi\mathbf{P}_s \quad (3.2)$$

$$= \varepsilon_s \mathbf{E}_s , \quad (3.3)$$

wobei \mathbf{P}_s die statische Polarisation und ε_s die *statische Dielektrizitätskonstante* bezeichnen. Analog ist die dielektrische Verschiebung für das zeitabhängige elektrische Feld definiert als

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{E}(t) + 4\pi\mathbf{P}(t) . \quad (3.4)$$

Springt ein statisches elektrisches Feld $\mathbf{E}(t)$ im Zeitpunkt t' vom Wert \mathbf{E}_1 auf dem Wert \mathbf{E}_2 (Abb.3.1), kann die Änderung durch eine *Stufenfunktion* S beschrieben werden;

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_1 + (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1)S(t - t') , \quad (3.5)$$

wobei

$$S(t) = \begin{cases} 0 & t \leq 0 , \\ 1 & t > 0 . \end{cases} \quad (3.6)$$

Das elektrische Feld der Gleichung (3.5) kann auch so betrachtet werden, dass es die Summe des statischen Felds \mathbf{E}_2 und des folgenden elektrischen Feldes ist:

$$\mathbf{E}'(t) = (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2)\{1 - S(t - t')\} . \quad (3.7)$$

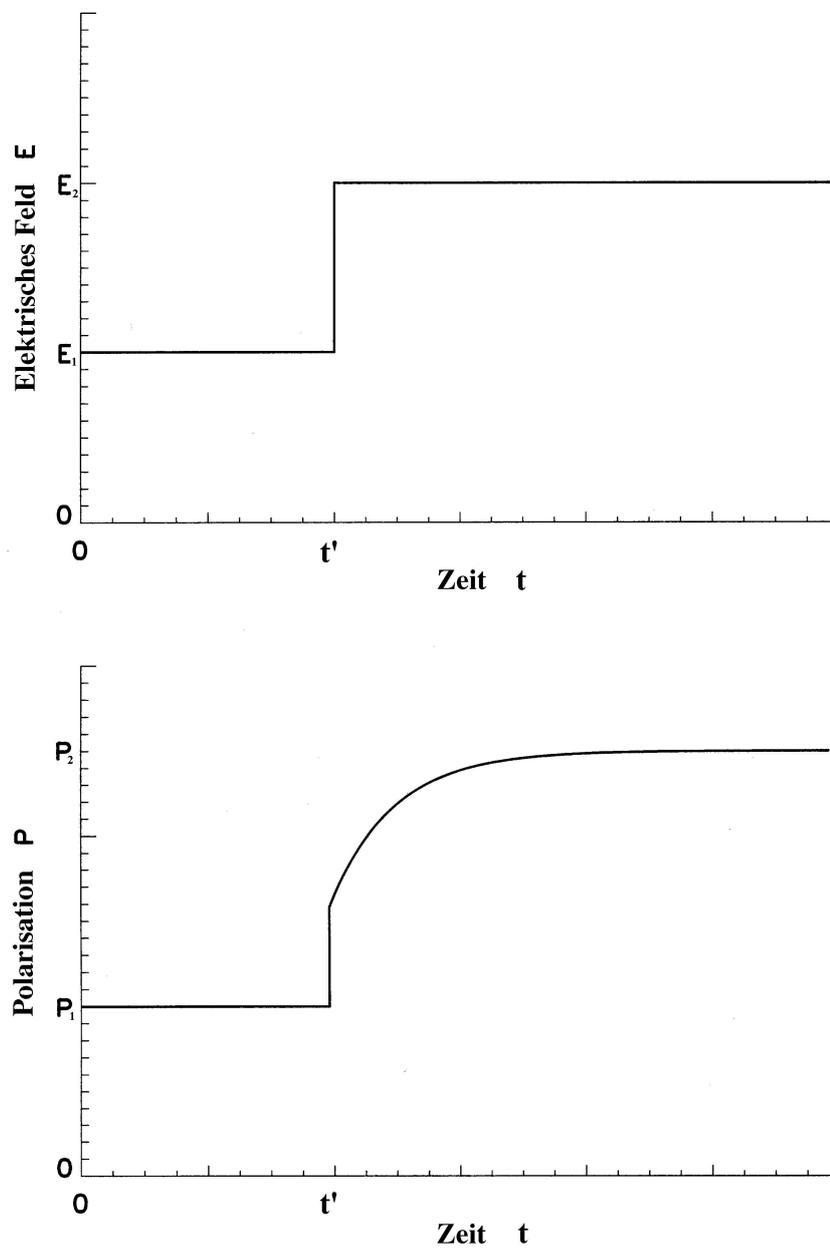


Abbildung 3.1: Oben: Ein elektrisches Feld \mathbf{E} springt zum Zeitpunkt t' von \mathbf{E}_1 auf \mathbf{E}_2 . Unten: Die entsprechende Änderung der Polarisation \mathbf{P} .

Analog ist die entsprechende Polarisierung nach dem Superpositionsprinzip in der Zeit $t \geq t'$ die Summe der Polarisierungen, die von \mathbf{E}_2 und \mathbf{E}' erzeugt werden;

$$\mathbf{P}(t) = \chi \mathbf{E}_2 + \chi(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2)F_P(t - t'), \quad t \geq t'. \quad (3.8)$$

F_P heißt *Stufenantwortfunktion der Polarisierung* und kann sowohl monoton fallend als auch schwingend sein. Sie entspricht einer Zerfallfunktion, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird. χ heißt *elektrische Polarisierbarkeit*.

Es ist vernünftig, dass das elektrische Feld $\mathbf{E}(t)$ in der Zeit $t = t'$ den Wert \mathbf{E}_1 hat. Damit ist die Polarisierung $\mathbf{P}(t)$ in der Zeit $t = t'$ gleich dem Wert $\chi \mathbf{E}_1$. Deshalb ist die Stufenantwortfunktion der Polarisierung in der Zeit $t = t'$:

$$F_P(0) = 1. \quad (3.9)$$

Nach dem Zeitpunkt t' nähert sich die Polarisierung $\mathbf{P}(t)$ einem Gleichgewichtswert, der der Polarisierung bei einem statischen elektrischen Feld \mathbf{E}_2 entspricht. Daher ist die Stufenantwortfunktion F_P für $t \rightarrow \infty$:

$$F_P(\infty) = 0. \quad (3.10)$$

Für die dielektrische Verschiebung gemäß Gleichung (3.4) im Gleichgewicht gilt

$$\mathbf{D}_{Gl} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}_{Gl} \quad (3.11)$$

$$= \varepsilon_s \mathbf{E}, \quad (3.12)$$

und somit für Gleichgewichtspolarisation

$$\mathbf{P}_{Gl} = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (3.13)$$

Für sehr hohe Frequenzen kann der permanente Dipol dem Feld nicht folgen, so dass nur der Beitrag für die Polarisierung aus der elektronischen Polarisierung bleibt. Die induzierte dielektrische Verschiebung \mathbf{D}_{in} ist gegeben durch

$$\mathbf{D}_{in} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}_{in} \quad (3.14)$$

$$= \varepsilon_\infty \mathbf{E}. \quad (3.15)$$

Man nennt die zugehörige Dielektrizitätskonstante ε_∞ *Dielektrizitätskonstante der induzierten Polarisation*. Für diese folgt

$$\mathbf{P}_{in} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E} . \quad (3.16)$$

In der Debye'schen Theorie wird angenommen, dass es nur ein Relaxationsprozess im Dielektrikum gibt. Die zeitliche Änderung der Polarisation ist proportional zur Differenz zwischen Momentan- und Gleichgewichtswert der Polarisation

$$\frac{d\mathbf{P}_{or}}{dt} = \frac{\mathbf{P}_{Gl} - \mathbf{P}}{\tau} , \quad (3.17)$$

wobei τ die *makroskopische Relaxationszeit* ist. Weil die Polarisation die Summe von Orientierungspolarisation und induzierter Polarisation ist, folgt

$$\frac{d\mathbf{P}_{or}}{dt} = \frac{\mathbf{P}_{Gl} - \mathbf{P}_{in} - \mathbf{P}_{or}}{\tau} . \quad (3.18)$$

Mit der Randbedingung, dass am Anfang des Einschaltens des äußeren Feldes die Orientierungspolarisation \mathbf{P}_{or} gleich Null ist, nähert sich sie ihrem maximalen Wert exponentiell gemäß

$$\mathbf{P}_{or}(t) = (\mathbf{P}_{Gl} - \mathbf{P}_{in})[1 - e^{-t/\tau}] . \quad (3.19)$$

Wird das elektrische Feld plötzlich ausgeschaltet, zerfällt die Orientierungspolarisation gemäß

$$\mathbf{P}_{or}(t) = (\mathbf{P}_{Gl} - \mathbf{P}_{in})e^{-t/\tau} . \quad (3.20)$$

In der Debye'schen Theorie wird das angelegte elektrische Feld als harmonisch angenommen:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} , \quad (3.21)$$

welches die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ mit der Frequenz f hat. Setzt man das Feld und die Gleichungen (3.13) und (3.16) in (3.18) ein, ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{d\mathbf{P}_{or}(t)}{dt} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{4\pi\tau} \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} - \frac{\mathbf{P}_{or}(t)}{\tau} , \quad (3.22)$$

deren Lösung

$$\mathbf{P}_{or}(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{4\pi(1 + i\omega\tau)} \mathbf{E}(t) \quad (3.23)$$

lautet. Die Gleichungen (3.1), (3.4) und (3.23) liefern für die dielektrische Verschiebung:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \mathbf{E}(t) + 4\pi\mathbf{P}(t) \\ &= \mathbf{E}(t) + 4\pi(\mathbf{P}_{in}(t) + \mathbf{P}_{or}(t)) \\ &= \mathbf{E}(t) + 4\pi \left[\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E}(t) + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{4\pi(1 + i\omega\tau)} \mathbf{E}(t) \right] \\ &= \left[\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \right] \mathbf{E}(t) \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$=: \hat{\varepsilon}(\omega) \mathbf{E}(t) . \quad (3.25)$$

Im letzten Schritt wird die komplexe und frequenzabhängige Dielektrizitätszahl analog zum Fall des statischen Feldes definiert. Sie wird individuell von der Orientierungs- und induzierten Polarisation beigetragen:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (3.26)$$

$$:= \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) . \quad (3.27)$$

Ihrer Realteil ist

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} , \quad (3.28)$$

der Imaginärteil

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} . \quad (3.29)$$

Die Gleichungen sind als *Debye'sche Gleichungen* bekannt [2]. Der Realteil $\varepsilon'(\omega)$ kann als eine verallgemeinerte dielektrische Konstante für ein sinusförmiges Feld betrachtet werden; sie heißt *dielektrische Dispersion*. Der Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ bestimmt den Verlust der Energie im Dielektrikum und wird deshalb als *dielektrische Absorption* bezeichnet (Abb.1.2). Die dielektrische Absorption $\varepsilon''(\omega)$ hat das Maximum

$$\varepsilon''_{max} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} , \quad (3.30)$$

wenn

$$\omega \tau = 1 . \quad (3.31)$$

3.2 Bestimmung der komplexen Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ aus makroskopischen Observablen

Um die Dielektrizitätszahl über einen breiten Spektralbereich experimentell zu messen, müssen für die verschiedenen Frequenzbereiche unterschiedliche Messmethoden verwendet werden. Im optischen Frequenzbereich beispielsweise wird das Spektrum der Brechzahl n und des Absorptionskoeffizienten κ gemessen. Die komplexe Dielektrizitätszahl ergibt sich daraus gemäß

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = 2n\kappa . \quad (3.32)$$

Im Mikrowellenbereich sind die Messmethoden noch komplizierter. Eine übersichtliche Beschreibung ist in [3] dargestellt. Durch Zusammensetzen der über die verschiedenen Messmethoden gewonnenen Einzelspektren ergibt sich das Gesamtspektrum der Dielektrizitätszahl.

Durch MD-Simulation ist die Bestimmung der Dielektrizitätszahl viel effizienter, weil alle Frequenzen auf einmal behandelt werden können. Eine Möglichkeit, die komplexe Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ quasiempirisch, d.h. aus der Trajektorie einer MD-Simulation, zu bestimmen, eröffnet die allgemeine Kubo'sche Theorie [11]. Sie ermöglicht es, $\hat{\varepsilon}(\omega)$ aus dem Verhalten eines Systems ohne äußeres Feld zu ermitteln. Sie ergibt sich aus der normierten Autokorrelationsfunktion

$$\Phi(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(t')\mathbf{M}(t'+t) \rangle}{\langle \mathbf{M}(t')\mathbf{M}(t') \rangle} . \quad (3.33)$$

des Gesamtdipolmoments $\mathbf{M}(t')$ des Systems zur Dielektrizitätszahl

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + (\varepsilon_s - 1) \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left\{ -\frac{d\Phi(t)}{dt} \right\} dt . \quad (3.34)$$

Die Herleitung dieses Zusammenhangs [12] wird in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben. Die genauen Berechnungsmethoden für $\mathbf{M}(t')$, $\Phi(t)$ und $\hat{\varepsilon}(\omega)$ werden im Kapitel 4 erläutert.

3.2.1 Stufenantwortfunktionen

In diesem Abschnitt wird die Beziehung zwischen der Polarisation $\mathbf{P}(t)$ bzw. der dielektrischen Verschiebung $\mathbf{D}(t)$ und ihrer Stufenantwortfunktionen gezeigt.

Ein beliebiges zeitabhängiges elektrisches Feld kann als Summe vieler Stufenfelder wie jenes in Abschnitt 3.1 gefasst werden. Die Polarisation ist dann die Summe

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \sum_i \mathbf{P}_i(t) \\ &= \chi \sum_i \mathbf{E}_i(t) \{-F_P(t - t_i + \Delta t) + F_P(t - t_i)\} . \end{aligned} \quad (3.35)$$

der Stufenantwortfunktionen F_P der Polarisation. Im Kontinuumslimit ergibt sich

$$\mathbf{P}(t) = \chi \int_{-\infty}^t \mathbf{E}(t') \left\{ -\frac{\partial F_P(t - t')}{\partial(t - t')} \right\} dt' . \quad (3.36)$$

als Integrationsform der Polarisation des gesamten Systems.

Die zeitabhängige dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}(t)$, die im Abschnitt 3.1 definiert wurde, setzt sich linear aus dem zeitabhängigen elektrischen Feld $\mathbf{E}(t)$ und der durch das Feld erzeugten Polarisation $\mathbf{P}(t)$ zusammen:

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{E}(t) + 4\pi\mathbf{P}(t) . \quad (3.37)$$

Schreibt man das elektrische Feld $\mathbf{E}'(t)$ wie in Gleichung (3.7) ergibt sich analog zu (3.8)

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_s \mathbf{E}_2(t) + \varepsilon_s (\mathbf{E}_1(t) - \mathbf{E}_2(t)) F_D(t - t') , \quad t \geq t' , \quad (3.38)$$

wobei ε_s die statische Dielektrizitätskonstante und F_D die Stufenantwortfunktion der dielektrischen Verschiebung ist. Weil die zeitabhängige dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}(t)$ linear ist, lässt sie sich analog zu Gleichung (3.36) darstellen als

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_s \int_{-\infty}^t \mathbf{E}(t') \left\{ -\frac{\partial F_D(t - t')}{\partial(t - t')} \right\} dt' . \quad (3.39)$$

Analog zu den Gleichungen (3.9) und (3.10) ergeben sich für die Stufenantwortfunktion der dielektrischen Verschiebung die Grenzwerte

$$F_D(0) = 1 \quad (3.40)$$

bzw.

$$F_D(\infty) = 0 \quad (3.41)$$

Die Beziehung zwischen der Stufenantwortfunktion $F_D(t - t')$ und $F_P(t - t')$ ergibt sich beim Einsetzen der Gleichungen (3.8) und (3.38) in (3.39):

$$F_D(t - t') = \frac{1}{\varepsilon_s} [1 - S(t - t')] + \frac{4\pi\chi}{\varepsilon_s} F_P(t - t') . \quad (3.42)$$

Hierbei ist S die Stufenfunktion gemäß Gleichung (3.6).

3.2.2 Das Verhältnis zwischen komplexer Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ und Antwortfunktionen

Wie oben bereits erwähnt, lassen sich die Polarisation $\mathbf{P}(t)$ und die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}(t)$ in ihre zugehörigen Stufenantwortfunktionen zerlegen. Wenn das angelegte elektrische Feld

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^0 \cos \omega t \quad (3.43)$$

als harmonisch schwingend angenommen wird, ergibt sich für die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}(t)$ durch Einsetzen in Gleichung (3.39)

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \varepsilon_s \mathbf{E}^0 \int_{-\infty}^t \cos \omega t' \left\{ -\frac{\partial F_D(t - t')}{\partial(t - t')} \right\} dt' \\ &= \varepsilon_s \mathbf{E}^0 \int_0^{\infty} \cos \omega(t - t') \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' \\ &= \varepsilon_s \mathbf{E}^0 \int_0^{\infty} (\cos \omega t \cos \omega t' + \sin \omega t \sin \omega t') \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' \\ &= \varepsilon_s \mathbf{E}^0 \cos \omega t \int_0^{\infty} \cos \omega t' \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' \\ &\quad + \varepsilon_s \mathbf{E}^0 \sin \omega t \int_0^{\infty} \sin \omega t' \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' . \end{aligned} \quad (3.44)$$

Weil die Gleichung (3.44) nach der Integration nur von der Kreisfrequenz ω abhängig ist, werden die beiden Terme im letzten Schritt abgekürzt als

$$\varepsilon'(\omega) := \varepsilon_s \int_0^{\infty} \cos \omega t' \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' , \quad (3.45)$$

und

$$\varepsilon''(\omega) := \varepsilon_s \int_0^{\infty} \sin \omega t' \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' . \quad (3.46)$$

Damit lässt sich Gleichung (3.44) schreiben als

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon'(\omega) \mathbf{E}^0 \cos \omega t + \varepsilon''(\omega) \mathbf{E}^0 \sin \omega t \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} &= \mathbf{D}^0 \cos \delta \cos \omega t + \mathbf{D}^0 \sin \delta \sin \omega t \\ &= \mathbf{D}^0 \cos(\omega t - \delta) , \end{aligned} \quad (3.48)$$

wobei

$$\mathbf{D}^0 := \mathbf{E}^0 \sqrt{\varepsilon'(\omega)^2 + \varepsilon''(\omega)^2} \quad (3.49)$$

und

$$\tan \delta := \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} . \quad (3.50)$$

$\varepsilon''(\omega)$ ist also ein Maß für die Amplitude von $\mathbf{D}(t)$. Die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}(t)$ schwingt nach der Gleichung (3.48) mit der gleichen Kreisfrequenz ω jedoch mit einer Phasenverschiebung δ zu dem Feld $\mathbf{E}(t)$.

Die Gleichung (3.47) kann noch kompakter durch einer komplexen Schreibweise dargestellt werden, wenn das angelegte harmonische Feld komplex definiert wird als

$$\hat{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{E}^0 e^{i\omega t} \quad (3.51)$$

$$= \mathbf{E}^0 \cos \omega t + i\mathbf{E}^0 \sin \omega t . \quad (3.52)$$

Aufgrund des Superpositionsprinzips entspricht der Realteil der komplexen dielektrischen Verschiebung $\hat{\mathbf{D}}(t)$ dem Realteil von $\hat{\mathbf{E}}(t)$ und der Imaginärteil von $\hat{\mathbf{D}}(t)$ dem Imaginärteil von $\hat{\mathbf{E}}(t)$. Somit ergibt sich die komplexe dielektrische Verschiebung:

$$\hat{\mathbf{D}}(t) = \mathbf{D}^0 e^{i(\omega t - \delta)} . \quad (3.53)$$

Analog wie bei dem statischen Feld wird die *komplexe frequenzabhängige Dielektrizitätszahl* $\hat{\varepsilon}(\omega)$ definiert als

$$\hat{\mathbf{D}}(t) = \hat{\varepsilon}(\omega) \hat{\mathbf{E}}(t) \quad (3.54)$$

$$= \left[\frac{\mathbf{D}^0}{\mathbf{E}^0} e^{-i\delta} \right] \hat{\mathbf{E}}(t) . \quad (3.55)$$

Der Realteil der Gleichung (3.54) soll gleich die Gleichung (3.47) sein. Einsetzen der Gleichung (3.52) in (3.54) liefert somit die komplexe Dielektrizitätszahl

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) , \quad (3.56)$$

wobei $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$ durch die Gleichungen (3.45) und (3.46) definiert sind. Daraus folgt

$$\begin{aligned}\hat{\varepsilon}(\omega) &= \varepsilon_s \left[\int_0^\infty \cos \omega t' \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' - i\varepsilon_s \int_0^\infty \sin \omega t' \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' \right] \\ &= \varepsilon_s \int_0^\infty e^{-i\omega t'} \left\{ -\frac{\partial F_D(t')}{\partial t'} \right\} dt' .\end{aligned}\quad (3.57)$$

Setzt man Gleichung (3.42) in (3.57) ein, lässt sich $\hat{\varepsilon}(\omega)$ auch über F_P ausdrücken:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + (\varepsilon_s - 1) \int_0^\infty e^{-i\omega t'} \left\{ -\frac{\partial F_P(t')}{\partial t'} \right\} dt' .\quad (3.58)$$

3.2.3 Die Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ des Gesamtdipolmoments $\mathbf{M}(t)$

Als makroskopisches Phänomen wurde die komplexe Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ bereits in den beiden vorherigen Abschnitten durch Stufenantwortfunktionen ausgedrückt. Es fehlt jedoch für die Stufenantwortfunktion $F_P(t')$ in Gleichung (3.58) noch eine quantitative Beschreibung, mit der die komplexe Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ berechnet werden kann. 1957 hat Kubo die allgemeine Theorie [11] aus der klassischen statistischen Mechanik für ein lineares dissipatives System entwickelt. Durch diese Studie wird eine quantitative Beschreibung der Stufenantwortfunktion gegeben, worin die makroskopische Stufenantwortfunktion $F_P(t')$ die normierte Autokorrelationsfunktion des Dipolmoments $\mathbf{M}(t)$ des ganzen Systems ist.

Im stationären Zustand ist die potentielle Energie eines Dielektrikums im äußeren Feld $\mathbf{E}(t)$

$$U(p, q; t) = -\mathbf{M}(p, q)\mathbf{E}(t) ,\quad (3.59)$$

wobei $\mathbf{M}(p, q)$ das durch das äußere Feld erzeugte Dipolmoment ist. q sind die verallgemeinerten Koordinaten, p die verallgemeinerten Impulse. In der vorliegenden Arbeit sind q die Koordinaten der Atome der Wassermoleküle im kartesischen Koordinaten, p die Impulse der Atome. Die Gesamtenergie des Systems ist durch die Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H}(p, q; t) = \mathcal{H}_0(p, q) - \mathbf{M}(p, q)\mathbf{E}(t)\quad (3.60)$$

gegeben. Hierbei ist \mathcal{H}_0 die Halmilton-Funktion des Systems in Abwesenheit eines äußeren Feldes.

Analog kann die entsprechende zeitabhängige Phasenraumdichte $f(p, q; t)$ als die Summe der Phasenraumdichte $f_0(p, q)$ ohne äußeres Feld und des durch das äußere Feld gelieferte Anteils $\Delta f(p, q; t)$ dargestellt werden;

$$f(p, q; t) = f_0(p, q) + \Delta f(p, q; t). \quad (3.61)$$

Da das Dielektrikum linear ist, ist $\Delta f(p, q; t)$ linear im äußeren Feld [12]. Wenn das System isotherm ist, ergibt sich die kanonische Phasenraumdichte $f_0(p, q)$

$$f_0(p, q) = \frac{\exp(-\mathcal{H}_0/kT)}{\int d\Gamma \exp(-\mathcal{H}_0/kT)}, \quad (3.62)$$

wobei $\int d\Gamma$ die Integration über dem Phasenraum, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur bezeichnen.

Nach der Liouville'schen Theorie [13] ist im thermodynamischen Gleichgewicht die Ableitung der Phasenraumdichte gleich Null. Somit ergibt sich die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}f(p, q; t) &= \frac{\partial}{\partial t}f(p, q; t) + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial t}f(p, q; t) + [f, \mathcal{H}] \\ &= \frac{\partial}{\partial t}f(p, q; t) - i\mathbf{L}f(p, q; t) = 0. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Hier ist \mathbf{L} der Liouville'sche Operator. Setzt man die Gleichungen (3.60) und (3.61) in (3.63) ein, ergibt sich die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta f + [\Delta f, \mathcal{H}_0] - [f_0, \mathbf{M}\mathbf{E}] - [\Delta f, \mathbf{M}\mathbf{E}] = 0, \quad (3.64)$$

deren Lösung

$$\Delta f(p, q; t) = -\frac{f_0(p, q)}{kT} \int_{-\infty}^t \exp\{i(t-t')\mathbf{L}_0\} i\mathbf{L}_0 \mathbf{M}(p, q) \mathbf{E}(t') dt' \quad (3.65)$$

ist. \mathbf{L}_0 entspricht den Liouville'schen Operator ohne äußeres Feld. Für die Phasenraumdichte ergibt sich

$$f(p, q; t) = f_0(p, q) - \frac{f_0(p, q)}{kT} \int_{-\infty}^t \exp\{i(t-t')\mathbf{L}_0\} i\mathbf{L}_0 \mathbf{M}\mathbf{E}(t') dt'. \quad (3.66)$$

Der Phasenmittelwert $\overline{\mathbf{M}}(t)$ für das Dipolmoment $\mathbf{M}(p, q)$ berechnet sich über die Phasenraumdichte $f(p, q; t)$ gemäß

$$\overline{\mathbf{M}}(t) = \int d\Gamma \mathbf{M}(p, q) f(p, q; t) . \quad (3.67)$$

Weil das System ohne äußeres Feld in einem tatsächlichen Gleichgewichtszustand bleibt, ist der entsprechende Phasenmittelwert für den Dipolmoment $\mathbf{M}(p, q)$ gleich Null:

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \int d\Gamma \mathbf{M}(p, q) f_0(p, q) = 0 . \quad (3.68)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (3.66) in (3.67) ergibt sich das mittlere elektrische Dipolmoment

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{M}}(t) &= \langle \mathbf{M} \rangle - \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{E}(t') \langle \mathbf{M} \exp\{i(t-t')\mathbf{L}_0\} i\mathbf{L}_0 \mathbf{M} \rangle \\ &= -\frac{1}{kT} \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{E}(t') \langle \mathbf{M} \exp\{i(t-t')\mathbf{L}_0\} i\mathbf{L}_0 \mathbf{M} \rangle . \end{aligned} \quad (3.69)$$

Der Operator $\exp\{-i(t-t')\mathbf{L}\}$ bedeutet eine Verschiebung der Trajektorie im Phasenraum im zeitlichen Intervall $t-t'$. [12] Man definiert $\mathbf{M}(t)$ als

$$\mathbf{M}(t) := \mathbf{M}(p, q) \exp\{i(t-t')\mathbf{L}_0\} . \quad (3.70)$$

Analog zu Gleichung (3.63) ergibt sich

$$i\mathbf{L}_0 \mathbf{M} = [\mathcal{H}, \mathbf{M}] = -\frac{d}{dt} \mathbf{M}(p, q) =: -\dot{\mathbf{M}}(t) . \quad (3.71)$$

Somit ergibt sich für das mittlere elektrische Dipolmoment

$$\overline{\mathbf{M}}(t) = \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{E}(t') \langle \mathbf{M}(t) \dot{\mathbf{M}}(t') \rangle . \quad (3.72)$$

Hier ist der Phasenmittelwert $\langle \mathbf{M}(t) \dot{\mathbf{M}}(t') \rangle$ ein Maß für die zeitliche Autokorrelation des gesamten makroskopischen Dipolmoments. [11]

Die makroskopische Polarisation eines Systems mit dem Volumen V ist definiert als

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{P}}(t) &= \frac{\overline{\mathbf{M}}(t)}{V} \\ &= \frac{1}{kTV} \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{E}(t') \langle \mathbf{M}(t) \dot{\mathbf{M}}(t') \rangle . \end{aligned} \quad (3.73)$$

Der Vergleich dieser Gleichung mit (3.36) liefert

$$\begin{aligned} F_P(\tau) &= \frac{1}{\chi kTV} \langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(t - \tau) \rangle \\ &= \frac{1}{\chi kTV} \langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(t + \tau) \rangle, \end{aligned} \quad (3.74)$$

wobei $\tau := t - t'$ ist. Im letzten Schritt wird eine zeitliche Verschiebung benutzt. Gemäß der Gleichung (3.9) soll der Wert der Stufenantwortfunktion F_P bei $\tau = 0$ gleich eins sein. Deshalb ergibt sich

$$\langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(t) \rangle = \chi kTV. \quad (3.75)$$

Die Stufenantwortfunktion F_P ist daher gleich der *normierten Autokorrelationsfunktion des Dipolmoments* $\Phi(\tau)$:

$$F_P(\tau) = \frac{\langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(t + \tau) \rangle}{\langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(t) \rangle} =: \Phi(\tau). \quad (3.76)$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in (3.58) ergibt sich die komplexe Dielektrizitätszahl über die normierte Autokorrelationsfunktion des Dipolmoments $\Phi(\tau)$ gemäß

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = 1 + (\varepsilon_s - 1) \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \left\{ -\frac{d\Phi(t)}{dt} \right\} dt. \quad (3.77)$$

Eine quantitative Beschreibung für die Stufenantwortfunktion F_P wird letztlich durch die klassische statistische Mechanik abgeleitet. Dadurch wird die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl berechnet.

Kapitel 4

Berechnungsmethoden der Auswertung

Im Kapitel 3 wurden die Gleichungen hergeleitet, über die die Dielektrizitätszahl aus einer makroskopischen Observablen, dem Gesamtdipolmoment berechnet werden kann. Um eine effiziente Berechnung zu können, müssen diese Gleichungen jedoch noch weiter umgeformt werden. In diesem Kapitel wird genauer erklärt, wie der Gesamtdipolmoment $\mathbf{M}(t)$, die normierte Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ und die Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ in dieser Arbeit berechnet wurden. Aus dem interessierten Frequenzbereich ergeben sich minimale Abtastfrequenz und Simulationsdauer, für die in den Abschnitten 4.3 bzw. 4.4 Kriterien festgelegt werden. Um den Verlauf von $\hat{\epsilon}(\omega)$ zu verstehen, wurden intermolekulare Struktur und Dynamik der Wassermoleküle über die radiale Verteilungsfunktion und die Analyse von Wasserstoffbrücken untersucht; diese werden in den Abschnitten 4.5 bzw. 4.6 definiert.

4.1 Berechnung des Gesamtdipolmoments $\mathbf{M}(t)$

Wie im Kapitel 2 bereits erwähnt, werden bei einer MD-Simulation die Koordinaten der Atome (Schnappschuss) in regelmäßigen Zeitintervallen gespeichert. Für einem Schnappschuss zum Zeitpunkt t ergibt sich der Gesamtdipolmoment $\mathbf{M}(t)$ zu

$$\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^n \{q^O \mathbf{r}_i^O(t) + q^H [\mathbf{r}_i^{H1}(t) + \mathbf{r}_i^{H2}(t)]\}, \quad (4.1)$$

wobei $\mathbf{r}_i^O(t)$ die Koordinate des Sauerstoffatoms sowie $\mathbf{r}_i^{H1}(t)$ und $\mathbf{r}_i^{H2}(t)$ die der Wasserstoffatome des i -ten Wassermoleküls, n die An-

zahl der Wassermoleküle im simulierten Wassersystem, q^O die Partialladung des Sauerstoffatoms, q^H die Partialladung der einzelnen Wasserstoffatome bezeichnen. Die Werte der beiden Partialladungen werden gemäß des gewählten Wassermodells gewählt. Das in dieser Arbeit gewählte Wassermodell wird im Abschnitt 5.1 näher vorgestellt.

Im nächsten Abschnitt wird erläutert, wie die normierte Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ und Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ effizient aus dem Gesamtdipolmoment berechnet werden können.

4.2 Berechnung der Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ und Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$

Die zeitliche Autokorrelationsfunktion einer Observablen lässt sich über deren zeitlichen Fouriertransformation berechnen. Zur Berechnung letzterer liefert die *schnelle Fouriertransformation* (*fast fourier transform*) [14] ein effizientes Verfahren. Das ist der Hauptgrund, warum die Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ der Gleichung (3.76) durch die schnelle Fouriertransformation berechnet werden soll.

Seien $\mathcal{F}\{ \}$ die Fouriertransformation einer Funktion und $\mathcal{F}^{-1}\{ \}$ ihre Rücktransformation. Die Fouriertransformierte des Produktes $f_1(t)f_2(t)$ ist nach dem *Faltungssatz* gleich die Faltung von $\hat{A}_1 := \mathcal{F}\{f_1\}$ und $\hat{A}_2 := \mathcal{F}\{f_2\}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}\{f_1(t)f_2(t)\} &= \mathcal{F}\{f_1(t)\} * \mathcal{F}\{f_2(t)\} \\ &= \hat{A}_1(\omega) * \hat{A}_2(\omega) \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{A}_1(\omega) \hat{A}_2(\Omega - \omega) d\omega . \quad (4.3)$$

Daher ergibt sich für die Faltung

$$\begin{aligned} f_1 * f_2 &= \mathcal{F}\{\mathcal{F}^{-1}\{f_1\}\} * \mathcal{F}\{\mathcal{F}^{-1}\{f_2\}\} \\ &= \mathcal{F}\{\mathcal{F}^{-1}\{f_1\}\mathcal{F}^{-1}\{f_2\}\} . \end{aligned} \quad (4.4)$$

Analog gilt für die Faltung ebenso

$$\begin{aligned} f_1 * f_2 &= \mathcal{F}^{-1}\{\mathcal{F}\{f_1\}\} * \mathcal{F}^{-1}\{\mathcal{F}\{f_2\}\} \\ &= \mathcal{F}^{-1}\{\mathcal{F}\{f_1\}\mathcal{F}\{f_2\}\} . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Sei $\langle \mathbf{g}(t)\mathbf{h}(t) \rangle$ die Korrelationsfunktion der zeitabhängigen Vektorfunktionen $\mathbf{g}(t)$ und $\mathbf{h}(t)$:

$$\langle \mathbf{g}(t)\mathbf{h}(t) \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \mathbf{g}(t)\mathbf{h}(t+\tau) dt . \quad (4.6)$$

Nach der Gleichungen (4.5), (4.6) und dem Faltungssatz gilt

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{g}(t)\mathbf{h}(t) \rangle &= \mathcal{F}^{-1} \mathcal{F} \{ \langle \mathbf{g}(t)\mathbf{h}(t) \rangle \} \\ &\sim \mathcal{F}^{-1} \mathcal{F} \{ \mathbf{g}(t) * \mathbf{h}(-t) \} \\ &= \mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} \{ \mathbf{g}(t) \} \mathcal{F} \{ \mathbf{h}(-t) \} \} \\ &= \mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} \{ \mathbf{g}(t) \} \mathcal{F}^* \{ \mathbf{h}(t) \} \} . \end{aligned} \quad (4.7)$$

Dabei werden Vorfaktoren vernachlässigt, weil sie bei der spätere Normierung verschwinden sollen. Mit Gleichung (4.7) ergibt sich für die normierte Autokorrelationsfunktion des elektrischen Dipolmoments:

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) &= \frac{\langle \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(t+\tau) \rangle}{\langle \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(t) \rangle} \\ &= \frac{\int_{T_1}^{T_2} \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(t+\tau) dt}{\int_{T_1}^{T_2} \mathbf{M}(t)\mathbf{M}(t) dt} \\ &= \frac{\mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} \{ \mathbf{M}(t) \} \mathcal{F}^* \{ \mathbf{M}(t) \} \}}{\mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} \{ \mathbf{M}(t) \} \mathcal{F}^* \{ \mathbf{M}(t) \} \}_{\tau=0}} \\ &= \frac{\mathcal{F}^{-1} \{ |\mathcal{F} \{ \mathbf{M}(t) \}|^2 \}}{\mathcal{F}^{-1} \{ |\mathcal{F} \{ \mathbf{M}(t) \}|^2 \}_{\tau=0}} . \end{aligned} \quad (4.8)$$

Gemäß dieser Umrechnung wird die normierte Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ über die schnelle Fouriertransformation berechnet.

Die Ableitung einer fluktuierenden Größe weist typischerweise nach größere Fluktuationen auf als die ursprüngliche Größe selbst. Deshalb sollte für die numerische Behandlung die Ableitung vermieden werden. Nach dem Satz der partiellen Integration wird die Gleichung (3.77) daher wie folgt umgerechnet:

$$\begin{aligned} \hat{\varepsilon}(\omega) &= 1 + (\varepsilon_s - 1) \int_0^\infty \left(-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right) e^{-i\omega t} dt \\ &= 1 + (\varepsilon_s - 1) \left[(-)\Phi(t)e^{-i\omega t} \Big|_{t=0}^{t=\infty} + i\omega \int_0^\infty (-)\Phi(t)e^{-i\omega t} dt \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 1 + (\varepsilon_s - 1) \left[1 + i\omega \int_0^\infty (-)\Phi(t)e^{-i\omega t} dt \right] \\
&= \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) .
\end{aligned} \tag{4.9}$$

Weil die Autokorrelationsfunktion $\Phi(t)$ normiert ist, werden die Werte $\Phi(0) = 1$ und $\Phi(\infty) = 0$ in der obigen Gleichung eingesetzt. Die von der Ableitung verursachten Fluktuation der dielektrischen Konstante wird durch die Gleichung (4.9) verringert.

4.3 Abtasttheorem

Bei der MD-Simulation werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen der Atome numerisch integriert und die Koordinaten der Atome jeweils nach einer bestimmten Anzahl S von Integrationsschritten abgespeichert. Interessiert man sich für die Dynamik einer bestimmten Observablen, muss S gewählt werden, dass ihr zeitlicher Verlauf hinreichend aufgelöst werden kann. Die Antwort gibt das *Abtasttheorem* (*Sampling Theorem*) [15].

Sei $h(t)$ eine kontinuierliche Funktion, die in Zeitintervallen $\Delta t'$ abgetastet werde. Nach dem Abtasttheorem muss die entsprechende Abtastfrequenz $f_s := 1/\Delta t'$ mehr als doppelt so groß sein wie die höchste in der abgetastete Funktion $h(t)$ enthaltene Frequenz f_c :

$$f_s = \frac{1}{\Delta t'} \geq 2f_c . \tag{4.10}$$

Bezeichnet Δt das größte erlaubte Zeitintervall, ist die *Nyquist'sche Grenzfrequenz* f_c definiert als

$$f_c := \frac{1}{2\Delta t} . \tag{4.11}$$

Wenn die Fouriertransformation $H(f)$ der Funktion $h(t)$ für die Abtastfrequenz $|f_s| \geq f_c$ gleich Null ist, dann wird die Funktion $h(t)$ von den Abtastpunkte h_n völlig bestimmt (Abb.4.1). D.h. selbst wenn die Funktion $h(t)$ für ein Zeitintervall kleiner als Δt abgetastet wird, kann kein besseres Ergebnis aus ihrer Fouriertransformation geliefert werden. Das Zeitintervall Δt bleibt also der optimale.

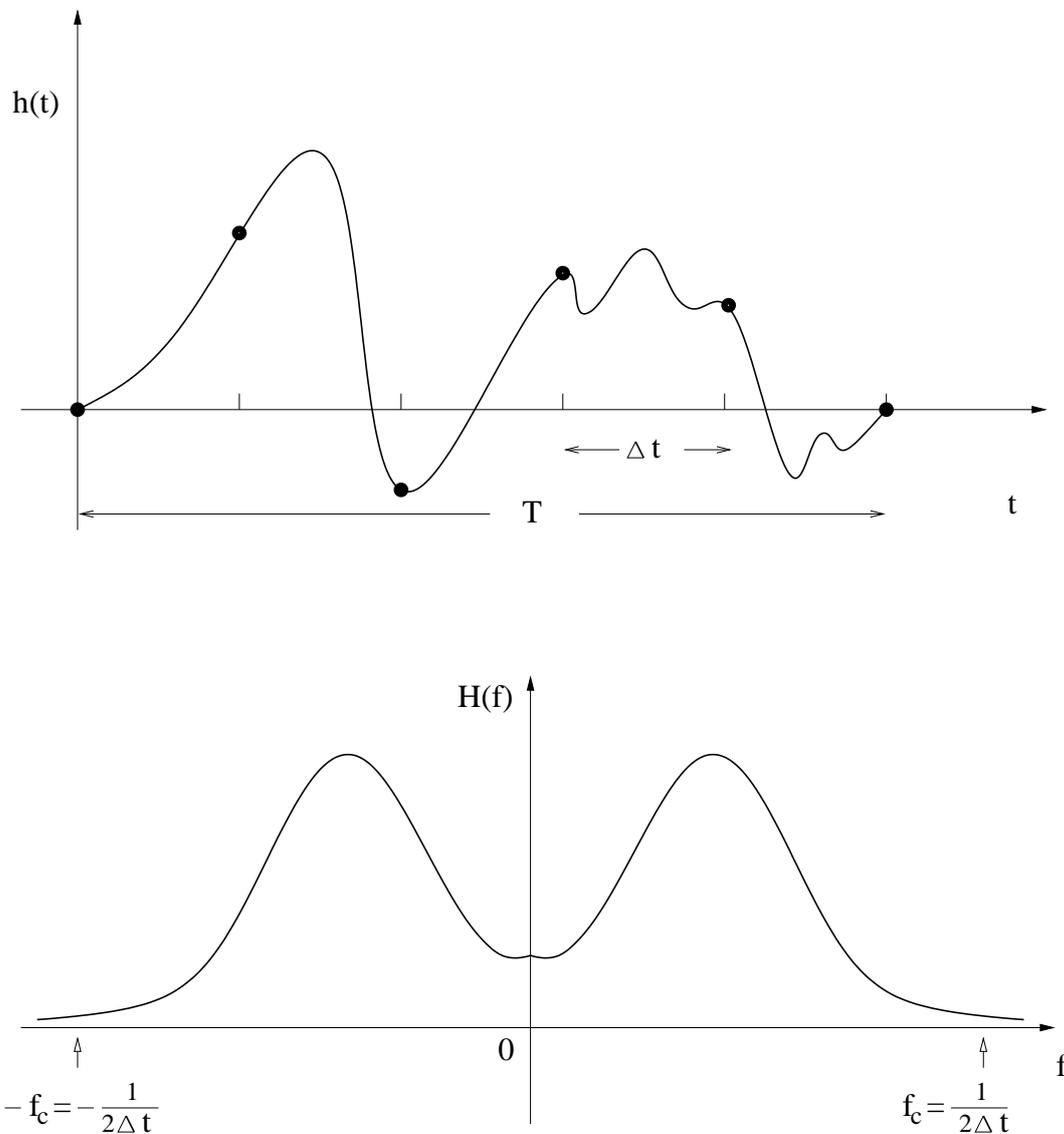


Abbildung 4.1: Oben: Die kontinuierliche Funktion $h(t)$ wird in einem endlichen Zeitintervall T dargestellt und mit dem Zeitintervall Δt abgetastet. Die schwarzen Punkte sind ihre diskrete Abtastpunkte h_n . Unten: Die Nyquist'sche Grenzfrequenz f_c muss so gewählt sein, dass die Fouriertransformierte $H(f)$ für $|f| > f_c$ vernachlässigbar klein ist.

4.4 Diskrete Fouriertransformation

Wie bereits im Abschnitt 4.2 erwähnt, werden die Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ und die normierte Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ durch die schnelle Fouriertransformation berechnet. In diesem Abschnitt wird die diskrete Fouriertransformation erläutert.

Die Funktion $h(t)$ wird in N fortlaufenden Punkte abgetastet:

$$h_k := h(t_k), \quad t_k := k\Delta t, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N-1, \quad (4.12)$$

wobei Δt das Abtastzeitintervall ist. Hieraus ergeben sich maximal N diskrete Werte für die zugehörige Fouriertransformation $H(f)$, und zwar an den Stellen

$$f_n := \frac{n}{N\Delta t} \quad (n = -\frac{N}{2}, \dots, -1, 0, 1, \dots, \frac{N}{2}) \quad (4.13)$$

im Bereich zwischen $-f_c$ und f_c . Die Extremwerte von n entsprechen der Nyquist'schen Grenzfrequenz. Für $n = 1$ ergibt sich

$$f_1 = \frac{1}{N\Delta t} \quad (4.14)$$

als kleinste positive Frequenz. Daraus lässt sich folgern: Wenn bei konstanten Δt die gewünschte Frequenz f_1 klein ist, braucht man viele Abtastpunkte, d.h. eine lange Trajektorie für die MD-Simulation. Je nach gewünschten Frequenzbereich und Auflösung, müssen die Simulationsdauer und die Abtastfrequenz anhand der Gleichungen (4.11) und (4.14) gewählt werden. Dies wird im Abschnitt 5.3 weiter diskutiert.

Wenn das Abtastzeitintervall Δt das Nyquist'sche Kriterium erfüllt, lässt sich die kontinuierliche Fouriertransformation von $h(t)$ durch die diskrete Summe

$$\begin{aligned} H(f_n) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{-2\pi i f_n t} dt \\ &\approx \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{-2\pi i f_n t_k} \Delta t \\ &= \Delta t \sum_{k=0}^{N-1} h_k e^{-2\pi i k n / N} \end{aligned} \quad (4.15)$$

annähern [14]; ihre diskrete Rücktransformation lautet

$$h_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} H_n e^{2\pi i k n / N} . \quad (4.16)$$

4.5 Radiale Verteilungsfunktion

Die *radiale Verteilungsfunktion* [16, 17] (*radial distribution function*, rdf) ist eine bekannte Methode für die Strukturuntersuchung und stammt aus dem Forschungsbereich der Röntgenstrahlungsbeugung. Die Funktion gibt die Verteilung von Teilchenabständen an.

In einem N Teilchensystem ist die k -Teilchenverteilungsfunktion ($k < N$) definiert als

$$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_k; t) := \int \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; t) d\mathbf{r}_{1\dots N-k} d\mathbf{p}_{1\dots N-k}, \quad (4.17)$$

wobei $\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; t)$ die Phasendichte der N Teilchen im Phasenraum des Gesamtsystems ist. $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ sind die Koordinaten und Impulse der N Teilchen. Dann ist

$$\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_k; t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_k d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_k \quad (4.18)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, ein System von k ausgewählten Teilchen im Gebiet von $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k$ bis $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k + d\mathbf{r}_k$ und von $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_k$ bis $\mathbf{q}_1 + d\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_k + d\mathbf{q}_k$ des Phasenraums anzutreffen.

Wenn man für $k = 2$ die Zwei-Teilchenverteilungsfunktion über den Impulsraum integriert, so wird

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \quad (4.19)$$

Daher ist die Größe

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.20)$$

die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen 1 im Gebiet von \mathbf{r}_1 bis $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ und das Teilchen 2 im Gebiet von \mathbf{r}_2 bis $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ angetroffen wird. Analog ist $n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ die Wahrscheinlichkeit für $k = 1$, ein Teilchen 1 im Gebiet von \mathbf{r}_1 bis $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ anzutreffen. Dann ergibt sich die Verteilungsfunktion

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &:= \frac{n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{n(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2} \\ &= \frac{n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

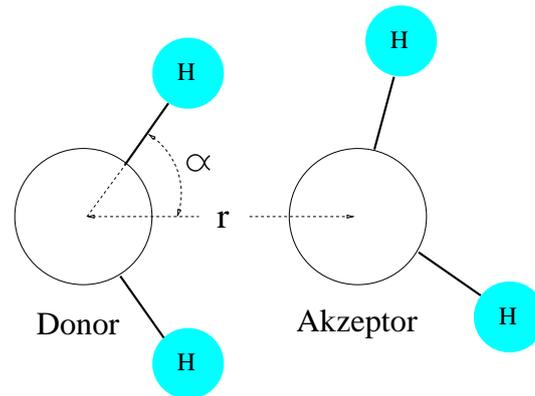


Abbildung 4.2: Das geometrische Kriterium der Wasserstoffbrücken.

Bei räumlicher Homogenität muss

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r) \quad (4.22)$$

gelten, wobei $r := |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ der Abstand zwischen Teilchen 1 und 2 ist. Damit ist die *radiale Verteilungsfunktion* definiert als

$$g(r) := \frac{n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)}. \quad (4.23)$$

Für die Analyse der intermolekularen Struktur des Wassersystems wurde in der vorliegenden Arbeit die radiale Verteilungsfunktion zwischen zwei Sauerstoffatomen berechnet.

4.6 Bestimmung der Wasserstoffbrücken

Die Anzahl der Wasserstoffbrücken ist eine wichtige Observable bei der Strukturuntersuchung des Wassersystems in dieser Arbeit. Eine Wasserstoffbrücke entsteht, wenn sich zwei Atome ein Proton (H^+) teilen. Um zu entscheiden, ob eine Wasserstoffbrücke vorliegt oder nicht, wurde ein geometrisches Kriterium [7](Abb.4.2) verwendet: Das Atom, an welches das Proton stärker gebunden ist, heißt *Donor*, das andere *Akzeptor*. Eine Wasserstoffbrücke lag vor, falls

$$r \leq r_{H-Bond} = 0.35 \text{ nm} \quad \text{und} \quad (4.24)$$

$$\alpha \leq \alpha_{H-Bond} = 60^\circ \quad (4.25)$$

galt, wobei r den Abstand zwischen Donor und Akzeptor, α den Winkel zwischen Proton, Donor und Akzeptor bezeichnet.

Kapitel 5

Molekulardynamiksimulation des Wassersystems

In diesem Kapitel werden das in der Arbeit gewählte Wassermolekülmodell, die verwendeten periodischen Randbedingungen der MD-Simulation und die gewählten Parameter der Trajektorien erläutert.

5.1 SPC-Wassermodell

Das *SPC-Wassermodell* (*simple point charge*) [18, 19] besteht aus drei durch Bindungskraftfelder verbundene Punktmassen, die das Sauerstoffatom und die beiden Wasserstoffatome des Wassers beschreiben (Abb. 5.1, Tab. 5.1). Die Punktmassen tragen aufgrund der Elektronegativität Partialladungen. Das Sauerstoffatom hat eine Partialladung von $-0,82 e$, das Wasserstoffatom von $0,41 e$. Wegen der Wasserstoffbrücken hat das Wassersystem näherungsweise eine intermolekulare Tetraederstruktur, die der geometrischen Anordnung der in Eis gefundenen tetraedischen Struktur entspricht. Daher ist der Gleichgewichtsbindungswinkel des SPC-Wassermodells mit $109,50^\circ$ etwas größer gewählt als der des freien Wassermoleküls von $104,5^\circ$.

5.2 Periodische Randbedingungen

Bei den MD-Simulationen soll das System im Prinzip als ein Ausschnitt aus einer ausgedehnten Flüssigkeit oder einem Gas simuliert werden. Wenn der Umgebungseinfluss des Ausschnittes nicht mitberechnet wird, verhält sich das System aller simulierten Moleküle jedoch wie ein Tropfen im Vakuum. Um die dann auftretenden Oberflächeneffekte zu vermeiden, zieht man diese Effekte entweder bei der

| Parameter | SPC-Wert |
|---|----------------|
| Masse des Sauerstoffatoms | 15.99940 g/mol |
| Masse des Wasserstoffatoms | 1.00800 g/mol |
| Partiellladung des Sauerstoffatoms | -0.82 e |
| Partiellladung des Wasserstoffatoms | 0.41 e |
| Gleichgewichtsbindungslänge r_{OH} | 1.0000 Å |
| Gleichgewichtsbindungswinkel Θ_{HOH} | 109.500° |

Tabelle 5.1: Die Parameter des SPC-Wassermodells

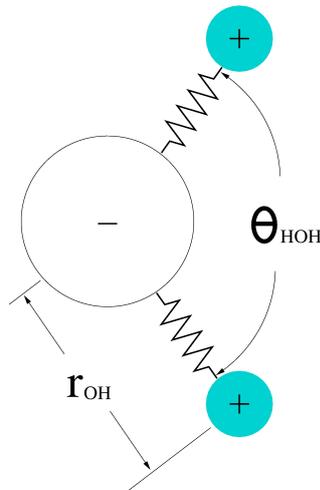


Abbildung 5.1: SPC-Wassermodell. Der große Kreis in der Mitte bezeichnet das Sauerstoffatom, die beiden dunklen Kreise die Wasserstoffatome. Die Partiellladungen liegen auf dem zugehörigen Massezentrum. Die Federn bezeichnen die Bindungskraftfelder, deren Gleichgewichtsbindungslänge $r_{OH} = 1.00 \text{ \AA}$ ist. Der Gleichgewichtsbindungswinkel ist $\Theta_{HOH} = 109,50^\circ$.

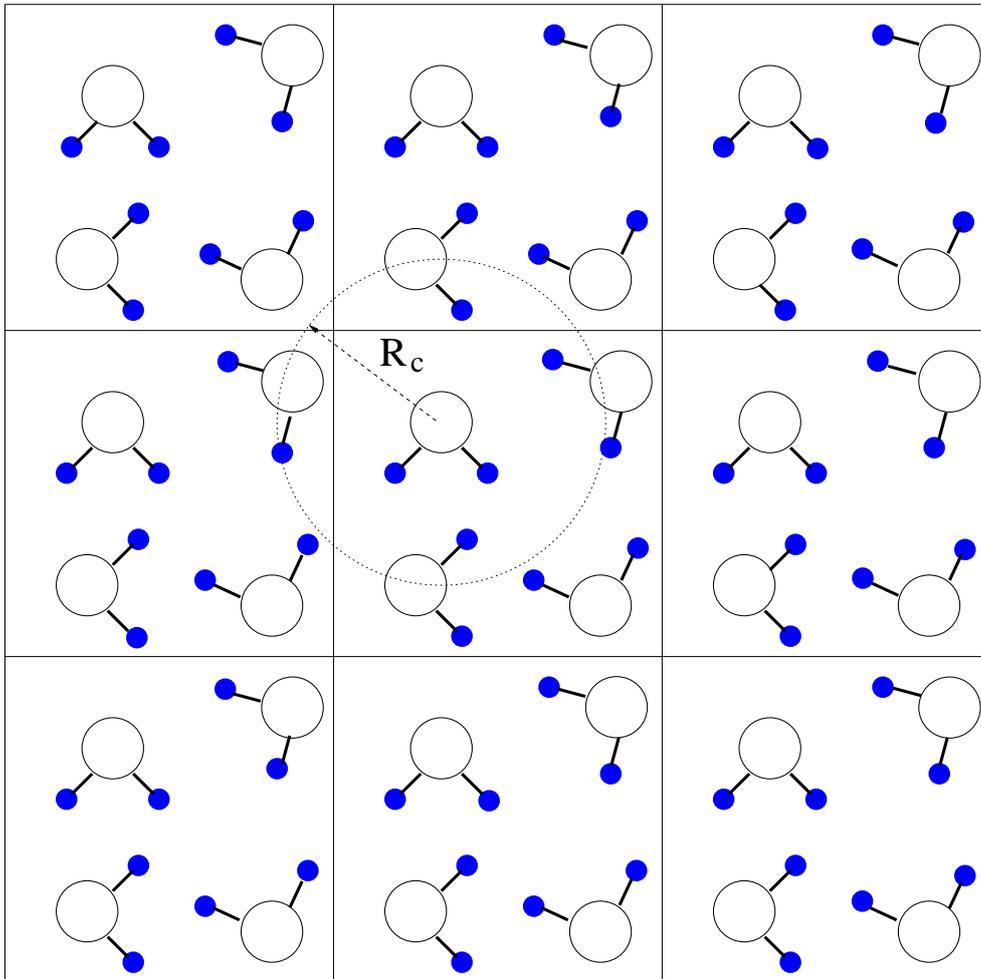


Abbildung 5.2: Periodische Randbedingungen in zwei Dimensionen. Die Zentralzelle wird von ihren Abbildungszellen eingefasst. Der punktierte Kreis bezeichnet den effektiven Wechselwirkungsbereich mit dem *cutoff*-Radius R_c . Die Kantenlänge soll mindestens zweimal so lang wie R_c sein.

Auswertung ab, oder man benutzt eine spezielle Methode, wie die *periodische Randbedingung* [16, 20].

Die Periodischen Randbedingungen werden auch in der vorliegenden verwendet. Zuerst werden alle Moleküle in einer leeren Zelle positioniert. Dann wird diese Zelle von identischen Zellen umgeben, die einfach durch Verschiebung der ursprünglichen Zelle erzeugt werden (Abb.5.2). Durch diese Anordnung werden die Wechselwirkungen zwischen der Zentralzelle und ihren Abbildungszellen als der auf die Zentralzelle wirkenden Umgebungseinfluss beschrieben. Wenn ein Molekül auf einer Seite die Zentralzelle verlässt, tritt sein Abbild im gleichen Moment von der Gegenseite in die Zentralzelle ein, und dieses Abbild wird weiter als ein originales Molekül behandelt. Damit bleibt die Anzahl der Moleküle in der Zentralzelle immer konstant. Weil in allen Abbildungszellen stets das gleiche geschieht, braucht man nur einmal die Koordinaten und Geschwindigkeiten der Moleküle für die Zentralzelle zu berechnen und zu speichern. Damit wird die Simulation effizienter.

Die durch die Systemgrenze verursachten Artefakte werden durch die periodischen Randbedingungen vermieden. Aber leider erzeugt diese Methode gleichzeitig Artefakte aufgrund seiner Periodizität. Weil diese Periodizität eine unerwünschte korrelierte Bewegung der Moleküle verursachen kann, soll dieser periodische Effekt verringert werden. Um das Artefakt der Periodizität zu verringern, muss die Kantenlänge der Zellen mindestens zweimal so lang sein, wie der effektive Reaktionsradius R_c (*cutoff-Radius*) [16] (Abb.5.2). Die Wechselwirkungen zwischen Atomen, deren Abstand größer als der effektive Radius R_c ist, werden dann vernachlässigt. Wenn die Kantenlänge nicht lang genug ist, tritt der periodische Fehler auf, bei dem ein Atom mit seinem Abbild wechselwirkt.

5.3 Trajektorien

In dieser Arbeit wird eine MD-Simulation von 216 Wassermolekülen bei 300 K durchgeführt. Aus der MD-Simulation lassen sich die Fluktuationen der Polarisation des Wassersystems direkt berechnen. Deshalb wird zur Bestimmung der Dielektrizitätszahl in der MD-Simulation kein äußeres Feld angelegt. Die normierte Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ des elektrischen Dipolmoments des gesamten Wassersystems wird nach Gleichung (4.8) aus Trajektorien der MD-Simulation

| Trajektorien | Zeitintervall | Anzahl der Schnappschüsse | Simulationsdauer |
|---------------|---------------|---------------------------|------------------|
| Trajektorie 1 | 1 fs | 30000 | 30 ps |
| Trajektorie 2 | 10 fs | 63500 | 635 ps |
| Trajektorie 3 | 100 fs | 49800 | 4,98 ns |
| Trajektorie 4 | 2000 fs | 46950 | 93,9 ns |

Tabelle 5.2: Die Parameter der Trajektorien. Die Simulation wird mit 216 Wassermolekülen bei 300 K durchgeführt.

berechnet und in Gleichung (4.9) eingesetzt. So ergibt sich die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl.

Zum Vergleich mit experimentellen Daten ist die von uns gewünschte kleinste positive Frequenz ungefähr 1 GHz. Anhand der im Abschnitt 4.4 erwähnten kleinsten positiven Frequenz

$$f_1 = \frac{1}{N\Delta t} \quad (5.1)$$

der diskreten Fouriertransformation kann die nötige Simulationsdauer abgeschätzt werden. Die Integrationsschrittweite Δt wird in der Simulation dieser Arbeit als 1 fs gewählt und ihre zugehörige Frequenz $f_c := 1/(2\Delta t)$ wird annäherungsweise als Nyquist'sche Grenzfrequenz betrachtet. Dann ergibt sich nach Gleichung (5.1) die Anzahl der Abtastpunkte

$$N = \frac{1}{1 \text{ GHz} \cdot 1 \text{ fs}} = 10^6. \quad (5.2)$$

Die Koordinaten der Atome werden normalerweise mit dem Datentyp *float* bzw. *double* gespeichert, der 4 Byte bzw. 8 Byte Speicherplatz braucht. In der MD-Simulation dieser Arbeit belegt die gesamte Trajektorie der 216 Wassermoleküle, also 648 Atome in drei dimensionalen Koordinaten zumindest

$$4 \cdot 3 \cdot 648 \cdot 10^6 \simeq 7,6 \text{ Gbyte} \quad (5.3)$$

Speicherplatz. Obwohl diese Datenmenge nicht zu groß für die Kapazität der heutzutage verwendbaren Speichermittel ist, ist sie zu aufwändig für die Auswertung. Deshalb wird in der Arbeit die folgende Strategie benutzt, um die Datenmenge zu verringern.

Diese Strategie kann wie folgt beschrieben werden: 1) Für den hohen Frequenzbereich kann die Trajektorie kurz sein, muss dafür aber zeitlich fein aufgelöst sein. 2) Im niedrigen Frequenzbereich ist eine

lange Trajektorie nötig, die aber nur grob aufgelöst sein muss. Die gesamte Trajektorie der MD-Simulation brauchen wir nicht vollständig zu speichern, es genügen vier unterschiedlich lange Trajektorien mit einem bestimmten Zeitintervall (Tabelle 5.2). Jede unterschiedlich lange Trajektorie gehört zu einem bestimmten Frequenzbereich für die Auswertung. Die gesamte frequenzabhängige Dielektrizitätszahl lässt sich mit der aus vier Trajektorien berechneten Stücken zusammensetzen. Dadurch belegen die vier Trajektorien insgesamt nur ungefähr 20 % Speicherplatz der vollständigen Trajektorie und die Dauer der Auswertung ist auch entsprechend kürzer.

Bei der MD-Simulation dieser Arbeit wird das Zeitintervall zwischen zwei Schnapsschüssen jeweils für die vier unterschiedlich langen Trajektorien als 1 fs, 10 fs, 100 fs und 2000 fs gewählt. Mit diesen vier verschiedenen Zeitintervallen erstreckt sich die zusammengesetzte Dielektrizitätszahl über den ganzen gewünschten Frequenzbereich.

Kapitel 6

Ergebnisse

Die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl wird unter Verwendung der Gleichungen (4.8) und (4.9) aus vier Trajektorien berechnet. Diese berechneten Kurven zeigen sehr starke Fluktuationen. Deshalb werden sie zuerst durch Faltung mit einer Gaußfunktion geglättet. Die Breiten σ der Gaußfunktionen wurden für den niedrigen Frequenzbereich zu 0,8 GHz und für den hohen Frequenzbereich zu 2400 GHz gewählt. Die vollständige Kurve, welche die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl darstellt, setzt sich dann aus den vier berechneten Teilabschnitten zusammen. Das Ergebnis dieser Berechnungen wird in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert.

Nach der Debye'schen Theorie wird die dielektrische Absorption des Wassers unter 200 GHz von einer relaxierenden Ausrichtung der Wassermoleküle verursacht. Daher wird dieser Frequenzbereich zwischen 1 GHz und 200 GHz in dieser Arbeit als *Hauptrelaxationsbereich* bezeichnet. Die zugehörige Relaxationszeit heißt *Hauptrelaxationszeit*. Der Frequenzbereich zwischen 200 GHz und 1000 GHz, in dem ein zusätzlicher Relaxationsprozess vermutet wird, wird in dieser Arbeit als *zweiter Relaxationsbereich* bezeichnet. Die zugehörige Relaxationszeit heißt *zweite Relaxationszeit*.

6.1 Die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl $\hat{\epsilon}(\omega)$ im Vergleich mit experimentellen Daten

Die vollständige Dielektrizitätszahl aus der MD-Simulation und die Messdaten von Kaatz [4] sind in der Abbildung 6.1 dargestellt. Der Verlauf dieser Dielektrizitätszahl ist den experimentellen Daten von Kaatz bzw. Hasted (Abb. 1.1) ähnlich. Es gibt eine recht gu-

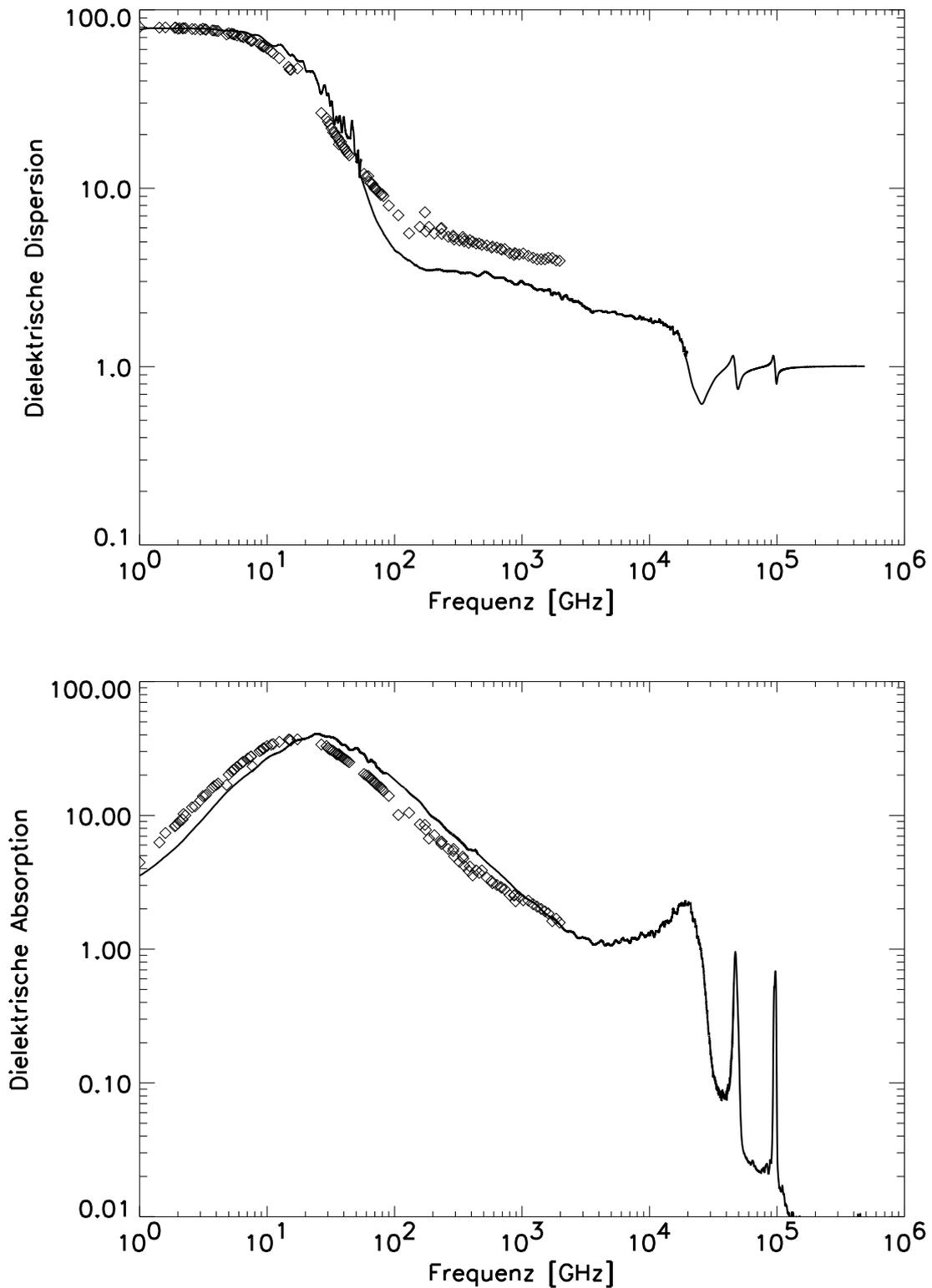


Abbildung 6.1: Die aus der MD-Simulation berechnete frequenzabhängige Dielektrizitätszahl (Linie) bei 300 K und die Dielektrizitätszahl aus den Messdaten von Kaatze [4] (Rauten) bei 293,15 K. Oben: Dielektrische Dispersion. Unten: Dielektrische Absorption.

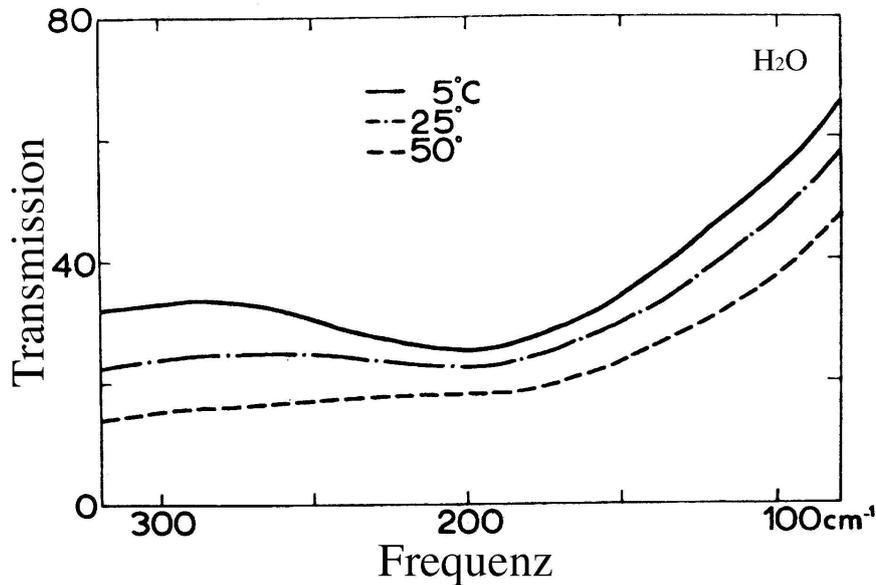


Abbildung 6.2: Infrarotspektrum des Wassers von Draegert *et al.* [21]. Bei 200 cm^{-1} (≈ 6000 GHz) ist das Absorptionsmaximum unauffällig.

te Übereinstimmung zwischen der Dielektrizitätszahl aus der MD-Simulation und der aus den Experimenten, wenn das temperaturabhängige Verhalten der Dielektrizitätszahl berücksichtigt wird. Die Frequenz des Absorptionsmaximums der Hauptrelaxation ist temperaturabhängig: Je höher die Temperatur ist, desto höher ist auch die Frequenz. Bei den bei $T = 293,15$ K gemessenen Daten von Kaatzte liegt das Absorptionsmaximum der Hauptrelaxation bei 17,2 GHz; bei Hasted liegt das Absorptionsmaximum bei $T = 298,15$ K bei etwa 20 GHz. Das entsprechende Absorptionsmaximum der bei $T = 300$ K simulierten Dielektrizitätszahl dieser Arbeit liegt bei 24.5 GHz.

Bei Hasted befindet sich bei 6000 GHz ein Absorptionsmaximum (Abb. 1.1), das bei unserer Simulation nicht gefunden wird. Allerdings ist dieses Absorptionsmaximum noch umstritten. In anderen experimentellen Arbeiten, vor allem der von Draegert *et al.* [1, 21] (Abb. 6.2), tritt dieses Absorptionsmaximum nicht auf. Sie interpretieren die dielektrische Absorption in diesem Frequenzbereich als eine Absorptionsschulter der bei 19000 GHz lokalisierten Resonanzabsorption.

Es gibt noch drei weitere Resonanzabsorptionen in dem höheren

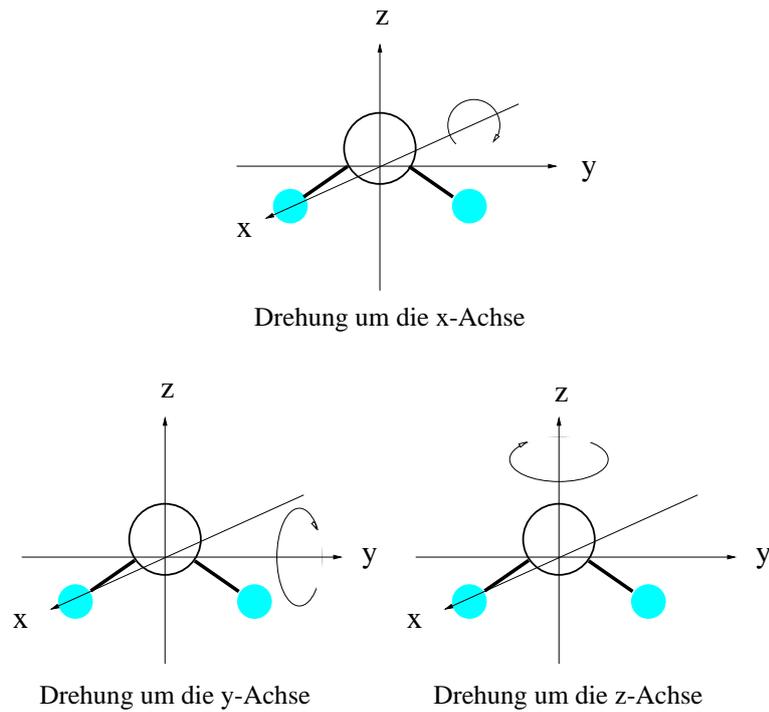


Abbildung 6.3: Drei Eigenrotationen des Wassermoleküls im körperfesten Koordinatensystem. Die großen Kreise bezeichnen die Sauerstoffatome, die kleinen grauen Kreise die Wasserstoffatome. Die x -, y - und z -Achse des körperfesten Koordinatensystems sind so gewählt, dass sie mit den Hauptträgheitsachsen des Wassermoleküls übereinstimmen. Der Schwerpunkt des Wassermoleküls liegt im Ursprung. Alle drei Schwerpunkte des Sauerstoffatoms und zweier Wasserstoffatome liegen auf der Ebene $x = 0$. Der Schwerpunkt des Sauerstoffatoms liegt auf der z -Achse und zwar im positiven Bereich.

Frequenzbereich unserer MD-Simulation: eine breite und zwei scharfe. Die breite Resonanzabsorption bei 19000 GHz wird gemäß der Analyse des Ramanspektrums von Walrafen [22] *Librationen* [23] bzw. beschränkten Eigenrotationen (Abb. 6.3) des Wassermoleküls zugeordnet. Wenn die Dämpfung für die Bewegung der Wassermoleküle unwesentlich ist, rotieren alle Wassermoleküle um eine bestimmte Hauptträgheitsachse mit gleicher Frequenz. Diese Rotation sei mit *Eigenrotation* bezeichnet. Von dieser breiten Absorption ist bekannt, dass Sie sich aus drei kleinen überlappenden Eigenrotationsabsorptionen zusammensetzt. Die jüngste Untersuchung von Sutmann [24], durchgeführt mit MD-Simulationen, unterstützt diese Behauptung.

Nach der Analyse von Walrafen liegen diese drei Absorptionsmaxima bei $f_x := 12708$ GHz, $f_y := 22126$ GHz und $f_z := 16445$ GHz. Die Indizes x, y, z entsprechen den drei Drehachsen des Wassermoleküls, die in Abbildung 6.3 definiert sind. Nach unserer Analyse korrelieren diese drei Absorptionsmaxima mit den zugehörigen Trägheitsmomenten $T_x = 3,23 \cdot 10^{-47}$, $T_y = 9,92 \cdot 10^{-48}$ und $T_z = 2,24 \cdot 10^{-47}$ [$kg \cdot m^2$] des Wassermoleküls. Dabei werden die Trägheitsmomente mit der Gleichgewichtsbindungslänge und dem Gleichgewichtsbindungswinkel des SPC-Wassermodells berechnet. Die Rotationsabsorptionen der um die x-Achse bzw. die z-Achse rotierenden Wassermoleküle liegen nahe beieinander. Die Rotationsabsorption der um die y-Achse rotierenden Wassermoleküle liegt in einem höheren Frequenzbereich als die anderen beiden. Grob gesagt: Je größer das Trägheitsmoment, desto kleiner ist die entsprechende Absorptionsfrequenz. Nach dem Fit ist die Beziehung zwischen diesen Absorptionsfrequenzen und den jeweiligen Trägheitsmomenten gegeben durch

$$f_x \sqrt{T_x} \simeq f_y \sqrt{T_y} \simeq f_z \sqrt{T_z}. \quad (6.1)$$

Die beiden scharfen Resonanzabsorptionen bei ungefähr $4,7 \cdot 10^4$ GHz bzw. $1,0 \cdot 10^5$ GHz werden in der Literatur als Eigenschwingungen des Wassermoleküls interpretiert [17] (Abb. 6.4). Nach der theoretischen Berechnung von [25] sollte es allerdings drei Eigenschwingungen geben: die Bindungswinkelschwingung, symmetrische Bindungsstreckschwingung und unsymmetrische Bindungsstreckschwingung, bei $4,77 \cdot 10^4$ GHz, $1,09 \cdot 10^5$ GHz und $1,12 \cdot 10^5$ GHz. Der Grund dafür, dass bei unserer MD-Simulation nur zwei scharfe dielektrische Absorptionen gefunden werden, ist, dass die beiden Bindungsstreckschwingungen zu nahe beieinander liegen und deshalb nicht getrennt werden können. In

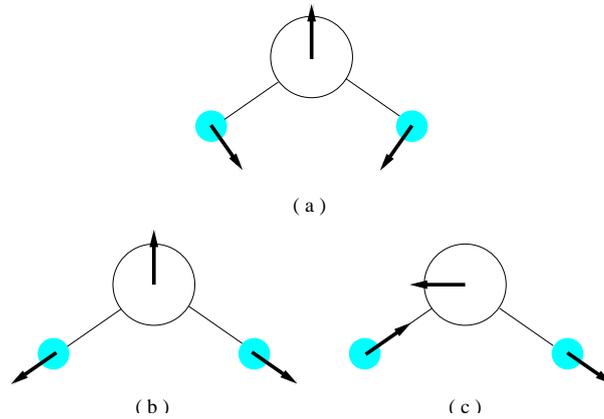


Abbildung 6.4: Drei Eigenschwingungen des Wassermoleküls. Die großen Kreise bezeichnen Sauerstoffatome, die kleinen grauen Kreise Wasserstoffatome. Die schwarzen Pfeile zeigen die entsprechenden Schwingungsrichtungen. (a) Bindungswinkelschwingung. (b) symmetrische Bindungsstrettschwingung. (c) un-symmetrische Bindungsstrettschwingung.

der jüngsten Arbeit [26] werden diese beiden Bindungsstrettschwingungen auch nicht getrennt.

6.2 Die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl $\hat{\varepsilon}(\omega)$ im Vergleich zur Debye'schen Gleichung

Weil die dielektrische Absorption bezüglich der Absorptionsamplitude empfindlicher als die dielektrische Dispersion ist, betrachten wir in den folgenden Untersuchungen nur noch die dielektrische Absorption.

Um die Relaxationszeit des Wassermoleküls zu bestimmen, werden zuerst die Debye'schen Gleichungen (3.28) und (3.29) umgeformt. Diese ergeben dann

$$\varepsilon''\omega = -\frac{\varepsilon' - \varepsilon_s}{\tau} \quad (6.2)$$

und

$$\frac{\varepsilon''}{\omega} = \tau(\varepsilon' - \varepsilon_\infty). \quad (6.3)$$

Damit wird die Relaxationszeit τ sowohl für die experimentellen Daten von Kaatze, als auch für die Ergebnisse aus unseren MD-Simulationen

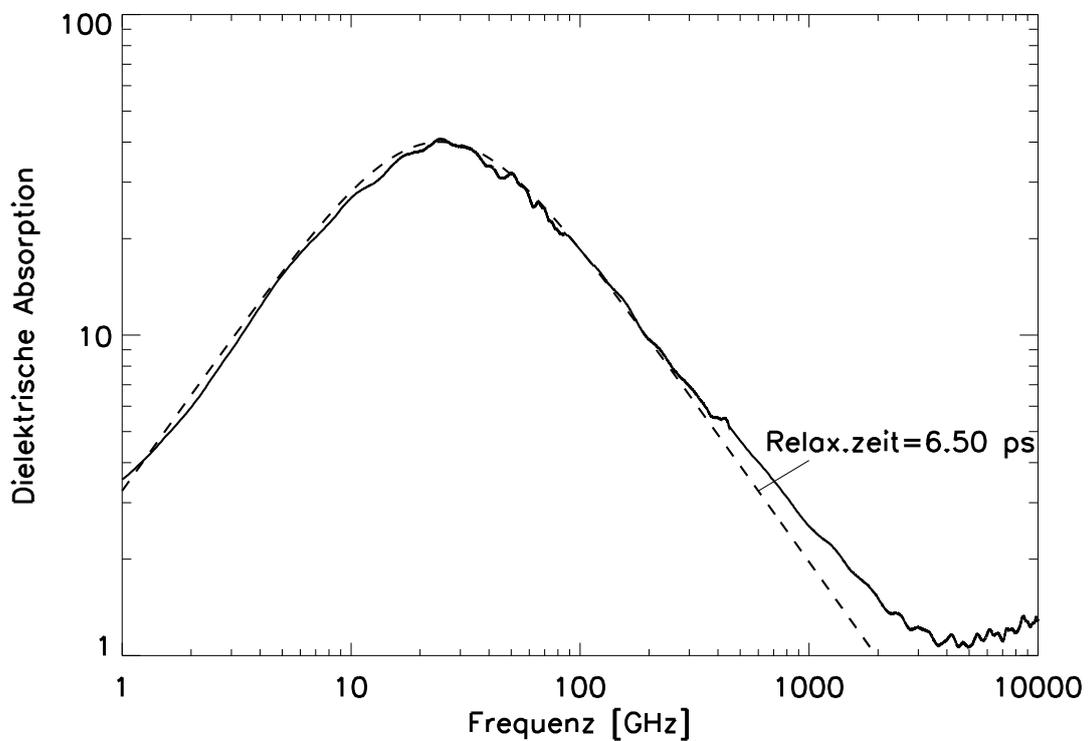
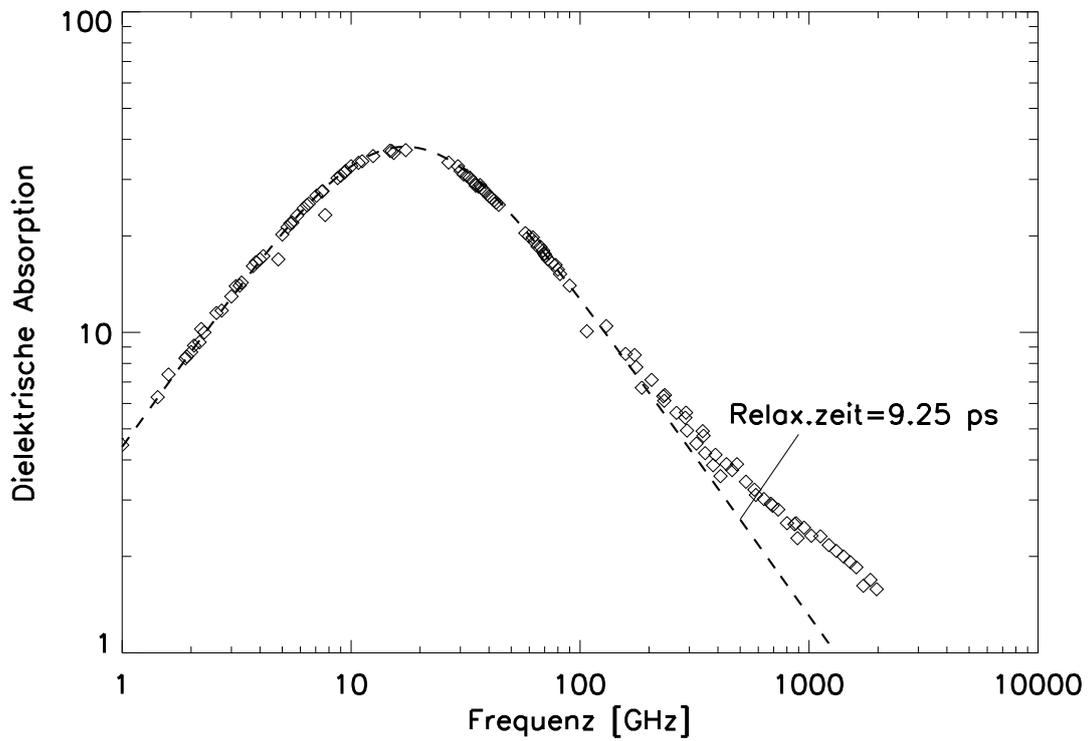


Abbildung 6.5: Dielektrische Absorption. Oben: Darstellung der experimentelle Daten von Kaatze (Rauten) [4] und der Debye'schen Kurve (gestichelte Linie). Unten: Die Absorptionskurve bestimmt aus der MD-Simulation. Die gestrichelte Linie ist die zugehörige Debye'sche Kurve.

durch lineare Regression bestimmt. Die Relaxationszeiten und die damit berechneten Debye'schen Kurven werden in Abbildung 6.5 dargestellt. Als Relaxationszeiten ergeben sich aus den Experimenten von Kaatze $\tau=9,25$ ps (bei $T=293.15$ K) und aus der MD-Simulation $\tau=6,50$ ps (bei $T=300$ K). Eine weitere gemessene Relaxationszeit von $\tau=6,40$ ps bei $T=311$ K ist aus der Literatur [27] bekannt.

Sowohl in den Messdaten von Kaatze als auch in unserer MD-Simulation ergibt sich im Frequenzbereich von etwa 200 bis 2000 GHz eine auffällige Abweichung von der Debye'schen Gleichung (Abb. 6.5). Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wird vermutet, dass diese Abweichung von einem zusätzlichen Relaxationsprozess verursacht wird [5]. Für diese Situation kann die Debye'sche Theorie die dielektrische Relaxation nicht vollständig beschreiben, weil das Debye'sche Modell nur aus einheitlichen kugelförmigen Dipolen, eingebettet in ein viskoses Medium, besteht. Für das Gas, in dem es fast keine intermolekulare Wechselwirkung gibt, und für die verdünnte Lösung, in der die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel eindeutig bleiben, eignet sich die Debye'sche Theorie. Allerdings ist die intermolekulare Wechselwirkung für die meisten flüssigen Stoffe viel komplizierter. Beim Wassersystem sind diese Wechselwirkungen zwischen den Molekülen komplizierter, weil Wasserstoffbrücken ständig brechen und sich wieder neu bilden.

Im nachfolgenden Kapitel werden daher die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen untersucht.

Kapitel 7

Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen

Bereits beim Vergleich der Dielektrizitätszahl des Wassers mit der Debye'schen Gleichung wurde angedeutet, dass die intermolekularen Wechselwirkungen im Wassersystem kompliziert sind. In diesem Kapitel wird die intermolekulare Dynamik der Wassermoleküle daher genauer untersucht.

7.1 Die intermolekulare Dynamik der Wassermoleküle

Im Jahr 1938 haben Morgan und Warren [1] mit Hilfe der Röntgenstrahlung entdeckt, dass das Beugungsbild des Wassers ähnlich wie das des Eises aussieht. Das Beugungsbild des Wassers hat ein ähnliches Muster, ist jedoch unschärfer im Vergleich zu dem des Eises. Dies bedeutet, dass, obwohl sich die flüssigen Wassermoleküle ständig bewegen, eine momentane intermolekulare Struktur im Wassersystem, also eine Nahordnung, existiert.

Um dieses Beugungsbild zu erklären, wurden einige Wassermoleküle vorgeschlagen, von denen allerdings nur das Tetraedermodell die aus dem Beugungsbild bestimmte radiale Verteilungsfunktion des Wassers reproduziert. Deshalb wird im folgenden mit Hilfe des Tetraedermodells die momentane intermolekulare Struktur im Wassersystem erläutert. Die relativen Positionen der fünf Wassermoleküle im Tetraedermodell sind in der Abbildung 7.1 gezeichnet. Im Bild

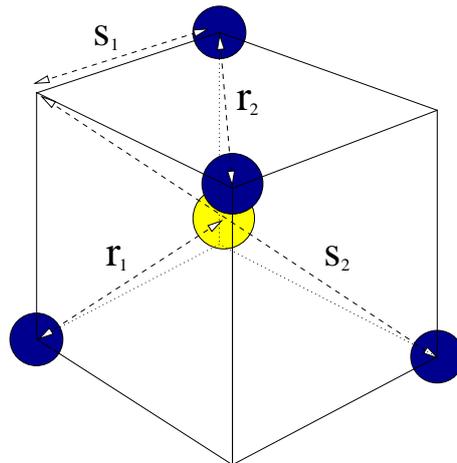


Abbildung 7.1: Tetraedermodell des Wassers. Die Kugeln bezeichnen einzelne Wassermoleküle. Die helle Kugel steht im Mittelpunkt des Würfels. Die vier dunklen Kugeln stehen in den vier Ecken. Die Entfernungen zwischen den Wassermolekülen sind im Bild definiert. r_1 ist der kleinste Abstand zwischen den Wassermolekülen, es gilt $s_2 = 2r_1$.

sind die Abstände zwischen den Wassermolekülen gezeigt: r_1 und r_2 bezeichnen die häufig auftretenden Abstände zwischen zwei Wassermolekülen; s_1 und s_2 die weniger häufig auftretenden Abstände. Dabei gelten $r_1 < r_2$, $s_1 < s_2$ und $s_2 = 2r_1$. Die drei Abstände r_2 , s_1 , s_2 werden in Einheiten von r_1 bestimmt, ihre Größen sind in der Tabelle 7.1 aufgeführt.

Nach der geometrischen Anordnung des Tetraedermodells werden Wassermoleküle durch Wasserstoffbrücken mit meist vier anderen Wassermolekülen verbunden. Diese durch die Wasserstoffbrücken erzeugte Verbindung zwischen den Wassermolekülen verändert sich jedoch ständig, da die Wasserstoffbrücken innerhalb kurzer Zeit gebrochen und ausgebildet werden. Dadurch besitzt das Wasser trotz seiner flüssigen Eigenschaft noch eine gewisse intermolekulare Struktur.

Die intermolekulare Dynamik des Wassers wird von vielen Wissenschaftlern, vor allem Narten und Levy [28], mit der radialen Verteilungsfunktion der Wassermoleküle aus dem Beugungsbild untersucht. Um unsere MD-Simulation zu testen, wird die radiale Verteilungsfunktion zwischen zwei Sauerstoffatomen aus einer Trajektorie mit Hilfe des Programms `g_rdf` von GROMACS [7] berechnet (Abb. 7.2).

| Abstand | Abstand in r_1 | Abstand des Experiments bei 4°C [Å] | Abstand aus der MD- Simulation bei 300 K [Å] |
|---------|---------------------|--|---|
| r_1 | r_1 | 2,85 | 2,74 |
| s_1 | $2 r_1 / \sqrt{3}$ | 3,29 | 3,33 |
| r_2 | $\sqrt{8/3} r_1$ | 4,65 | 4,47 |
| s_2 | $2 r_1$ | 5,70 | 5,75 |

Tabelle 7.1: Das Verhältnis der vier Abstände des Tetraedermodells des Wassers und die Extremwerte der radialen Verteilungsfunktion aus dem Experiment von Narten und Levy [28, 29] bei 4°C bzw. aus der MD-Simulation bei 300 K.

Da das Sauerstoffatom viel schwerer als das Wasserstoffatom ist, liegt der Schwerpunkt des Wassermoleküls sehr nahe an dem Massenzentrum des Sauerstoffatoms. Deshalb kann die radiale Verteilungsfunktion für die Wassermoleküle durch die der Sauerstoffatome ersetzt werden.

Abbildung 7.2 zeigt, dass die Extrema der radialen Verteilungsfunktion aus der MD-Simulation sowohl mit den experimentell bestimmten Daten von Narten und Levy [28] als auch mit den aus dem Tetraedermodell gewonnenen Abstandsverhältnissen gut übereinstimmen (Tab. 7.1). Die Extremwerte der radialen Verteilungsfunktion der Wassermoleküle weisen darauf hin, dass die intermolekulare geometrische Anordnung der Wassermoleküle weder willkürlich noch fixiert ist.

Wie bereits erwähnt, wird die intermolekulare Dynamik des Wassers von Wasserstoffbrücken beeinflusst. Zur Charakterisierung dieser Dynamik sollen zunächst die Wasserstoffbrücken untersucht werden. Aus der MD-Simulation kann nun der Prozentsatz der Wassermoleküle, die eine bestimmte Anzahl Wasserstoffbrücken ausbilden, genau berechnet werden.

Nach jüngsten durch Infrarotspektroskopie [30] bzw. MD-Simulation [31] durchgeführten Ergebnissen beträgt die Lebensdauer von Wasserstoffbrücken 1 ps, daher wird die mit dem Zeitintervall 10^{-3} ps gespeicherte Trajektorie 1 für die Auswertung ausgewählt, die eine genaue Beobachtung der Änderung der Anzahl der Wasserstoffbrücken erlaubt. Die Wasserstoffbrücken werden nach den Kriterien (4.24) und (4.25) mit Hilfe des Programms **g_hbond** berechnet. Die als Parameter eingehende maximale Länge der Wasserstoffbrücken r_{H-Bond} entspricht dem minimalen Wert s_1 der radialen Verteilungsfunktion

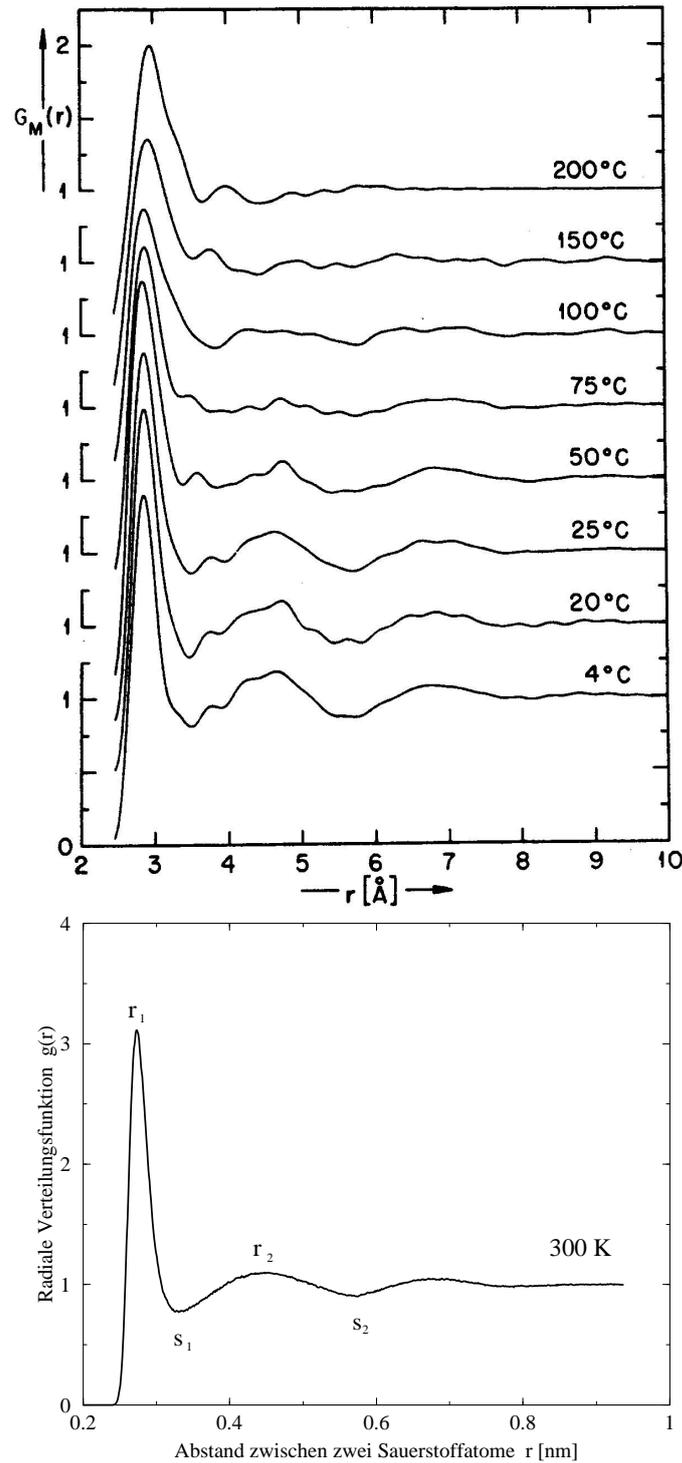


Abbildung 7.2: Radialverteilungsfunktionen. Oben: Radialverteilungsfunktionen der Wassermoleküle bei unterschiedlicher Temperatur aus Experimenten von Narten und Levy [28]. r bezeichnet Abstand zwischen den Schwerpunkten zweier Wassermoleküle. Unten: Radialverteilungsfunktion aus der MD-Simulation bei 300 K. Die Extremwerte entsprechen den bei dem Tetraedermodell definierten Abständen r_1 , s_1 , r_2 und s_2 .

| Anzahl der Wasserstoffbrücken | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| Prozentsatz der Wassermoleküle [%] | 0,04 | 1,80 | 18,39 | 62,84 | 15,93 | 0,96 | 0,03 |

Tabelle 7.2: Aus einer MD-Simulation berechneter Prozentsatz der Wassermoleküle, die eine bestimmte Anzahl Wasserstoffbrücken ausbilden.

zwischen den zwei Sauerstoffatomen.

Das Ergebnis (Tab. 7.2) zeigt, dass ein Wassermolekül im simulierten Wassersystem mindestens eine und maximal sieben Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Die meisten Wassermoleküle bilden drei bis fünf Wasserstoffbrücken aus. Ihr Prozentsatz liegt bei insgesamt 97,16 %. Durchschnittlich bildet ein Wassermolekül 3,96 Wasserstoffbrücken aus. Dieser Wert entspricht der maximalen Anzahl der Wasserstoffbrücken beim Tetraedermodell (vier), die ein Wassermolekül besitzen kann.

Weil der Prozentsatz der ein bis zwei Wasserstoffbrücken ausbildenden Wassermoleküle (1,84 %) etwa gleich der Abweichung der dielektrischen Absorption aus der MD-Simulation zur Debye'schen Gleichung im zweiten Relaxationsbereich (Abb.6.5) ist, werden die Wassermoleküle unseres simulierten Wassersystems nach diesem Prozentsatz in zwei Gruppen aufgeteilt. Eine Gruppe besteht aus drei bis sieben Wasserstoffbrücken ausbildenden Wassermolekülen. Die andere Gruppe besteht aus ein bis zwei Wasserstoffbrücken ausbildenden Wassermolekülen. Diese Aufteilung in zwei Gruppen legt die Existenz zweier Relaxationsprozesse im Wassersystem nahe. Die Wassermoleküle der ersten Gruppe sind mit vielen Wasserstoffbrücken weniger beweglich und sollten zu einer längeren Relaxationszeit führen. Hingegen sollten die Wassermoleküle der zweiten Gruppe zu einer kürzeren Relaxationszeit führen.

7.2 Effekt der Rotationen der Wassermoleküle

Nach der Debye'schen Theorie wird die dielektrische Hauptrelaxationsabsorption durch die Ausrichtung der Dipole verursacht. In diesem Abschnitt wird versucht, das Verhältnis zwischen der Ausrichtung des Wassermoleküls beim Anlegen eines äußeren Feldes und

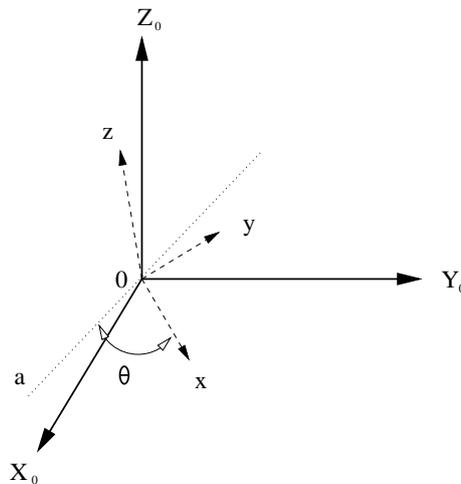


Abbildung 7.3: Die geometrische Beziehung zwischen dem Koordinatensystem $X_0Y_0Z_0$ des Gesamtsystems und dem auf dem Wassermolekül befestigten Koordinatensystem xyz . Die beiden Koordinatensysteme haben hier den gleichen Ursprung. Die punktierte Gerade a ist die Schnittgerade der von X_0 - und Z_0 -Achse aufgespannten Ebene und der von x - und z -Achse aufgespannten Ebene. θ ist der Schnittwinkel der Gerade a mit der x -Achse.

der dielektrischen Relaxation des Wassersystems zu verdeutlichen.

Wie bereits im Abschnitt 6.1 erwähnt, sollte sich die bei 19000 GHz lokalisierte breite Resonanzabsorption aus drei Eigenrotationsabsorptionen zusammensetzen, die von den Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen (Abb. 6.3) beigetragen werden. Weil nach der Debye'schen Theorie die Ausrichtung der Wassermoleküle beim Anlegen eines äußeren Feldes die dielektrische Absorption im Relaxationsbereich unter 1000 GHz verursacht, wird vermutet, dass sich die dielektrische Absorption im Relaxationsbereich auch aus drei Relaxationsabsorptionen zusammensetzen sollte, die ebenfalls von den Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen beigetragen werden. Um diese Vermutung zu überprüfen, werden die Rotationen der Wassermoleküle um zwei Hauptträgheitsachsen rückgängig gemacht. Die Wassermoleküle rotieren dann nur um eine Hauptträgheitsachse. Dadurch kann der Beitrag der Rotationen der Wassermoleküle um eine bestimmte Hauptträgheitsachse zur dielektrischen Relaxationsabsorption untersucht werden.

Die dielektrische Absorption, die von den Rotationen der Wassermoleküle um eine bestimmte Hauptträgheitsachse herrührt, wird aus

den Trajektorien in den im folgenden beschriebenen sechs Schritten berechnet:

1) Translation aller Wassermoleküle: Zunächst wird der Schwerpunkt jedes Wassermoleküls berechnet. Dann werden alle Wassermoleküle verschoben, so dass der Schwerpunkt jedes Wassermoleküls im Ursprung des Gesamtsystems liegt.

2) Berechnung des körperfesten Koordinatensystems des Wassermoleküls: Jedes Wassermolekül hat ein eigenes körperfestes Koordinatensystem xyz (Abb. 6.3), dessen Ursprung im Schwerpunkt des Wassermoleküls liegt. Der Schwerpunkt des Sauerstoffatoms liegt auf der z -Achse des körperfesten Koordinatensystems und zwar im positiven Bereich. Die drei Schwerpunkte des Sauerstoffatoms und der beiden Wasserstoffatome stehen auf der von der z - und y -Achse aufgespannten Ebene. Sei \mathbf{r}_O der Vektor vom Schwerpunkt des Wassermoleküls zum Schwerpunkt des Sauerstoffatoms, \mathbf{r}_{H2} der Vektor vom Schwerpunkt des Wassermoleküls zum Schwerpunkt des zweiten Wasserstoffatoms, dann ist die positive Richtung der x -Achse gleich der Richtung von $\mathbf{r}_{H2} \times \mathbf{r}_O$. Das körperfeste Koordinatensystem wird für jedes Wassermolekül mit der obigen Definition berechnet. Die x -, y - und z -Achse des körperfesten Koordinatensystems sind als die drei Hauptträgheitsachsen des Wassermoleküls definiert.

3) Bestimmung des Rotationswinkels: In diesem Schritt wird der Rotationswinkel des Wassermoleküls um eine bestimmte Hauptträgheitsachse bestimmt. Das in Abbildung 7.3 gezeigte Koordinatensystem $X_0Y_0Z_0$ des Gesamtsystems hat denselben Ursprung wie das des körperfesten Koordinatensystems xyz des Wassermoleküls. Die Gerade a ist die Schnittgerade der von der X_0 - und Z_0 -Achse aufgespannten Ebene und der von der x - und z -Achse aufgespannten Ebene. Der Winkel θ ist der Schnittwinkel der Gerade a mit der x -Achse. θ wird für jedes Wassermolekül nach geometrischen Beziehungen mit derselben von der X_0 - und Z_0 -Achse aufgespannten Ebene und unterschiedlicher von der x - und z -Achse aufgespannten Ebenen bestimmt. Jedes Wassermolekül i hat eigenen Winkel θ_i , der sich im Lauf der Zeit ändert. Daher kann θ_i als der Rotationswinkel des Wassermoleküls i um die z -Achse betrachtet werden.

4) Rotation der Wassermoleküle: Um die Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen rückgängig zu machen, werden die Koordinaten der Atome jedes Wassermoleküls vom Koordinatensystem $X_0Y_0Z_0$ des Gesamtsystems in das eigene körperfeste

Koordinatensystem xyz transformiert. Seien $\mathbf{i}_0, \mathbf{j}_0$ und \mathbf{k}_0 die Einheitsvektoren des Koordinatensystems $X_0Y_0Z_0$ des Gesamtsystems, $\mathbf{i}_i, \mathbf{j}_i$ und \mathbf{k}_i die Einheitsvektoren des körperfesten Koordinatensystems xyz eines Wassermoleküls i und $\mathbf{r}_{0i} = (x_{0i}, y_{0i}, z_{0i})$ die Koordinate eines Atoms des Wassermoleküls i im Koordinatensystem $X_0Y_0Z_0$. Die Koordinate dieses Atoms kann vom Koordinatensystem $X_0Y_0Z_0$ durch die Transformationsmatrix \mathbf{T}_i in das körperfeste Koordinatensystem xyz transformiert werden mit

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{ti} &:= \begin{pmatrix} x_{ti} \\ y_{ti} \\ z_{ti} \end{pmatrix} = \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{r}_{0i} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{i}_i \mathbf{i}_0 & \mathbf{i}_i \mathbf{j}_0 & \mathbf{i}_i \mathbf{k}_0 \\ \mathbf{j}_i \mathbf{i}_0 & \mathbf{j}_i \mathbf{j}_0 & \mathbf{j}_i \mathbf{k}_0 \\ \mathbf{k}_i \mathbf{i}_0 & \mathbf{k}_i \mathbf{j}_0 & \mathbf{k}_i \mathbf{k}_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{0i} \\ y_{0i} \\ z_{0i} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Jedes Wassermolekül hat also eine eigene Transformationsmatrix, die von dem körperfesten Koordinatensystem xyz abhängt. Nach diesen Koordinatentransformationen werden die Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen rückgängig gemacht.

5) Rotation um die z -Achse: Alle Wassermoleküle werden um die z -Achse mit dem im Schritt 3 bestimmten Rotationswinkel θ_i gedreht. Damit tritt die Rotation der Wassermoleküle um die z -Hauptträgheitsachse auf. Durch die folgende Transformationsmatrix \mathbf{R}_{zi} ergibt sich die Koordinate eines Atoms des um die z -Achse rotierenden Wassermoleküls i

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{zi} &:= \begin{pmatrix} x_{zi} \\ y_{zi} \\ z_{zi} \end{pmatrix} = \mathbf{R}_{zi} \cdot \mathbf{r}_{ti} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i & 0 \\ -\sin \theta_i & \cos \theta_i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{ti} \\ y_{ti} \\ z_{ti} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

6) Berechnung der dielektrischen Absorption: Weil die Gesamtladung des Wassermoleküls Null ist, bleibt sein Dipolmoment gemäß Gleichung (4.1) von der Koordinatentranslation unbeeinflusst. Die im Schritt 5 resultierenden Koordinaten der Wassermoleküle müssen nicht in die ursprünglichen Positionen verschoben werden. Aus diesen Koordinaten wird die normierte Autokorrelationsfunktion $\Phi(\tau)$ des gesamten Dipolmoments $\mathbf{M}(t)$ gemäß Gleichung (4.8) berechnet.

Nach Gleichung (4.9) ergibt sich schließlich die dielektrische Absorption (Abb. 7.4 (c)), die von der Rotation der Wassermoleküle um die z -Achse beigetragen wird.

Analog kann die dielektrische Absorption, die von der Rotation der Wassermoleküle um die x -Achse bzw. um die y -Achse beigetragen wird, berechnet werden. Die im Schritt 5 angewendeten Transformationsmatrizen sind

$$\mathbf{R}_{xi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_i & -\sin \theta_i \\ 0 & \sin \theta_i & \cos \theta_i \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

und

$$\mathbf{R}_{yi} = \begin{pmatrix} \cos \theta_i & 0 & -\sin \theta_i \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta_i & 0 & \cos \theta_i \end{pmatrix}. \quad (7.4)$$

Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.4 (a) und (b) dargestellt.

Die in Abbildung 7.4 dargestellten dielektrischen Absorptionen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die ursprüngliche dielektrische Absorption (Abb. 6.1). In allen drei Bildern (a), (b) und (c) erkennt man im hohen Frequenzbereich bei $4,7 \cdot 10^4$ GHz und $1,0 \cdot 10^5$ GHz die Absorptionsspitzen der Eigenschwingungen, die im Vergleich zur ursprünglichen dielektrischen Absorption bei gleichen Frequenzen liegen. Dies zeigt, dass unsere Berechnungen richtig sind, weil die Eigenschwingungen nach den rückgängigen Rotationen der Wassermoleküle um zwei Hauptträgheitsachsen unverändert bleiben sollten.

Im Frequenzbereich zwischen 10^4 GHz und $3 \cdot 10^4$ GHz liegt jeweils eine Eigenrotationsabsorption. Diese Absorption sollte von der Eigenrotationen der Wassermoleküle um die jeweilige Hauptträgheitsachsen beigetragen werden.

Im Hauptrelaxationsbereich sind die Hauptrelaxationsabsorptionen in den drei Abbildungen deutlich erkennbar. Auffällig ist, dass das Absorptionsmaximum im Bild (a) etwa 40 mal höher als das im Bild (b) bzw. (c) ist. Dies weist darauf hin, dass die dielektrische Absorption, die von der Rotation der Wassermoleküle um die x -Hauptträgheitsachse beigetragen wird, der Hauptbeitrag zur gesamten dielektrischen Absorption im Hauptrelaxationsbereich ist. Wie im Abschnitt 7.1 bereits erwähnt, verursachen die Wassermoleküle, die drei bis sieben Wasserstoffbrücken ausbilden, die dielektrische Absorp-

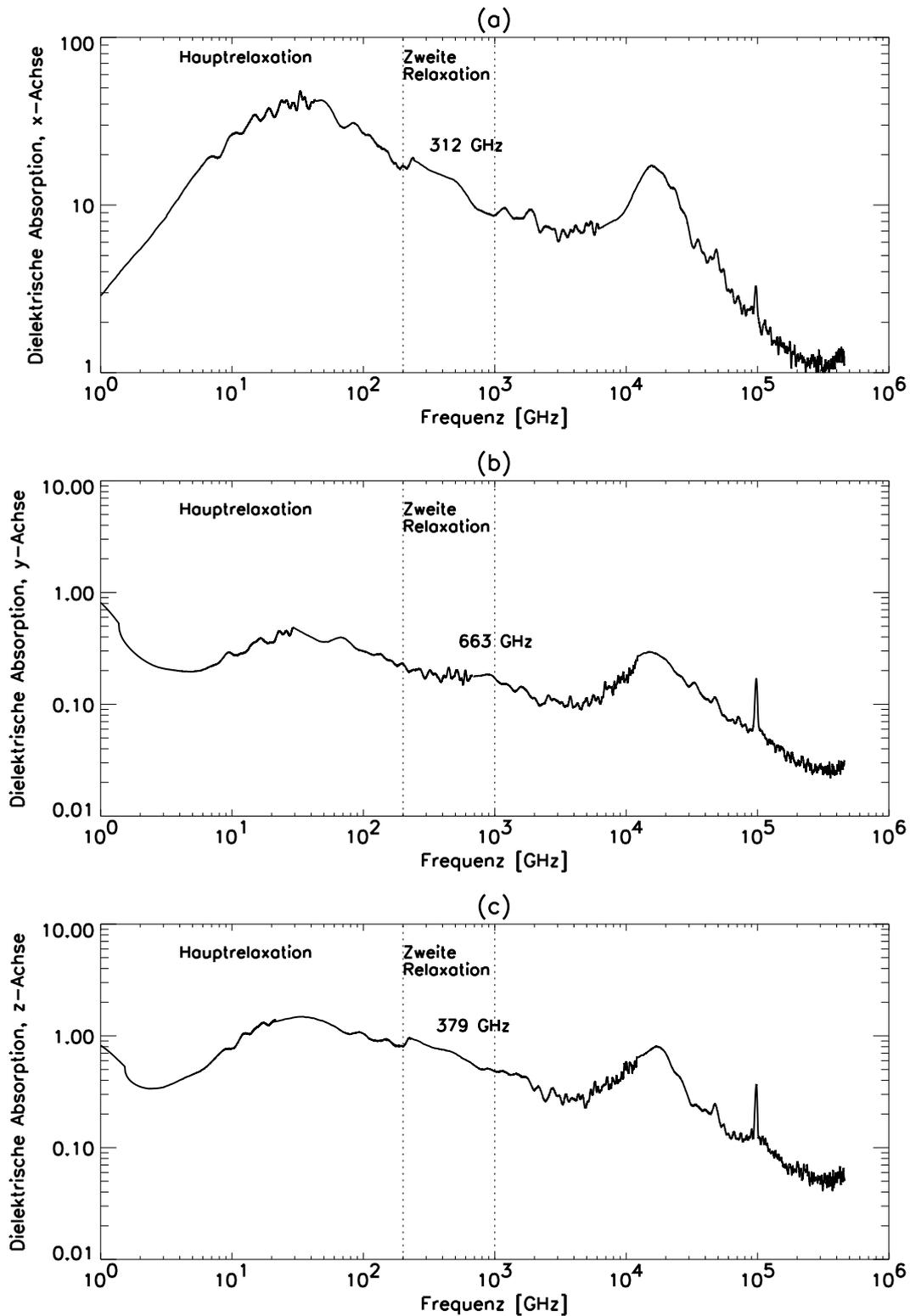


Abbildung 7.4: Dielektrische Absorptionen, die von der Rotation der Wassermoleküle um die x -Hauptträgheitsachse, die y -Hauptträgheitsachse oder die z -Hauptträgheitsachse beigetragen werden. Die Frequenzen der Absorptionsmaxima der zweiten Relaxation werden gezeigt.

tion im Hauptrelaxationsbereich. Dies veranlasst nicht nur die langsame Rotation der Wassermoleküle, sondern auch die Rotationsrichtung zu beschränken. Wassermoleküle mit vielen Wasserstoffbrücken haben die Tendenz, ausschließlich um die x -Hauptträgheitsachse zu rotieren.

Im zweiten Relaxationsbereich befindet sich jeweils eine Relaxationsabsorption (siehe Abbildung 7.4). Diese drei Absorptionen lokalisieren unterschiedlich im zweiten Relaxationsbereich. Die Absorptionen (Abbildungen (a) und (c)), die von den Rotationen der Wassermoleküle um die x - bzw. z -Hauptträgheitsachse beigetragen werden, liegen im gleichen Frequenzbereich. Die Absorption (Abbildung (b)), die von der Rotation der Wassermoleküle um die y -Hauptträgheitsachse beigetragen wird, liegt im höheren Frequenzbereich als die der anderen beiden. Dies zeigt die unterschiedlichen Beiträge der Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen zur dielektrischen Absorption im zweiten Relaxationsbereich. Folglich sollte sich die ursprüngliche dielektrische Absorption im zweiten Relaxationsbereich aus den drei Absorptionen zusammensetzen, die von der Rotation der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen beigetragen wird. Um die genauen Positionen der drei Absorptionen zu lokalisieren, wird die dielektrische Absorptionskurve gemäß der modifizierten Debye'schen Gleichung

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_{0i} - \varepsilon_i)\omega\tau_{0i}}{1 + \omega^2\tau_{0i}^2} + \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_\infty)\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2} \quad (i = x, y, z) \quad (7.5)$$

mit einer Hauptrelaxationszeit τ_{0i} und einer zweiten Relaxationszeit τ_i jeweils für Abbildung (a), (b) und (c) der Figur 7.4 angepasst. Dabei entsprechen die Indizes x, y, z den Hauptträgheitsachsen des Wassermoleküls. Die dielektrische Konstante bei unendlich hoher Frequenz ε_∞ ist gleich 1. ε_{0i} ist die gefittete dielektrische Konstante im Hauptrelaxationsbereich, ε_i die gefittete dielektrische Konstante im zweiten Relaxationsbereich. Alle gefitteten Werte sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Es ergeben sich die Frequenzen

$$f'_x = 312 \text{ GHz}, \quad f'_y = 663 \text{ GHz} \quad \text{und} \quad f'_z = 379 \text{ GHz} \quad (7.6)$$

der Absorptionsmaxima im zweiten Relaxationsbereich gemäß Gleichung (3.31) mit $2\pi f_i \tau_i = 1$. Diese Frequenzen korrelieren mit den drei Hauptträgheitsmomenten des Wassermoleküls, die im Abschnitt 6.1 berechnet wurden. Je größer das Trägheitsmoment, desto kleiner ist die entsprechende Absorptionsfrequenz.

Wie im Abschnitt 7.1 bereits erwähnt, sollte der Relaxationsprozess im zweiten Relaxationsbereich von den Wassermolekülen, die eine

| Hauptrelaxationszeiten [ps] | | dielektrische Konstanten | | zweite Relaxationszeiten [ps] | | dielektrische Konstanten | |
|-----------------------------|-----|--------------------------|-----|-------------------------------|------|--------------------------|-----|
| τ_{0x} | 8,6 | ε_{0x} | 112 | τ_x | 0,51 | ε_x | 23 |
| τ_{0y} | 6,0 | ε_{0y} | 2,3 | τ_y | 0,24 | ε_y | 1,3 |
| τ_{0z} | 5,2 | ε_{0z} | 3,1 | τ_z | 0,42 | ε_z | 1,6 |

Tabelle 7.3: Die gefitteten Relaxationszeiten und dielektrischen Konstanten im Hauptrelaxationsbereich bzw. zweiten Relaxationsbereich gemäß Gleichung (7.5) für die dielektrische Absorption in den Bildern (a), (b) und (c) der Abbildung 7.4.

oder zwei Wasserstoffbrücken ausbilden, verursacht werden. Solche Wassermoleküle werden bei der Rotation nur wenig von den Wasserstoffbrücken behindert und rotieren quasi frei. Deshalb erkennt man im zweiten Relaxationsbereich die Korrelation zwischen den drei Hauptträgheitsmomenten und den Frequenzen des Absorptionsmaxima, die von den Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen beigetragen werden.

7.3 Fit für die dielektrische Absorption

Gemäß der Analyse im letzten Abschnitt wird festgestellt, dass die Abweichung der dielektrischen Absorption von der Debye'schen Gleichung (3.29) im zweiten Relaxationsbereich von der kürzeren Relaxationszeit verursacht wird, die sich auf den Relaxationsprozess der Wassermoleküle mit einer oder zwei Wasserstoffbrücken bezieht. In diesem Abschnitt wird versucht, mit der im Abschnitt 6.2 bestimmten Hauptrelaxationszeit τ_0 und der drei im Abschnitt 7.2 bestimmten Relaxationszeiten τ_x, τ_y, τ_z des zweiten Relaxationsprozesses die ursprüngliche dielektrische Absorptionskurve aus der MD-Simulation zu fitten. Die modifizierte Debye'sche Gleichung ist

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_x)\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + \frac{(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\omega\tau_x}{1 + \omega^2\tau_x^2} + \frac{(\varepsilon_y - \varepsilon_z)\omega\tau_y}{1 + \omega^2\tau_y^2} + \frac{(\varepsilon_z - \varepsilon_\infty)\omega\tau_z}{1 + \omega^2\tau_z^2}. \quad (7.7)$$

Hier ist $\varepsilon_s = 81$ die statische dielektrische Konstante und $\varepsilon_\infty = 1$ die dielektrische Konstante bei unendlich hoher Frequenz. $\varepsilon_x, \varepsilon_y$ und ε_z sind die dielektrischen Konstanten bei den entsprechenden Frequenzen f'_x, f'_y , und f'_z . Der erste Summand beschreibt die Hauptrelaxation, die letzten drei die zweiten Relaxationen. Die gefitteten Werte sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.5 dar-

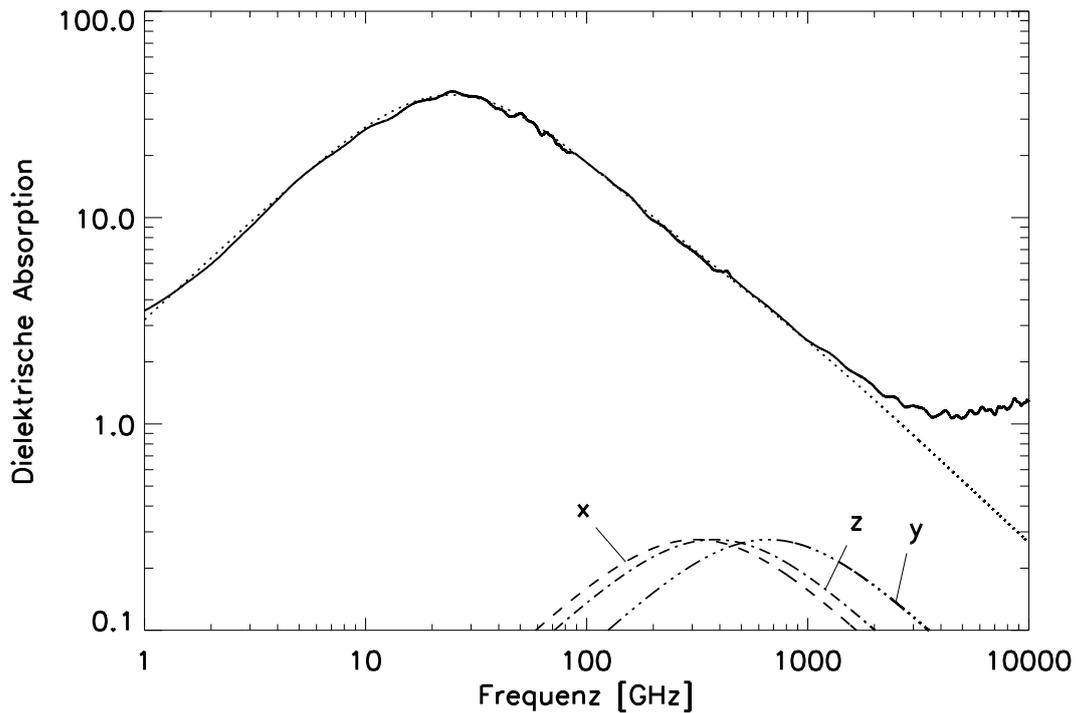


Abbildung 7.5: Fit für die dielektrische Absorption aus der MD-Simulation. Die punktierte Kurve bezeichnet die mit einer Hauptrelaxationszeit und drei Relaxationszeiten der zweiten Relaxation gerechnete dielektrische Absorption. Die unteren kleinen Kurven stellen die Beiträge der drei Relaxationszeiten der zweiten Relaxation dar. x , y , z entsprechen den drei in Abb. 6.3 definierten Hauptträgheitsachsen.

gestellt.

Die Abbildung 7.5 zeigt, dass für die dielektrische Absorption der MD-Simulation der Anteil der zweiten Relaxation ungefähr 2 % des Beitrags der Hauptrelaxation beträgt. Dieser Prozentsatz entspricht dem der Wassermoleküle im Wassersystem, die eine oder zwei Wasserstoffbrücken ausbilden. Dieses Ergebnis unterstützt die vorherige Analyse, dass solche Wassermoleküle die zweite dielektrische Relaxation verursachen.

Der Bereich guter Übereinstimmung ist zwischen 1 GHz und 1000 GHz. Außerhalb dieser Bereiche treten Abweichungen auf. Im Ramanpektrum von Wasser [29] lassen sich zwei Absorptionsmaxima bei 1800 GHz und 5400 GHz erkennen, die Winkel- und Streckschwingun-

| Hauptrelaxationszeit [ps] | | zweite Relaxationszeiten [ps] | | Frequenzen der Absorption [GHz] | | dielektrische Konstanten | |
|---------------------------|------|-------------------------------|------|---------------------------------|-----|--------------------------|------|
| τ_0 | 6,50 | τ_x | 0,51 | f'_x | 312 | ε_x | 2,65 |
| | | τ_y | 0,24 | f'_y | 663 | ε_y | 2,10 |
| | | τ_z | 0,42 | f'_z | 379 | ε_z | 1,55 |

Tabelle 7.4: Gefittete Hauptrelaxationszeiten, zweite Relaxationszeiten, Frequenzen der Absorptionsmaxima im zweiten Relaxationsbereich und die entsprechenden dielektrischen Konstanten aus der MD-Simulation.

gen der Wasserstoffbrücken zugeordnet werden können, welche in der Debye'schen Theorie nicht enthalten sind. Deshalb ist die Debye'sche Gleichung in diesem Bereich nicht mehr in der Lage, die dielektrische Absorption zu approximieren. Dies kann als ein eigenes Thema mit Hilfe der MD-Simulation weiter untersucht werden.

Durch Gleichung (7.7) kann die dielektrische Absorption im ganzen Relaxationsbereich (unter 1000 GHz) sehr gut beschrieben werden. Daher kann die von Collie *et al.* [5] ohne physikalischen Grund verwendete zusätzliche Relaxationszeit im zweiten Relaxationsbereich gemäß unserer Ergebnisse so erklärt werden, dass es sich um die Relaxationszeit zu dem Relaxationsprozess der Wassermoleküle mit ein oder zwei Wasserstoffbrücken handelt, genauer den Mittelwert der drei Relaxationszeiten τ_x , τ_y und τ_z , die sich auf die Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen beziehen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Mithilfe der Kubo'schen Theorie wurde das Spektrum der komplexen Dielektrizitätszahl aus der Trajektorie einer MD-Simulation berechnet, hierzu wurden die zeitlichen Fluktuationen der Gesamtpolarisation des Wassersystems analysiert. Es gibt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Dielektrizitätszahl aus der MD-Simulation und der aus den Experimenten, wenn man das temperaturabhängige Verhalten der Dielektrizitätszahl berücksichtigt. Die charakteristische Form des Spektrums im Bereich der Relaxation, der Libration und der Eigenschwingungen wurde durch die Simulation qualitativ und quantitativ reproduziert.

Die Relaxation von Molekülen mit permanentem Dipolmoment bei Anlegen eines äußeren Feldes lässt sich über die Debye'sche Theorie modellieren. Die von Collie *et al.* [5] postulierte zweite Relaxation erhält durch die Analysen der vorliegenden Arbeit eine physikalische Begründung: Die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen erfolgt über Wasserstoffbrücken. Die Zahl der Wasserstoffbrücken, die ein Molekül ausbildet, ist ein Maß dafür, wie stark es mit seiner Umgebung wechselwirkt. Die Moleküle lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: Die der ersten Gruppe bilden drei bis sieben, die der zweiten ein bis zwei Wasserstoffbrücken aus. Ihr Zahlenverhältnis entspricht dem Verhältnis der Amplituden der ersten und der zweiten Relaxation. Moleküle der zweiten Gruppe können sich freier bewegen als die der ersten Gruppe und somit schneller relaxieren.

Das Spektrum der Dielektrizitätszahl wurde in dieser Arbeit nach den Beiträgen der Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen aufgeteilt. Aus den Teilspektren lassen sich zwei Folgerungen ziehen: 1) Wassermoleküle mit vielen Wasserstoffbrücken haben die Tendenz, ausschließlich um die Normale der Molekülebene

zu rotieren. 2) Die dielektrische Absorption im zweiten Relaxationsbereich setzt sich aus drei Relaxationsabsorptionen zusammen, die von den Rotationen der Wassermoleküle um die drei Hauptträgheitsachsen beigetragen werden. Die zugehörigen Relaxationszeiten korrelieren mit den drei Hauptträgheitsmomenten, die im Abschnitt 6.1 berechnet wurden. Somit ist in diesem Bereich die Trägheit der Wassermoleküle mitbestimmend für die Form des Spektrums. Dies unterstützt die Hypothese, dass eine Reduzierung der Wechselwirkung den zweiten Relaxationsprozess bewirkt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. B. Hasted. *Aqueous Dielectrics*. Chapman and Hall, London, 1973.
- [2] P. Debye. *Polar Molecules*. Dover Publications, New York, 1945.
- [3] J. B. Hasted. Liquid water: Dielectric properties. In F. Franks, editor, *Water, a Comprehensive Treatise*, volume 1. Plenum Press, New York, 1972.
- [4] U. Kaatze. The Dielectric Properties of Water in Its Different States of Interaction. *J. Solu. Chem.*, 26:1049–1112, 1997.
- [5] C. H. Collie, J. B. Hasted, and D. M. Ritson. The Dielectric Properties of Water and Heavy Water. *Proc. Phys. Soc.*, 60:145, 1948.
- [6] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer, Berlin und Heidelberg, 1998.
- [7] *GROMACS User Manual*. Groningen, 2.1 edition, August 2000.
- [8] W. F. van Gunsteren and H. J. C. Berendsen. Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29:992–1023, 1990.
- [9] W. Lauterborn, T. Kurz, and M. Wiesenfeldt. *Coherent Optics*. Springer, Berlin, 1999.
- [10] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk. *Dielectrics in static fields*, volume 1 of *Theory of Electric Polarization*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [11] R. Kubo. The Fluctuation-Dissipation Theorem. *Rep. Prog. Phys.*, 29:255, 1966.
- [12] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk. *Dielectrics in time-dependent fields*, volume 2 of *Theory of Electric Polarization*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [13] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker. *Thermodynamik und statistische Mechanik*. Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1993.

- [14] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [15] E. Meyer and D. Guicking. *Schwingungslehre*. Vieweg, Braunschweig, 1974.
- [16] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, and K. Heinzinger. *Molekulardynamik*. Vieweg, Braunschweig, 1995.
- [17] G. S. Kell. Continuum theories of liquid water. In R. A. Horne, editor, *Water and Aqueous Solutions*, pages 331–376. John Wiley & Sons, Inc., Toronto, 1972.
- [18] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans. Interaction models for water in relation to protein hydration. In B. Pullman, editor, *Intermolecular Forces*, pages 331–342. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1981.
- [19] A. Kohlmeyer. *Randbedingungen und Parameter für Computersimulationen großer Wassersysteme*. PhD thesis, Universität Ulm, 2000.
- [20] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [21] D. A. Draegert, N. W. B. Stone, B. Curnutte, and D. Williams. Far-infrared spectrum of liquid water. *J. Opt. Soc. Amer.*, 56:64–69, 1966.
- [22] G. E. Walrafen. Raman and infrared spectral investigations of water structure. In F. Franks, editor, *Water, a Comprehensive Treatise*, volume 1. Plenum Press, New York, 1972.
- [23] H. Goldstein. *klassische Mechanik*. AULA-Verlag, Wiesbaden, 1991.
- [24] G. Sutmann. Structure formation and dynamics of water in strong external electric fields. *J. Elec. Chem.*, 450:289–302, 1998.
- [25] D. Hestenes. *New Foundations for Classical Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, London, 1999.
- [26] B. E. Sernelius. *Surface Modes in Physics*. Wiley-VCH, Berlin, 2001.
- [27] K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno, and Y. Kajihara. Dielectric relaxation of water and heavy water in the whole fluid phase. *J. Chem. Phys.*, 110:3026–3036, 1999.
- [28] A. H. Narten and H. A. Levy. Liquid water: Molecular correlation functions from x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.*, 55:2263–2269, 1971.

- [29] N. Agmon. Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the debye relaxation in water. *J. Phys. Chem.*, 100:1072–1080, 1996.
- [30] R. Laenen, C. Rauscher, and A. Laubereau. Dynamics of local substructures in water observed by ultrafast infrared hole burning. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2622–2625, 1998.
- [31] A. Luzar. Resolving the hydrogrn bond dynamics conundrum. *J. Chem. Phys.*, 113:10663–10675, 2000.