

Kapitel 2

Grundlagen

Zur Einführung in die verschiedenen Aspekte der von mir behandelten β -Cyclodextrinkristalle stelle ich im ersten Teil dieses Kapitels den Aufbau der Cyclodextrine vor (2.1). Ich gehe dann auf Wasserstoffbrückenbindungen ein (2.2), die bei der Stabilisierung der Struktur der Moleküle in Kristallen einen wesentlichen Anteil haben. Anschließend gebe ich einen Überblick der verschiedenen Unordnungstypen im molekularen und kristallinen Bereich (2.3). Dies ist wichtig für den Vergleich und die Interpretation meiner Daten aus der Computersimulation mit Meßdaten aus den Experimenten (Steiner & Koellner 1994). Darauf folgt eine Einführung der Energiefunktion, die zur Computersimulation der Molekulardynamik (MD) verwendet wird (2.4). Abschließend löse ich die Diffusionsgleichung für den Fall der Diffusion durch eine Kugelschale (2.5), deren Ergebnis ich für meine Bestimmung des Diffusionsweges von Wassermolekülen durch die Cyclodextrinkristalle benötige, und beschreibe die Kugeleinteilung zur Bestimmung der Richtungsmaxima.

2.1 Cyclodextrine

2.1.1 Allgemeine Einführung

Cyclodextrine können durch enzymatischen Abbau aus Stärke gewonnen werden (Schardinger 1904, Schardinger 1911, Freudenberg & Meyer-Delius 1938 und French et al. 1949). Stärke besteht zu 10 bis 30 % aus Amylose und zu 70 bis 90 % aus Amylopectin (Latscha & Klein 1982). Beide sind aus D-Glucoseeinheiten zusammengesetzt, die α -glycosidisch miteinander verknüpft sind.

In Abbildung 2.1 ist die Struktur von α ,D-Glucose dargestellt. Sie besteht aus einem Sechsring, dessen Positionen eins bis fünf – bei Zählung im Uhrzeigersinn – mit einem Kohlenstoffatom besetzt sind. Zwischen Position eins und fünf wird der Ringschluß über ein Sauerstoffatom auf der Position sechs vollzogen. An den Kohlenstoffatomen C(1) bis C(4) ist je eine Hydroxylgruppe gebunden, die an den Positionen eins, zwei und vier liegen unterhalb der Ringebene. Die Hydroxylgruppe, die an dem Kohlenstoffatom auf der Position drei gebunden ist, liegt oberhalb der Ringebene. Am Kohlenstoffatom der Position fünf ist eine CH_2OH -Gruppe gebunden. Dieses sechste Kohlenstoffatom liegt in Abbildung 2.1 ebenfalls oberhalb der Ringebene. An den Kohlenstoffatomen C(1) bis C(5) ist noch je ein Wasserstoffatom gebunden. Diese Bindung zeigt jeweils auf die andere Seite der Ringebene als die oben beschriebenen Bindungen. Bei der β ,D-Glucose sind am Kohlenstoffatom C(1) die Positionen der Hydroxylgruppe und des Wasserstoffatoms miteinander vertauscht.

Das Sauerstoffatom, mit dem der Ringschluß erfolgt, wird mit O(5) bezeichnet, die anderen Sauerstoffatome haben jeweils dieselbe Kennzahl wie die Kohlenstoffatome, an denen sie gebunden sind. Diese Bezeichnungen der Atome werden in den weiteren Erläuterungen verwandt. Die Wasserstoffatome an

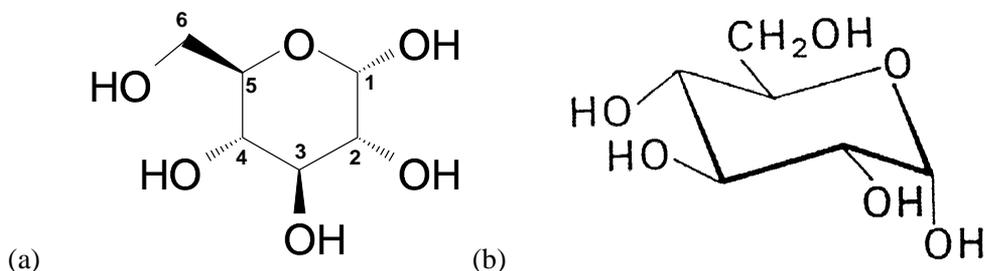


Abb. 2.1: Struktur der α ,D-Glucose: die Kohlenstoffatome sind im Uhrzeigersinn von eins bis sechs durchgezählt, beginnend rechts vom Ringschluß, der über das Sauerstoffatom erfolgt. (a) Projektion der Haworth-Formel: Die Sauerstoffatome an den gestrichelten Keilen liegen unterhalb der Ringebene, die an den schwarzen Keilen liegen oberhalb der Ringebene. (Diese und weitere Skizzen in dieser Form wurden mit dem Programm isidraw gezeichnet.) (b) Konformationsformel (sogenannte Sesselform; diese und alle weiteren Strukturformeln in Sesselform sind Christen 1982 entnommen).

den Kohlenstoffatomen werden analog durchnummeriert, die Wasserstoffatome an den Sauerstoffatomen erhalten zusätzlich ein O als Kennung zwischen dem H und der Kennzahl.

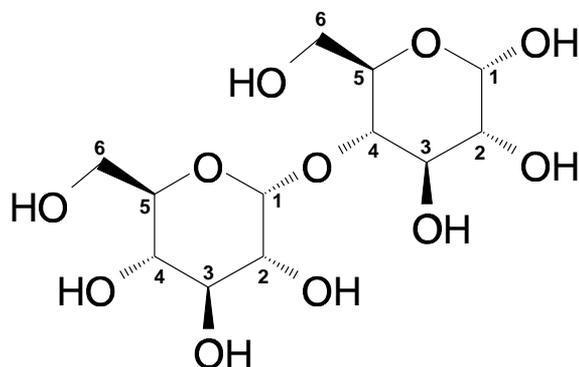


Abb. 2.2: Zwei α ,D-Glucosen mit einer $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Bindung: Die α ,D-Glucosen sind über ein Sauerstoffatom O(4) vom Kohlenstoffatom C(1) des einen Ringes zum Kohlenstoffatom C(4) des anderen Ringes gebunden. Diese Bindung liegt unterhalb der Ebene der Glucoseringe (Symbole wie in Abbildung 2.1).

Die Glucoseeinheiten von Amylose und Amylopectin sind über eine $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Bindung miteinander verbunden, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, d. h. daß das C(1)-Atom der einen Glucose über ein Sauerstoffatom mit dem C(4)-Atom der anderen Glucose verknüpft ist. Eine $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Bindung liegt vor, da die Verknüpfung unterhalb der Glucoseringe liegt. Das bindende Sauerstoffatom wird mit O(4) bezeichnet. Es gibt kein Sauerstoffatom mit der Benennung O(1).

Wird am C(1)-Atom die Bindung zum Sauerstoffatom mit der zum Wasserstoffatom getauscht, d. h. die Sauerstoffbindung liegt jetzt oberhalb des Glucoseringes, so entsteht eine $\beta(1 \rightarrow 4)$ -Bindung. Dabei ist zu beachten, daß dann der zweite Glucosering um 180° gedreht ist (siehe Abbildung 2.3). Diese Drehung der Ringebene führt bei Bindungen gleichen Typs von weiteren Glucoseeinheiten zu einem Wechsel von oberhalb und unterhalb der Ringebene liegenden Bindungen zwischen den Glucoseringen und so zu den für Cellulose typischen Ketten (siehe Abbildung 2.4).

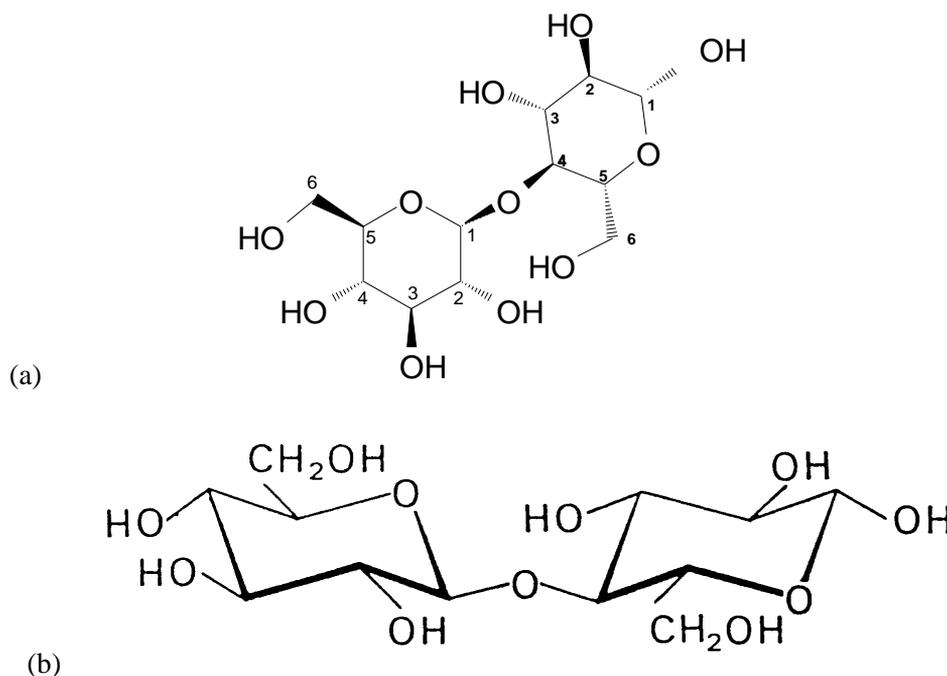


Abb. 2.3: Zwei β ,D-Glucosen mit einer $\beta(1 \rightarrow 4)$ -Bindung: Die β ,D-Glucosen sind über ein Sauerstoffatom O(4) vom Kohlenstoffatom C(1) des einen Ringes zum Kohlenstoffatom C(4) des anderen Ringes gebunden. Sowohl die Bindung zum C(4) des einen wie zum C(1) des anderen Glucoserings liegt oberhalb der Ringebene (Symbole und Erklärung von (a) und (b) wie in Abbildung 2.1).

Durch mehrere gleichartige $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Bindungen, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, entsteht in der Amylose – siehe Abbildung 2.5 – eine links-gängige Schraube mit sechs Glucoseeinheiten pro Windung (Winter & Sarko 1974a, Winter & Sarko 1974b, Murphy et al. 1975 und Banks & Greenwood 1975). Eine Windung der Stärke-Schraube kann von Cyclodextrin-Glucosyltransferasen abgelöst und die beiden Enden des Fragments zu zyklischen Molekülen zusammengefügt werden. Ein Zusammenschluß von fünf oder weniger Glucoseeinheiten ist dabei aus Spannungsgründen nicht möglich (Sundarajan & Rao 1970). Die Hauptfraktionen enthalten α -, β - und γ -Cyclodextrin¹ (mit sechs, sieben bzw. acht Glucoseeinheiten). Die Zusammensetzung der erhaltenen Cyclodextrine ist abhängig vom Enzym und kann durch die Zugabe organischer Verbindungen beeinflusst werden (French 1957).

Cyclodextrine haben die Form eines Kegelstumpfes. Die Abbildung 2.6 zeigt einen β -Cyclodextrinring in Aufsicht. Die kleinere Öffnung befindet sich oberhalb, die größere unterhalb der Zeichenebene. Bei den α -, β - und γ -Cyclodextrinen bilden die Seiten, bei denen die Sauerstoffatome O(6) liegen, den kleineren Innenradius. Die Sauerstoffatome O(2) und O(3) befinden sich auf der äußeren Seite der breiteren Basis der Cyclodextrinringe. Die C(6)H₂-Gruppen sorgen im Innenraum der Cyclodextrinringe für eine hydrophobe Umgebung. Nach außen sind die Cyclodextrine durch die Hydroxylgruppen hydrophil. Dieser Strukturaufbau kann die Löslichkeit in Wasser bei Einschlußverbindungen positiv beeinflussen (Saenger 1980).

¹Hier werden im Gegensatz zu der Bindungsbenennung die griechischen Buchstaben zur Zählung der Anzahl der Glucosen in den Cyclodextrinen benutzt.

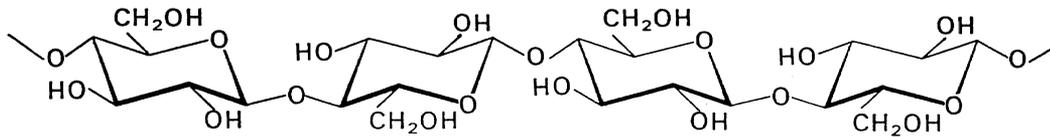


Abb. 2.4: Cellulose mit der $\beta(1 \rightarrow 4)$ -Bindung (Konformationsformel).

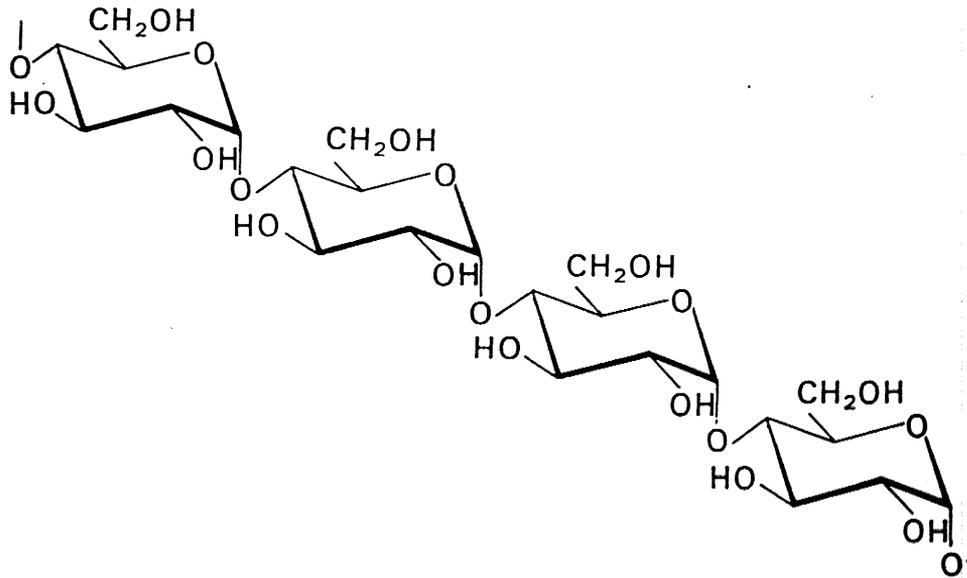


Abb. 2.5: Amylose mit der $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Bindung (Konformationsformel).

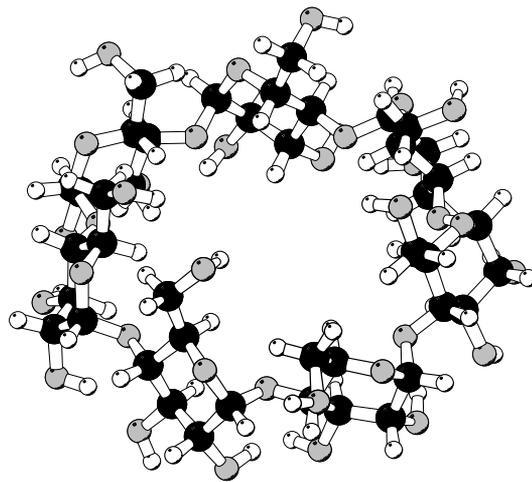


Abb. 2.6: Aufsicht auf einen β -Cyclodextrinring: Sie zeigt von der kleinen Öffnung in Richtung zur großen Öffnung. Beschreibung des Farbschemas: schwarze Kugeln: Kohlenstoffatome; graue Kugeln: Sauerstoffatome; weiße Kugeln: Wasserstoffatome; weiße Stifte: Bindungen zwischen den Atomen. (Diese und die weiteren *ball and stick* Darstellungen wurden mit dem Programm Molscrip erstellt (Kraulis 1991).)

Es gibt auch Cyclodextrine mit neun, zehn, elf, zwölf, dreizehn und vierzehn Glucoseeinheiten, sie werden mit δ -, ϵ -, ζ -, η -, ϑ - und ι -Cyclodextrin durchbuchstabiert (French 1957, French et al. 1965, Fujiwara et al. 1990, Miyazawa et al. 1995 und Jacob et al. 1998). Neun Glucoseeinheiten bilden eine zu lange Kette für eine gleichmäßige Kegelstruktur, wie sie bei den α -, β - und γ -Cyclodextrinen zu finden ist. Deshalb bilden die δ -Cyclodextrine eine Ellipse mit einem Knick in der Ausrichtung einer $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -Bindung (Fujiwara et al. 1990). Auch ζ -, η - und ϑ -Cyclodextrine haben keine Kegelstumpfform mehr, sondern sind durch Knicke deformiert, so daß die Cyclodextrine mit mehr als acht Glucoseeinheiten in ihrer Fähigkeit, größere Gastmoleküle aufzunehmen, eingeschränkt sind (Szejtli 1998).

Beim ϵ -Cyclodextrin bilden sich zwei Knicke, die einander gegenüberliegen. Diese Knicke können sich wie Defekte durch den Ring bewegen. Im Falle des ι -Cyclodextrin liegen die beiden Knicke einander nicht gegenüber. In beiden Fällen sind die Moleküle schmetterlingsähnlich (Jacob et al. 1998).

2.1.2 Cyclodextrinkristalle

Cyclodextrine bilden bei der Kristallisation Kanal- oder Käfigstrukturen (McMullan et al. 1973), bei denen die Cyclodextrinmoleküle geldrollenartig gestapelt oder gegeneinander versetzt angeordnet sind (Saenger 1980).

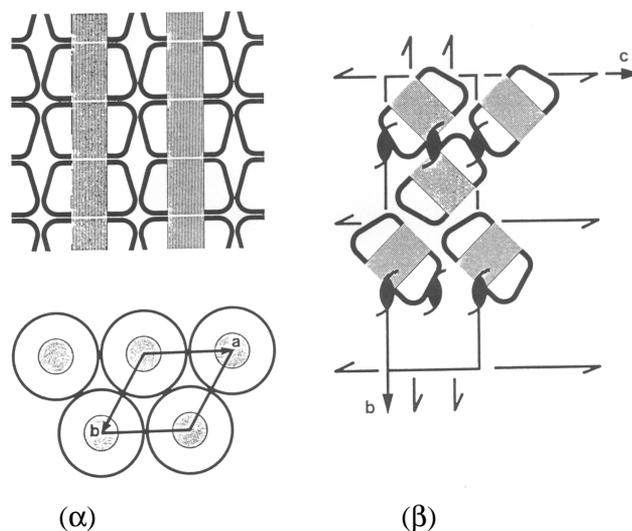


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau von Cyclodextrinkristallen (dem Übersichtsartikel von Saenger 1980 entnommen) (α) Seitenansicht und Aufsicht einer Kanalstruktur gebildet durch gestapelte Cyclodextrinringe (β) Seitenansicht von Cyclodextrinringen entlang der Kristallachse a: Die Anordnung der Cyclodextrinringe bildet eine Struktur kleiner Räume (Käfige).

In Abbildung 2.7 sind Kristallstrukturen schematisch dargestellt. In Teil (α) ist oben eine Seitenansicht und unten eine Aufsicht auf eine Kanalstruktur zu sehen. Die Kanäle werden durch die Cyclodextrinringe gebildet, die bei diesem Beispiel wechselweise mit den engen bzw. den breiten Öffnungen einander zugekehrt gestapelt sind. Die Kanäle sind hexagonal zueinander angeordnet. Bei diesem Kristallaufbau ist auch ein Einschluß von längeren Gastmolekülen möglich, die den Innenraum von zwei oder mehr Cyclodextrinringen einnehmen.

In Teil (β) ist das Schema einer Käfigstruktur abgebildet. Bei einer Seitenansicht bilden die Mäntel der Cyclodextrinringe ein Fischgrätzmuster (McMullan et al. 1973 und Saenger 1985). Die Ringöffnungen werden dabei jeweils zum größten Teil von der Seite eines benachbarten Cyclodextrinringes verdeckt.

Dadurch wird der Kristall in kleinere Räume eingeteilt. Zum einen sind es die Innenräume der Cyclodextrine, zum anderen können es die Zwischenräume zwischen den einzelnen Cyclodextrinen sein, die keine Verbindung miteinander haben und somit für Lösungsmittelmoleküle Käfige bilden können.

Cyclodextrine mit längeren Gastmolekülen bilden dabei Kanalstrukturen, während die β -Cyclodextrine, deren molekulare Dynamik ich mittels Computersimulationen untersuche in einer Käfigstruktur kristallisieren. β -Cyclodextrine sind dabei allerdings nicht auf Käfigstrukturen beschränkt, sondern können auch Kanalstrukturen bilden (Saenger 1985).

2.1.3 β -Cyclodextrin

Der Außendurchmesser der kegelförmigen β -Cyclodextrine wird durch die Wasserstoffatome an den C(3)-Atomen gebildet und beträgt 15.4 Å. Die Wasserstoffatome an den C(5)-Atomen begrenzen den Innendurchmesser des Kegelstumpfes auf 6.0 Å bis 6.4 Å (Saenger 1980), dabei wird eine Messung des Durchmessers der Öffnungen der Cyclodextrinringe an Kalottenmodellen durchgeführt. Die Höhe der Kegelstümpfe beträgt etwa 8.0 Å (Saenger 1980). In Tabelle 2.1 sind einige vergleichende Angaben zu Abmessungen und Eigenschaften von α -, β - und γ -Cyclodextrin aufgeführt.

	α -CD	β -CD	γ -CD
Anzahl von Glucose-Einheiten	6	7	8
Molekulargewicht [u]	972	1136	1297
Innendurchmesser [Å]	4.7 - 5.3	6.0 - 6.5	7.5 - 8.3
Höhe des Kegelstumpfes [Å]	7.9 \pm 0.1	7.9 \pm 0.1	7.9 \pm 0.1
Außendurchmesser [Å]	14.6 \pm 0.4	15.4 \pm 0.4	17.5 \pm 0.4
Innenraumvolumen [Å ³]	174	262	427
Kristallform	hexagonale Platten	monokline Parallelogramme	quadratische Prismen
Kristallwasser [%]	10.2	13.2 - 14.5	8.13 - 17.7

Tab. 2.1: Abmessungen und Eigenschaften von α -, β - und γ -Cyclodextrin (nach Szejtli 1998).

2.1.4 β -Cyclodextrinkristalle

Die β -Cyclodextrinkristalle (Steiner & Koellner 1994), die ich in dieser Arbeit behandle, gehören der Raumgruppe $P2_1$ an. Mit $P2_1$ wird ein monokliner Kristall mit einer Schraubendrehachse bezeichnet (Bergmann & Schaefer 1980). Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden bei verschiedenen Feuchten bei 18° C durchgeführt. Die Positionen der Sauerstoffatome der Wassermoleküle konnten dabei vollständig bestimmt werden. Sie sind zum Teil delokalisiert, so hat z. B. das Wassermolekül W5² drei mögliche Positionen, die es mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten (Besetzungswahrscheinlichkeiten) einnimmt. Die kristallographische Auflösung der Messungen beträgt 0.89 Å, und der R-Faktor der Verfeinerung liegt zwischen 0.059 und 0.068.

In Abbildung 2.8 ist eine Aufsicht eines der Kristalle entlang der b-Achse in *ball and stick* Darstellung gezeigt. Die Blickrichtung verläuft von der großen Öffnung der Cyclodextrinringe zu der kleinen Öffnung. Die Kristallachse b liegt senkrecht zur Bildebene. Die Wasserstoffatome sind wegen der Übersichtlichkeit in der Darstellung weggelassen. Zur Unterscheidung von den anderen Sauerstoffatomen sind die Sauerstoffatome der Wassermoleküle in blauer Farbe abgebildet. In grün sind die Kristallachsen a und c, die in der Bildebene liegen, eingetragen.

²Die Bezeichnung der Wassermoleküle habe ich von Steiner & Koellner 1994 übernommen.

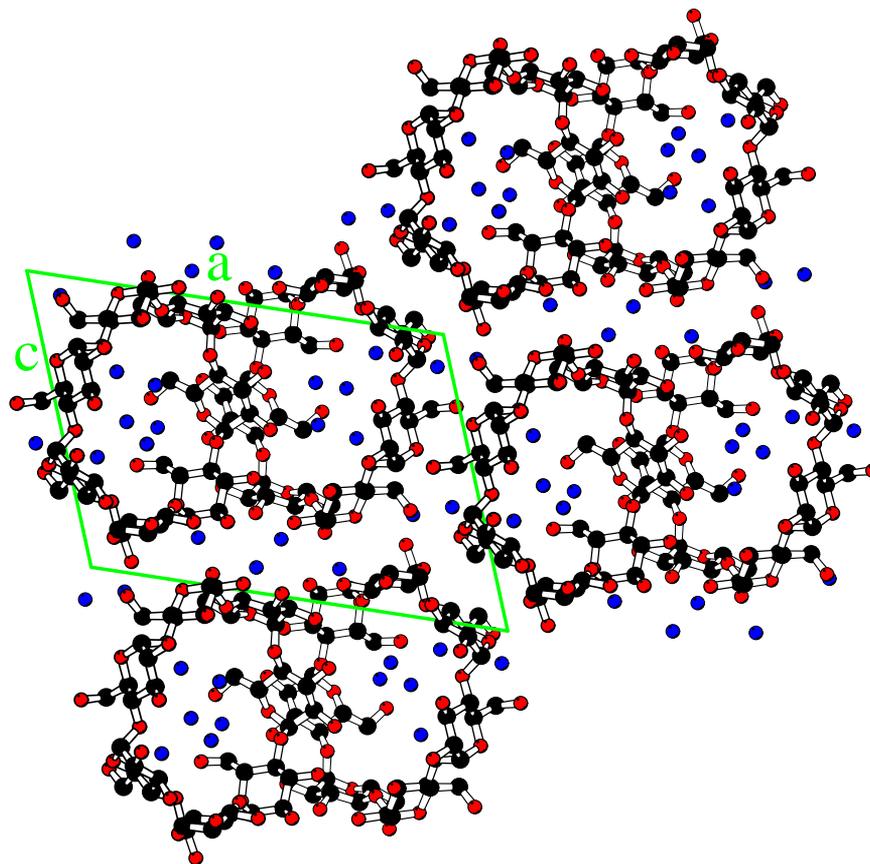


Abb. 2.8: Kristallaufbau in der von den Kristallachsen a und c aufgespannten Ebene: Aufsicht auf ein β -Cyclodextrinkristall entlang der Kristallachse b. Die Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsergründen weggelassen. Farbschema: grüne Linien: die Kristallachsen; blaue Kugeln: die Sauerstoffatome der Wassermoleküle; schwarze Kugeln: Kohlenstoffatome; rote Kugeln: Sauerstoffatome der β -Cyclodextrine; weiße Kugeln: Wasserstoffatome; weiße Stifte: Bindungen zwischen den Atomen.

Es befinden sich je zwei Cyclodextrine in einer Einheitszelle, die bei einer Projektion in die von a und c aufgespannte Ebene sich leicht überschneiden. Diese beiden Cyclodextrine lassen sich durch eine Drehung von 180° um die Kristallachse b ineinander überführen.

Die Abbildung 2.9 zeigt eine Seitenansicht der Kristalle. Auch hier habe ich für die Übersichtlichkeit der Darstellung die Wasserstoffatome weggelassen und die Sauerstoffatome der Wassermoleküle in blau eingetragen. Die Projektion in die von den Kristallachsen a und b aufgespannte Ebene zeigt sehr deutlich das Fischgrätzmuster, in dem die Cyclodextrine angeordnet sind. Die beiden Cyclodextrine innerhalb einer Einheitszelle liegen dabei um die Hälfte der Länge der Kristallachse b schräg versetzt übereinander.

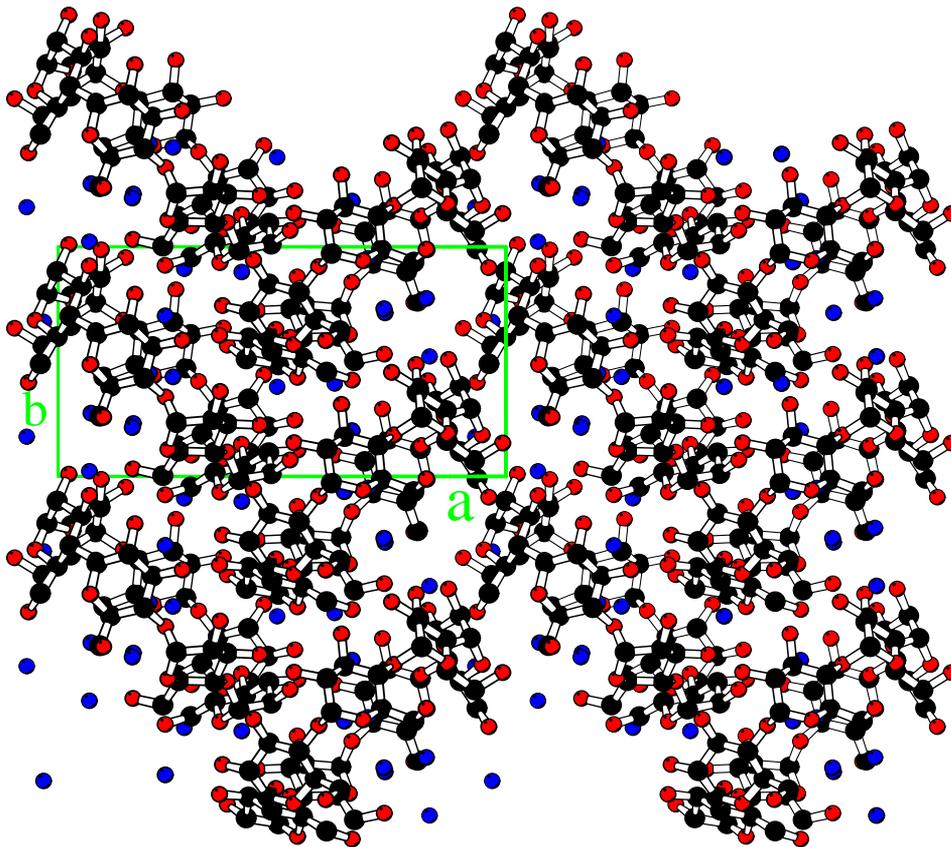


Abb. 2.9: Kristallaufbau in der von den Kristallachsen a und b aufgespannten Ebene: Seitenansicht eines β -Cyclodextrinkristalls entlang der Kristallachse c. Die Wasserstoffatome sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Farbschema wie in Abbildung 2.8.

Die geometrischen Maße der β -Cyclodextrinkristalle sind in der Tabelle 2.2 zusammengestellt. Die Einheitszellen haben die Maße $21 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ und einen Winkel zwischen den Kristallachsen a und c von 112° . Die Kristallachse b steht senkrecht auf dem Parallelogramm, das von a und c aufgespannt wird. Die Abnahme der Feuchte führt in den Kristallabmessungen zu einer stetigen Abnahme in den Längen der Kristallachsen a und b – um 2 % bei Abnahme von 100 % auf 15 % Feuchte bei a und um knapp 2 % bei b – und einer stetigen Zunahme in der Länge der Kristallachse c – um 0.3 % für den gleichen Bereich –. Der Winkel β zwischen den Kristallachsen a und c nimmt ebenso stetig von 100 % zu 15 % Feuchte hin um insgesamt 1.5° ab.

Außerdem sind in der Tabelle 2.2 die Anzahlen der Wassermoleküle zu finden, die sich pro Cyclodextrin (CD) in den Kristallen bei den verschiedenen Feuchten befinden. In den beiden letzten Spalten der Tabelle ist eingetragen, mit wievielen Wassermolekülen ich die Computersimulationen bei vier bzw. 24 β -Cyclodextrinen durchgeführt habe, um die jeweilige Feuchte der kristallographischen Daten möglichst genau zu erreichen.

Feuchte	Einheitszelle					Anzahl der H ₂ O	
	a	b	c	β	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\beta\text{-CD}}$	24 β -CD	4 β -CD
<i>sym.</i>	21.283	10.322	15.092	112.41	12.00	288	–
100%	21.283	10.322	15.092	112.41	12.26	294	49
78%	21.233	10.294	15.103	112.22	11.89	285	48
58%	21.161	10.254	15.110	111.91	11.56	275	46
42%	21.080	10.192	15.131	111.58	11.19	269	45
15%	20.857	10.158	15.140	110.94	9.35	224	37

Tab. 2.2: Maße der Kristalleinheitszellen und Anzahl der in den Rechnungen verwendeten Wassermoleküle. Kristallachsen a, b und c in Å ; β : Winkel zwischen a und c; H₂O/ β -CD: Wassermoleküle pro β -Cyclodextrinmolekül; in den Spalten 24 β -CD, 4 β -CD: die Anzahl der Wassermoleküle, die bei der Computersimulation mit 24 bzw. 4 β -Cyclodextrinmolekülen benutzt werden. Die in der Tabelle mit *sym.* bezeichnete Zeile gibt die theoretische Konstellation bei exakt 12 Wassermolekülen pro β -Cyclodextrinmolekül an.

2.2 Wasserstoffbrücken

Wasserstoffbrückenbindungen entstehen durch anziehende elektrostatische Kräfte zwischen einem Donatoratom D des kovalenten Atompaars D – H, bei dem ein Wasserstoffatom H an ein elektronegatives Atom D gebunden ist, und einem nicht kovalent gebundenen nahen elektronegativen Akzeptoratom A. Durch eine Elektronenverschiebung vom Wasserstoffatom zum Donatoratom D entsteht ein zusätzliches Dipolmoment, das die Bindung verstärkt. Vom Charakter her wird die Bindung von Pauling 1939 als größtenteils ionisch beschrieben, die nur zwischen elektronegativen Atomen gebildet wird. Mögliche Donatoren und Akzeptoren sind in Tabelle 2.3 aufgelistet.

Donatoren	Akzeptoren
O–H	$\ddot{\text{O}}=\text{P}$
N–H	$\text{O}=\text{C}$, $\text{O}=\text{C}\langle$, $\alpha\text{C}_{\text{H}}$, $\alpha\text{C}_{\text{C}}$
$\ddot{\text{N}}\text{--H}$	$\ddot{\text{O}}=\text{S}$
S–H	$\text{N}\langle$, $\text{N}\langle$
C–H	$\text{S}=\text{C}\langle$

Tab. 2.3: Donatoren und Akzeptoren bei Wasserstoffbrückenbindungen (Jeffrey & Saenger 1994).

In der Literatur wird bei der Definition von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen starken und schwachen Bindungen unterschieden. Die Kriterien für die beiden Fälle sind in der Tabelle 2.4 aufgeführt. Für die Existenz einer Wasserstoffbrückenbindung dient bei Koehler et al. 1987a ein Abstandskriterium, bei dem eine Länge von höchstens 2.5 Å zwischen dem Wasserstoff- und dem Akzeptoratom nicht überschritten werden darf. Als Winkelkriterium wird der Winkel $\angle(\text{D} - \text{H} \cdots \text{A})$ zwischen dem Donator, dem Wasserstoffatom und dem Akzeptor gewählt. Dieser sollte größer als 135° sein, damit die Wechselwirkung als Wasserstoffbrücke gewertet wird. Diese Entscheidungen sind beim Abstandskriterium etwas strenger gewählt als sie in der Tabelle von Jeffrey & Saenger 1994 angegeben sind, während im

	starke Bindungen	schwache Bindungen
Bindungstyp	$F - H \cdots F^-$ $O - H \cdots O^-$ $F^+ - H \cdots O$ nur zwei Zentren-Bindungen	$D - H \cdots A$, wobei A ein elektronegatives Atom ist zwei, drei und vier Zentren
Bindungslängen	$H \cdots A$ 1.2 bis 1.5 Å	$H \cdots A$ 1.5 bis 3.0 Å
Bindungswinkel	$\angle(D - H \cdots A) \approx 180^\circ$	$\angle(D - H \cdots A) \approx 160^\circ \pm 20^\circ$
Bindungsenergien	$> 40 \text{kJmol}^{-1}$	$< 20 \text{kJmol}^{-1}$

Tab. 2.4: Kriterien für starke oder schwache Wasserstoffbrückenbindungen (Jeffrey & Saenger 1994).

Winkelkriterium ein größerer Bereich zugelassen wird, als aus der Tabelle gefolgert werden kann. In der vorliegenden Arbeit sind die Akzeptor- und Donatoratome diverse Sauerstoffatome.

Schon frühe quantenmechanische Rechnungen (Hankins et al. 1970) an Wassertrimeren zeigten eindeutig, daß sequentielle Wasserstoffbrücken energetisch günstiger sind als solche mit doppelten Akzeptoren oder doppelten Donatoren, wie sie in Abbildung 2.10 gezeigt werden.

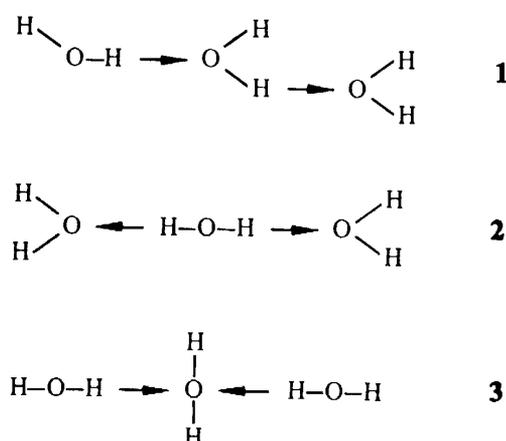


Abb. 2.10: mögliche Wasserstoffbrücken (jeweils durch einen Pfeil dargestellt): **1** sequentiell, **2** doppelter Akzeptor, **3** doppelter Donator.

Aus diesen Sequenzen lassen sich zyklische Wasserstoffbrückensysteme zusammenstellen. Diese Systeme werden je nach der Richtung der Wasserstoffbrücken mit homo-, anti- und heterodrom³ beschrieben (Saenger 1979). Für diese Systeme (siehe Abbildung 2.11) kann mittels semiempirischer quantenmechanischer Rechnungen abgeschätzt werden, daß die sequentiellen Wasserstoffbrücken des homodromen Systems gegenüber denen der anderen beiden Systeme energetisch favorisiert werden (Lesyng & Saenger 1981, Koehler et al. 1987c).

Die Kristallstrukturen von β -Cyclodextrin- $12\text{H}_2\text{O}$ zeigen ein komplexeres Bindungsmuster für das Wasserstoffbrückenbindungssystem als die in α -Cyclodextrinhydraten (Saenger et al. 1998, Jeffrey & Saenger 1994, Betzel et al. 1984). Ich betrachte die statistische Verteilung von O-H Gruppen und Wasser, die

³αντίδρομος entgegenlaufend; ομόδρομος zusammenlaufend; ἕτερος anders

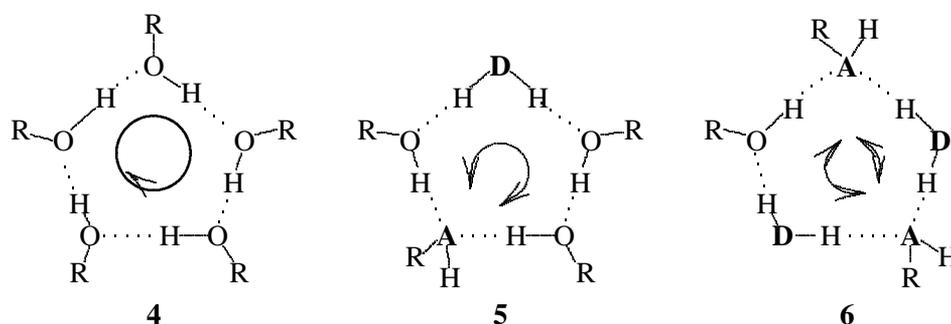


Abb. 2.11: zyklische Systeme von Wasserstoffbrücken (**A** steht für Akzeptor- und **D** steht für Donatoratom): **4** homodrom (sequentiell), **5** antidrom (ein doppelter Donator und ein doppelter Akzeptor), **6** heterodrom (zwei doppelte Donatoren und zwei doppelte Akzeptoren).

zu Unordnung in Wasserstoffbrückenbindungen führt. Der Protonentransfer



bildet ein statistisches Mittel über $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ und $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$, die ungeordneten Flip-Flop Wasserstoffbrückenbindungen. Die Beobachtung aller Abstände vom Typ Gleichung (2.1), d. h. kovalente O-H, Wasserstoffbrücken $\text{H}\cdots\text{O}$, Trennungen $\text{O}\cdots\text{O}$ und Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, ergibt Abstände der beiden Positionen der Wasserstoffatome um 1 Å herum. Wegen der van der Waals Radien von 2.4 Å können aber nicht beide Positionen gleichzeitig besetzt sein. Dadurch kommt es zu einem Effekt, der mit der dynamischen Unordnung erklärt wird (siehe Abbildung 2.12).

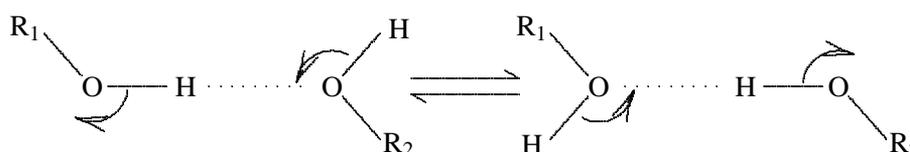


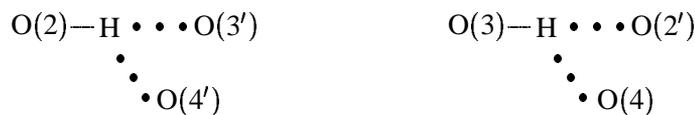
Abb. 2.12: Beispiel für das „Umspringen“ einer Wasserstoffbrücke, dies wird mit Flip-Flop bezeichnet.

Die Unordnung in den Wasserstoffbrückenbindungen kann auf zwei Arten beschrieben werden. Im Falle der Konfigurationsänderung werden die O-H Bindungen aufgebrochen und das Wasserstoffatom durch einen Protonentransferprozess entlang der $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ Bindungen verschoben. Im anderen Fall, der Änderung durch Einnahme einer anderen Konformation, bleibt die kovalente Bindung erhalten und die Änderung der Richtung der Wasserstoffbrückenbindung geschieht durch zwei Rotationen von Bindungen von einem Donor zu einem Wasserstoffatom um die Bindung des Restes zum Donor, wie sie in Abbildung 2.12 dargestellt sind; dabei drehen sich die Bindungen zum Wasserstoffatom um die Bindung des zugehörigen Sauerstoffatoms zu den Resten R_1 und R_2 . Experimentell sind beide Mechanismen nicht zu unterscheiden.

Tritt diese Form von Unordnung in langen kooperierenden Ketten oder in zyklischen Systemen von Wasserstoffbrückennetzwerken auf, so muß sie von Bindung zu Bindung fortschreiten wie ein Dominoeffekt. Es treten also nur zwei stabile Zustände auf, daher die Bezeichnung Flip-Flop-Mechanismus (vgl. Saenger et al. 1982 und Abbildung 2.12).

Mittels Wasserstoffbrückenbindungen, deren Unordnung durch die oben benannten Effekte bestimmt wird, können also größere Systeme aufgebaut werden. Diese Systeme stabilisieren über intramolekulare Flip-Flops der Wasserstoffbrücken die Konformation des β -Cyclodextrin Makromoleküls im Kristallverbund und damit die Kristallstruktur. Sie sind vom Drei-Zentren-Typ, d. h. das Wasserstoffatom liegt zwischen drei elektronegativen Atomen und ist an eines kovalent und zu den beiden anderen mit schwachen Brückenbindungen gebunden. Theoretische Untersuchungen zu Drei-Zentren Mechanismen wurden von Newton et al. 1979 und Newton 1983 durchgeführt.

Im β -Cyclodextrin $\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ haben alle an intramolekularen Flip-Flops beteiligten Wasserstoffatome zum zugehörigen Sauerstoffatom O(4) Abstände von 2.23 Å bis 2.58 Å (vgl. Jeffrey & Saenger 1994). Hier liegen unsymmetrische Drei-Zentren-Bindungen vor:



Ob Flip-Flop-Wasserstoffbrückenbindungen dynamische oder statische Unordnung repräsentieren, läßt sich im temperaturabhängigen Experiment entscheiden (vgl. Jeffrey & Saenger 1994, Steiner et al. 1989, Fujiwara et al. 1983 und Zabel et al. 1986).

2.3 Unordnung

Mit Unordnung wird die fehlende Regularität in einem Kristall oder Molekül bezeichnet. Sie entsteht durch Schwingungen der Atome und durch statische oder andere dynamische Verrückungen. Informationen über das Maß molekularer Unordnung in einem Kristall liefert die Röntgenstrukturanalyse. Dunitz et al. 1988 beschreiben perfekt geordnete Kristalle als solche, in denen jedes Atom einen festen Platz in einer Einheitszelle hat und zwar zu jedem Zeitpunkt. Davon abweichend gibt es verschiedene Arten von Unordnung wie periodische Schwingungen, gemischte statische und dynamische Unordnung, sowie reine dynamische und reine statische Unordnung. Dabei sind Beiträge der Schwingungen der Atome zur Unordnung experimentell nur schwer von den übrigen Unordnungstypen zu trennen. Abbildung 2.13 zeigt an einigen Beispielen verschiedene Modelle atomarer Unordnung. Durch Rotations- und Translationsunordnung kommt es zur Kristallunordnung. Konformationsunterschiede, Bindungs- und Winkelschwingungen führen zu Molekülunordnung.

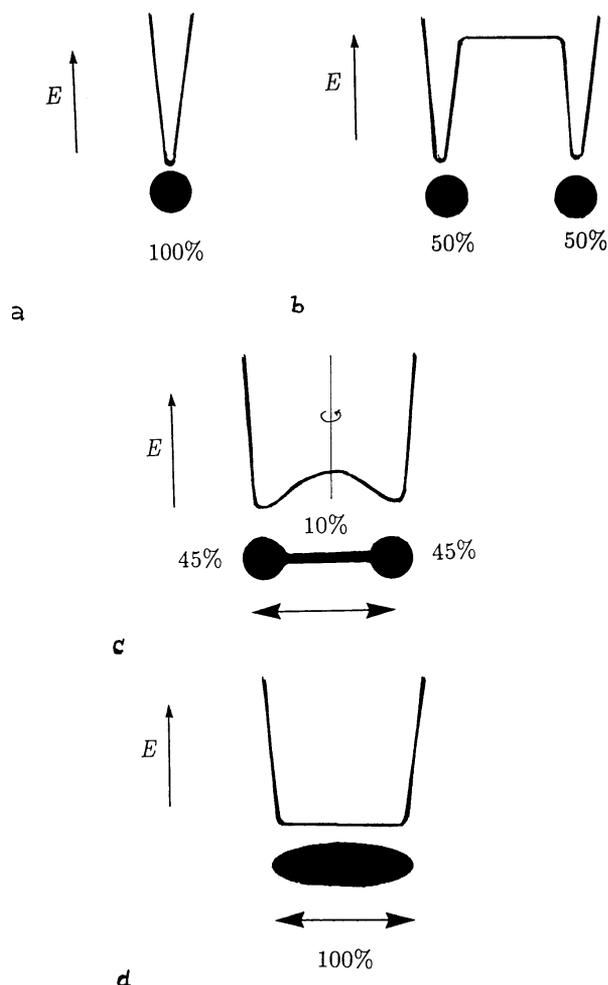


Abb. 2.13: schematische Diagramme der potentiellen Energie atomarer Positionen: a) perfekte Ordnung (ein scharfes Minimum), b) statische Unordnung (zwei oder mehrere scharfe Minima), c) gemischt statisch-dynamische Unordnung (zu je 45 % hält sich das molekulare System in einem bestimmten Minimum auf und mit 10 % Wahrscheinlichkeit dazwischen / zwei Minima mit niedriger Potentialschwelle), d) dynamische Unordnung für die Position eines Atoms (ein flaches breites Minimum); vertikale Achse: Energie, horizontal: Prozentzahlen bezogen auf die Position des Atoms (nach Glusker et al. 1994).

Durch Einführung zusätzlicher atomarer Parameter – im isotropen Fall von einem, im anisotropen von sechs (symmetrischer Tensor, siehe Gleichungen (2.2) und (2.4)) Parametern – kann die Auswertung der Messungen der Elektronendichte zu einer Interpretation in Schwingungen, statischer Unordnung, dynamischer Unordnung oder einer Kombination der beiden letzteren führen. Verschiedene molekulare Komponenten einer Kristallstruktur können sehr unterschiedliche atomare Verrückungsparameter aufweisen, so daß der relative Einfluß dieser verschiedenen Komponenten auf die Beugungsbilder unterschiedlich ist (Glusker et al. 1994). Ein Beispiel für einen β -Cyclodextrin-Komplex mit N-acetylphenylalanine-Methylester liefert Abbildung 2.14 (Stezowski 1984). Hier zeigt sich, daß der Gast stärker ungeordnet ist als die durch ihre Wasserstoffbrücken besser stabilisierte Struktur des Wirtes. Die mit $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ rascher abfallenden Streuintensitäten der Röntgen-Diffraktionsmessungen charakterisieren einen größeren Verrückungsfaktor und damit größere Unordnung.

Unter der Annahme einer isotropen Verteilung der Fluktuationen der Atomkoordinaten besitzt der Verrück-

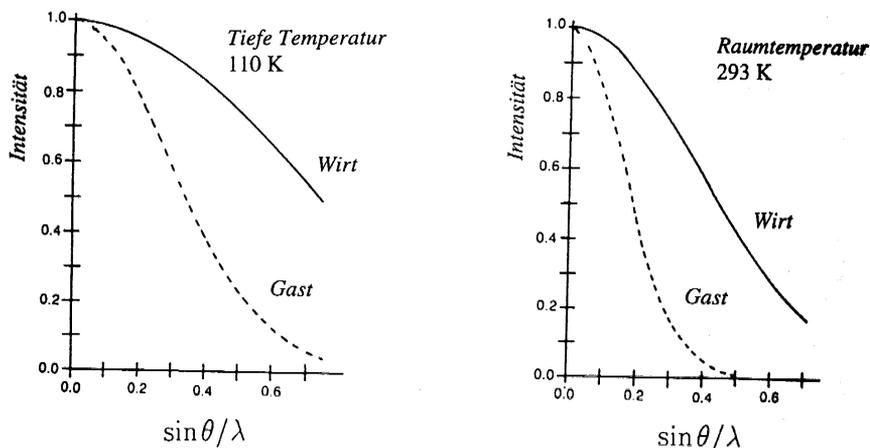


Abb. 2.14: Streukurven für den Komplex β -Cyclodextrin (Wirt) mit Gast für zwei unterschiedliche Temperaturen (aus Glusker et al. 1994 entnommen).

kungsfaktor den Wert U_{iso} (vgl. Fischer & Tillmanns 1988, Schomaker & Marsh 1983, Willis & Pryor 1975). Er berechnet sich folgendermaßen aus den anisotropen Komponenten:

$$\begin{aligned}
 U_{iso} &= \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j \\
 &= \frac{1}{24\pi^2} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j, \quad (2.2)
 \end{aligned}$$

dabei sind die U_{ij} und B_{ij} die anisotropen Verrückungsparameter, die Vektoren \vec{a}_i ($i = 1, 2, 3$) die Kristallachsen und die a_i^* die zugehörigen reziproken Längen (z. B. Sands 1982). Die im Experiment bestimmten Koeffizienten U_{iso} sind analog Gleichung (2.2) in die B-Faktoren B_{iso} überführbar. Die B-Faktoren zeigen in der Regel innerhalb der verschiedenen Feuchten geringere Abweichungen als zwischen den Atomen gleicher Feuchte. Auftretende generelle Trends werden in Zusammenhang mit der Diskussion der Simulationsergebnisse in Kapitel 5 behandelt.

Die Annahme, daß ein Molekül bzw. eine atomare Gruppierung sich wie ein starrer Körper im Kristall verhält, führt auf einfachem Weg zur Einführung von Amplituden- und Phasen-Relationen zwischen den Bewegungen der einzelnen Atome. Die atomaren Verrückungsparameter (ADPs) der einzelnen Atome in einem Molekül lassen sich mit Hilfe der Tensoren für die Translation \mathbf{T} – Schwingungen längs einer Achse –, die Libration \mathbf{L} – Rotationsschwingungen –, und die Schraubung \mathbf{S} – quadratische Korrelationen aus reiner Libration und reiner Translation (Dunitz et al. 1988) –, tensoriell beschreiben (Johnson 1970 und Schomaker & Trueblood 1968). Um dies einzusehen wird für die infinitesimale Verrückung \vec{u} eines Atoms aus der Ruhelage \vec{r} in einem starren Molekül angesetzt (Dunitz et al. 1988)

$$\vec{u} = \vec{t} + \vec{\lambda} \times \vec{r} \quad , \quad (2.3)$$

wobei das Atom in \vec{r} um \vec{t} transliert und um den Winkel $\lambda = \|\vec{\lambda}\|$ um eine Achse $\vec{\lambda}$ durch den Ursprung rotiert. Probleme, die sich durch die Wahl eines geeigneten Bezugspunktes ergeben, werden durch die Anwendung des Kabsch-Algorithmus, der anschließend behandelt wird, behoben. Das dyadische Produkt von Gleichung (2.3) mit sich selbst liefert:

$$\vec{u}\vec{u} = \vec{t}\vec{t} + \vec{t}\vec{\lambda} \times \vec{r} - \vec{r} \times \vec{\lambda}\vec{t} - \vec{r} \times \vec{\lambda}\vec{\lambda} \times \vec{r} \quad .$$

Anschließende Zeit-Orts-Mittelung über alle Verrückungen des starren Körpers ergibt:

$$\langle \vec{u}\vec{u} \rangle =: \mathbf{U} = \mathbf{T} + \mathbf{S}^T \times \vec{r} - \vec{r} \times \mathbf{S} - \vec{r} \times \mathbf{L} \times \vec{r} \quad (2.4)$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{T} := \langle \vec{t}\vec{t} \rangle, \quad \mathbf{S} := \langle \vec{\lambda}\vec{t} \rangle, \quad \mathbf{L} := \langle \vec{\lambda}\vec{\lambda} \rangle.$$

\mathbf{T} und \mathbf{L} sind symmetrische Tensoren der Stufe 2, \mathbf{S} ist ein in der Regel unsymmetrischer Tensor zweiter Stufe. Aus den ADPs können für die Hauptdiagonalelemente von \mathbf{S} nur die Differenzen bestimmt werden, so daß insgesamt zwanzig unabhängige Tensorelemente (je sechs für \mathbf{T} und \mathbf{L} und acht für \mathbf{S}) aus den ADPs bestimmbar sind. Das fehlende neunte Element von \mathbf{S} wird in der Regel dadurch ergänzt, daß die Summe der Diagonalelemente zu Null normiert wird. \mathbf{S} verschwindet bei zentralsymmetrischen Molekülen, so daß in diesem Fall das System nur aus zwölf Parametern besteht. Ausführlich diskutiert sind diese Tensoren bei Schomaker & Trueblood 1968 und Dunitz et al. 1988, die bei der Bewegung starrer Körper auftretenden Winkel bei Goldstein 1987. Für viele Makromoleküle ist die Auflösbarkeit in den ADPs durch Verfeinerung beschränkt. In diesen Fällen besteht nun die Möglichkeit durch Bestimmung der Tensoren \mathbf{T} , \mathbf{L} und \mathbf{S} für „starre“ Teilgruppen in den Makromolekülen⁴ durch Reduzierung des Rauschens in den Fourierdarstellungen zu weiteren Positionsaufklärungen zu gelangen (Dunitz et al. 1988). Eine solche Untersuchung eines Oligonucleotids führte bei Holbrook et al. 1985 zur Aufklärung von 15 zusätzlichen Wasserpositionen geringer Besetzungswahrscheinlichkeiten.

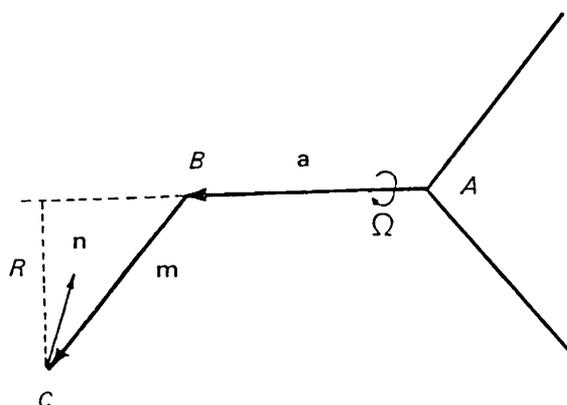


Abb. 2.15: Skizze zum Modell von Dunitz and White 1985: Das Atom C rotiert durch Libration um die Bindung A-B mit dem Bindungsachsenvektor \vec{a} in Richtung $\vec{\Omega}$, es gilt $\vec{n} = \vec{m} \times \vec{a}$ und $R = |\vec{n}|$ (entnommen Dunitz and White 1985).

Das Modell eines starren Körpers ist eine Approximation, die die Effekte der internen molekularen Bewegungen auf die ADPs noch nicht berücksichtigt wie z. B. Torsionsschwingungen. Eine Berücksichtigung dieser Effekte erfordert ein Modell für nicht starre Körper (vgl. He and Craven 1985, Dunitz and White 1985, Hirshfeld 1976). Für einen nicht starren Körper setzen Dunitz et al. 1988 an

$$\begin{aligned} \vec{u} &= \vec{t} + \vec{\lambda} \times \vec{r} + \vec{\Phi} \times (\vec{r} - \vec{s}) \\ &= \vec{t} - \vec{\Phi} \times \vec{s} + (\vec{\lambda} + \vec{\Phi}) \times \vec{r}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei $\vec{\Phi}$ jetzt die Schwingungen der nicht starren Atomgruppen um den starren Hauptkörper repräsentiert und \vec{s} einen Vektor vom Ursprung zu einem beliebigen Punkt auf der Achse von $\vec{\Phi}$ angibt. Die

⁴mit einem sogenannten "segmented rigid body model of thermal motion"

Implikationen dieses Ansatzes sind bei Dunitz et al. 1988 diskutiert. Ein Beispiel dafür ist im Modell von Dunitz and White 1985 gegeben (siehe Abbildung 2.15) mit $\vec{s} = \vec{a}$ und $\vec{\Phi} = \vec{\Omega}$.

Der gemessene isotrope Verrückungsparameter $U_{Exp.}(k)$ für das k-te Atom entspricht über die Gleichung

$$rmsf_{total}(k) = \sqrt{3U_{Exp.}(k)} \quad (2.6)$$

den „root mean square“(rms)-Fluktuationen $rmsf_{total}(k)$ für das Atom k, die aus MD-Simulationsdaten durch

$$rmsf_{total}(k) = [\langle msf_{total} \rangle_{Ens.,Zeit}]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{1}{N_{CD}N_t} \sum_{i=1}^{N_{CD}} \sum_{t=1}^{N_t} (\vec{r}_k^i(t) - \langle \vec{r}_k^i \rangle_{Zeit})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

bestimmt werden. Dabei bedeuten: N_{CD} die Anzahl der Cyclodextrine, N_t die Anzahl der Zeitschritte; und es sind $\vec{r}_k^i(t)$ die Koordinaten des k-ten Atoms des i-ten β -Cyclodextrinmoleküls zum Zeitpunkt t, $\langle \vec{r}_k^i \rangle$ die über die Zeit gemittelten Koordinaten dieses Atoms. Der Schwerpunkt des jeweiligen Systems wird zur Berechnung der Fluktuationen im Ursprung des Koordinatensystems festgehalten. Die statische Unordnung im Kristall, die durch eine mittels Translation oder Rotation von der Kristallsymmetrie abweichende Anordnung der β -Cyclodextrine bei der Simulation eingenommen wird, kann durch die Berechnung über

$$rmsf_{mol}(k) = [\langle msf_{mol} \rangle_{Ens.,Zeit}]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{1}{N_{CD}N_t} \sum_{i=1}^{N_{CD}} \sum_{t=1}^{N_t} (\vec{d}_k^i(t) - \langle \vec{d}_k \rangle_{Ens.,Zeit})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

unterdrückt werden. Dabei werden die Vektoren $\langle \vec{d}_k \rangle$ und $\vec{d}_k^i(t)$ durch Transformation der entsprechenden Vektoren $\langle \vec{r}_k^i \rangle$ und $\vec{r}_k^i(t)$ nach dem besten Fit mit dem Kabsch-Algorithmus (Kabsch 1976) auf die Kristallstruktur des entsprechenden β -Cyclodextrinmoleküls erhalten. Bei diesem Verfahren werden zwei Strukturen übereinander gelegt, um die rms-Abweichungen zu minimieren. Dabei wird zunächst der Schwerpunkt der Moleküls i zur Zeit t mit dem Vektor $\vec{r}_k^i(t)$ auf den Schwerpunkt des Moleküls der Kristallstruktur verschoben. Anschließend wird eine Drehmatrix \mathbf{D} so bestimmt, daß die Summe der rms-Abweichungen aller sich entsprechender Atompaare mit der Drehoperation minimal wird. Auf diesem Weg wird die Kristallunordnung bestehend in Translation und Reorientierung der Moleküle, die in den $\vec{r}_k^i(t)$ enthalten ist, durch

$$\vec{r}_k^i(t) = \vec{r}_k^i(t) + \mathbf{D}^i(t)\vec{d}_k^i(t) \quad (2.9)$$

wegtransformiert, wobei $\mathbf{D}^i(t)$ die abschließende Drehmatrix des Kabsch-Algorithmus darstellt. Mit diesen rms-Fluktuationen $rmsf_{mol}$ wird der molekulare Anteil der Fluktuationen in den Koordinaten der Atome beschrieben. Der rein zeitliche Anteil der molekularen rms-Fluktuationen ohne die Fluktuationen in der Unordnung der Kristallstruktur durch Rotation und Translation oder durch Konformationsunterschiede zwischen den einzelnen β -Cyclodextrinmolekülen wird mit

$$rmsf_{Zeit}(k) = \overline{[\langle msf_{Zeit} \rangle_{Zeit}]^{\frac{1}{2}}}_{Ens.} = \frac{1}{N_{CD}} \sum_{i=1}^{N_{CD}} \left[\frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} (\vec{d}_k^i(t) - \langle \vec{d}_k^i \rangle_{Zeit})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

beschrieben. Das bedeutet, es werden nur die rms-Fluktuationen eines jeden Atoms bestimmt und dann wird über die äquivalenten Atome der verschiedenen β -Cyclodextrinmoleküle gemittelt. Der translatorische Anteil $rmsf_{trans}$ an den rms-Fluktuationen ist für alle Atome eines β -Cyclodextrinmoleküls gleich

und wird durch

$$rmsf_{trans} = [\langle msf_{trans} \rangle_{Ens.,Zeit}]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{1}{N_{CD}N_t} \sum_{i=1}^{N_{CD}} \sum_{t=1}^{N_t} (\vec{r}^i(t) - \langle \vec{r}^i \rangle)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

bestimmt. Die Vektoren $\vec{r}^i(t)$ sind die Translationsvektoren des i-ten β -Cyclodextrinmoleküls zum Zeitpunkt t aus der Gleichung (2.9). Mit

$$rmsf_{rot}(k) = [\langle msf_{rot} \rangle_{Ens.,Zeit}]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{1}{N_{CD}N_t} \sum_{i=1}^{N_{CD}} \sum_{t=1}^{N_t} (\vec{u}_k^i(t) - \langle \vec{u}_k^i \rangle)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

wird der rotatorische Anteil der rms-Fluktuationen beschrieben. Dabei entsprechen die Vektoren $\vec{u}_k^i(t) = \mathbf{D}^i(t)\vec{v}_k$ und $\langle \vec{u}_k^i \rangle$ den Vektoren der Atome der Kristallstruktur \vec{v}_k nach dem besten Fit mit dem Kabsch-Algorithmus (Kabsch 1976) auf die Simulationsdaten.

Für die Temperaturabhängigkeit der atomaren Verschiebungen wird bei Frauenfelder et al. 1979 angegeben:

$$\langle x^2 \rangle = \text{const. } T^\alpha, \quad \alpha > 0, \quad (2.13)$$

wobei α aus einer graphischen Auftragung von $\log \langle x^2 \rangle$ gegen $\log T$ zu bestimmen ist⁵. Vorausgesetzt sind Isotropie und Gaußverteilung, so daß für die Gesamtverrückung

$$\langle x^2 \rangle = \langle x_{cv}^2 \rangle + \langle x_{ld}^2 \rangle \quad (2.14)$$

angesetzt werden kann, wobei $\langle x_{cv}^2 \rangle =: \langle x_c^2 \rangle + \langle x_v^2 \rangle$ die Anteile aus Konformation (Index c) und Schwingungsunordnung (Index v) zusammenfaßt und $\langle x_{ld}^2 \rangle =: \langle x_d^2 \rangle + \langle x_l^2 \rangle$ die Anteile aus Diffusion (Index d) und Gitterunordnung (Index l). Dabei entspricht $\langle x^2 \rangle$ dem $rmsf_{total}$, $\langle x_{cv}^2 \rangle$ dem $rmsf_{mol}$ und $\langle x_v^2 \rangle$ dem $rmsf_{Zeit}$; $rmsf_{trans}$ und $rmsf_{mol}$ beschreiben Anteile von $\langle x_{ld}^2 \rangle$. Für Atome in einem exakten Kristallgitter verschwindet der diffusive Anteil zusammen mit der Gitterunordnung, so daß $\langle x^2 \rangle = \langle x_{cv}^2 \rangle$ übrig bleibt, woraus dann für die einzelnen Komponenten

$$\alpha =: \alpha_0 \log(-\xi^2 \langle x_{cv}^2 \rangle) \quad (2.15)$$

durch Auftragen von $\log \langle x_{cv}^2 \rangle$ gegen $\log T$ bestimmt wird. Für α ergibt sich (Frauenfelder et al. 1979) ein Mittelwert von zwei, im Einzelnen liegt α fast immer unter vier und selten tritt der Wert $\alpha = 1$, der für ein harmonisches Potential charakteristisch ist, auf.

Thermische Bewegung und Unordnung sind zwei wesentliche Faktoren, die exakte Abstands- und Winkelmessungen erschweren. Die Winkelschwingung (Libration) verkürzt scheinbar die Bindungslängen (vgl. Abbildung 2.16). Es gilt für die Verkürzung Δd der Bindungslänge d

$$\Delta d = d - d \cos \omega \approx \frac{d\omega^2}{2} \quad (2.16)$$

bei einer mittleren Winkelschwingung ω (vgl. Glusker et al. 1994, Cruickshank 1956a-d).

Ein weiterer Effekt der thermischen Bewegung kann bei der Bindung eines leichten Atoms mit einem wesentlich schwereren Atom auftreten. So kann es zu Bewegungen des leichten Atoms kommen, die einem Reiter auf einem Pferd ähneln, d.h. das leichte Atom führt die Bewegung des schwereren Atoms aus und zeigt noch zusätzliche Schwingungen (Johnson 1970, Busing & Levy 1964).

⁵ $\alpha = 1$ steht für ein harmonisches Potential.

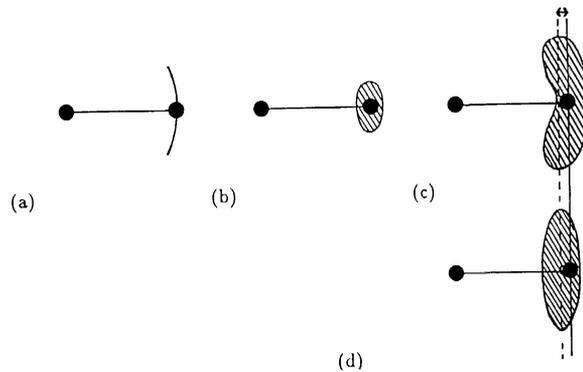


Abb. 2.16: Durch Libration hervorgerufene scheinbare Bindungslängenverkürzung: (a) das Atom schwingt, aber die Bindungslänge bleibt gleich, (b) das Atom führt Winkelschwingungen aus (Libration), (c) die Elektronendichte wird als Ellipsoid interpretiert, (d) im äquivalenten Ellipsoid ist die Hauptachse verschoben. \leftrightarrow gibt die scheinbare Bindungslängenverkürzung an (entnommen Glusker et al. 1994).

2.4 Molekulardynamik

2.4.1 Energiefunktion

Bei der Molekulardynamik werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen für alle Atome N des Systems gelöst:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = m_i^{-1} \vec{F}_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.17)$$

m_i ist die Masse und \vec{r}_i der Ortsvektor des i -ten Atoms (McCammon & Harvey 1989). Die Kraft \vec{F}_i , die auf das i -te Atom wirkt, ergibt sich aus dem Gradienten der Energiefunktion E des gesamten Systems:

$$\vec{F}_i = \frac{-\partial E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.18)$$

Werden bei Simulationen die Newtonschen Bewegungsgleichungen integriert, so führt dies zu einem mikrokanonischen Ensemble von Zuständen, d. h. im thermodynamischen Ensemble bleiben die extensiven Größen Volumen, Teilchenzahl und innere Energie konstant. Mit MD-Methoden ist es durch Erweiterung der Bewegungsgleichungen möglich, kanonische Zustände zu erzeugen und zwar durch Einführung einer Zufallskraft $\vec{R}_i(t)$, die dem System Energie zuführt, und einem zur Geschwindigkeit proportionalen Dissipationsterm mit einer Reibungskonstanten β . Dadurch läßt sich die Newtonsche Bewegungsgleichung (2.17) zu einer Langevin Gleichung erweitern:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = m_i^{-1} (\vec{F}_i + \vec{R}_i(t)) - \beta \frac{d\vec{r}_i}{dt}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.19)$$

wobei die Zufallskraft einer Gaußverteilung genügt, d. h. es gilt:

$$\langle \vec{R}_i(t) \rangle = 0, \quad (2.20)$$

und im einfachsten Fall zeitlicher und räumlicher Unkorreliertheit gilt:

$$\langle \vec{R}_i(t) \vec{R}_j(t') \rangle = 6m_i \beta k_B T \delta(t - t') \delta_{ij}, \quad (2.21)$$

mit der Boltzmann Konstanten k_B , der Diracschen Deltafunktion $\delta(t - t')$ und dem Kronecker Symbol δ_{ij} . Die Reibungskonstante β beschreibt die Stoßfrequenz mit Atomen, die nicht explizit im System behandelt werden und beispielsweise eine strukturlose Flüssigkeit darstellen, die als Wärmebad mit der Temperatur T dient (Loncharich et al. 1992). Die Zufalls- und die Reibungskraft in der Langevin Gleichung garantieren während der Simulation eine im Mittel konstante Temperatur. Zu beachten ist, daß eine hohe Reibungskonstante β , d. h. eine große Kollisionsfrequenz, die Relaxationsprozesse wie z. B. die Einstellung des Gleichgewichts des Systems verlangsamten können (Blumhagen et al. 1995).

Die Energiefunktion in Gleichung (2.18) setzt sich aus mehreren Termen für die bindenden und nichtbindenden Wechselwirkungen der einzelnen Atome zusammen. Die verschiedenen Programme für Molekulardynamik unterscheiden sich dabei sowohl in den benutzten Funktionen für die verschiedenen Energierterme als auch in den Wechselwirkungsparametern (Books et al. 1983, Weinert & Kollmann 1981, van Gunsteren et al. 1970, Allinger 1977 und Allinger et al. 1989). Eine typische Energiefunktion setzt sich also aus bindenden und nichtbindenden Energietermen zusammen, das bedeutet:

$$E = E_{bond} + E_{nonbond}$$

mit

$$E_{bond} = E_b + E_{\vartheta} + E_{\varphi} + E_{\omega}$$

und

$$E_{nonbond} = E_{coul} + E_{vdW} \quad .$$

Die Bindungsstreckenergie E_b , Bindungswinkelenergie E_{ϑ} und Extraplanarwinkelenergie E_{ω} werden als harmonische Oszillatoren behandelt. Ein weiterer Teil der bindenden Wechselwirkungen ist die Torsionsenergie E_{φ} . In

$$\begin{aligned} E_{bond} = & \sum_b \frac{1}{2} k_b (r_b - r_0)^2 + \sum_{\vartheta} \frac{1}{2} k_{\vartheta} (\vartheta - \vartheta_0)^2 \\ & + \sum_{\varphi} k_{\varphi} (1 - \cos(n\varphi - \delta)) + \sum_{\omega} \frac{1}{2} k_{\omega} (\omega - \omega_0)^2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

beschreiben die beiden ersten Terme die Bindungsstreck- bzw. Bindungswinkelenergie um eine Gleichgewichtslage in einer harmonischen Näherung und der vierte Term entsprechend die Extraplanarwinkelenergie. Der dritte Term stellt die Torsionswinkelenergie dar. Es bedeuten darin:

- r_0 Gleichgewichtsabstand der kovalent gebundenen Atome
- ϑ_0 Gleichgewichtswinkel der Bindungswinkelschwingung
- φ Diederwinkel (mit der Periodizität n und der Phase δ)
- ω_0 Extraplanarwinkel
- δ Phase
- n Periodizität

Der nichtbindende Anteil der Energie setzt sich aus der elektrostatischen und der van-der-Waals-Energie zusammen.

$$\begin{aligned} E_{nonbond} &= \sum_{i < j} E_{ij}(r) \\ &= \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4 \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

Für die van-der-Waals-Wechselwirkung wird das Lennard-Jones-(12,6)-Potential verwendet, das einen mit r_{ij}^{-6} verlaufenden Anziehungsterm sowie einen Abstoßungsterm der Form r_{ij}^{-12} enthält. ϵ_{ij} beschreibt die Tiefe des Potentialtopfes, σ_{ij} definiert über $\rho_{ij} = 2^{-1/6}\sigma_{ij}$ die Summe der van-der-Waals-Radien. Dies ist der Abstand der beteiligten Atome i und j , für den E_{vdW} verschwindet.

Die Anzahl der bindenden Energieterme wird durch den chemischen Aufbau der Moleküle bestimmt und steigt linear mit der Anzahl der Atome. Die Anzahl der nichtbindenden Wechselwirkungen ist identisch mit der Anzahl aller Atompaare im System. Bei einem System mit periodischen Randbedingungen wären somit unendlich viele Energieterme zu berechnen. Da sowohl das Coulombpotential als auch das Lennard-Jones-Potential bei größer werdendem Abstand der Atome verschwinden, läßt sich die Anzahl der Energieterme begrenzen, indem die langreichweitigen Wechselwirkungen bei der Berechnung der nichtbindenden Energieterme vernachlässigt werden. Der Fehler, der dadurch entsteht, ist eine der größten Unzulänglichkeiten konventioneller MD-Methoden (Warshel & Russel 1984).

Die Realisierung dieses Abschneidens der Energiefunktion für große Atompaarabstände geschieht durch Herunterfahren der entsprechenden Energieterme auf den Wert Null innerhalb eines Abstandsgebietes von typischerweise 1.5 Å mit einer stetig differenzierbaren Funktion $f_{SWITCH}(r)$, d. h.

$$E_{ij}^{SWITCH}(r) = E_{ij}(r) \cdot f_{SWITCH}(r)$$

mit

$$f_{SWITCH}(r) = \begin{cases} 1 & : r \leq r_{on} \\ \frac{(r_{off} - r)^2(r_{off} + 2r - 3r_{on})}{(r_{off} - r_{on})^3} & : r_{on} < r \leq r_{off} \\ 0 & : r > r_{off} \end{cases} \quad (2.22)$$

Damit werden Unstetigkeiten in den Energien und Kräften vermieden, die auftreten können, wenn ein Atom in den Wechselwirkungsbereich eines anderen Atoms gelangt oder diesen Bereich verläßt. Die Anzahl der nichtbindenden Wechselwirkungen hängt so von dem Abschneideradius ab und steigt bei sehr großen Systemen nur noch linear mit der Anzahl der Atome im System. Zur Bestimmung dieser Wechselwirkungspartner werden die Abstände aller möglichen Atompaare im System berechnet. Diese Anzahl wächst nach wie vor quadratisch mit der Anzahl der Atome. Zur Reduktion der Rechenzeit, die zur Bestimmung aller Abstände möglicher Wechselwirkungspartner benötigt wird, können zwei Methoden eingesetzt werden: das Aufstellen einer Verletliste (Verlet 1967) oder eine Einteilung der Atome des molekularen Systems in eine Zellenliste (Quentrec & Brot 1975 und Hockney & Eastwood 1981).

2.4.2 Verletliste

Bei dieser Methode werden Listen aufgestellt, in denen für jedes Atom die Atome stehen, die innerhalb des maximalen Abstands r_{off} liegen und somit Wechselwirkungspartner sind. Um nicht für jeden Zeitschritt diese Liste aufstellen zu müssen, enthalten diese Atompaarlisten zusätzlich ein Reservoir von Atomen, deren Abstand zum Referenzatom nur um die Differenz $\Delta r_{res} = r_{off+res} - r_{off}$ außerhalb des Abschneideradius r_{off} liegt (siehe Abbildung 2.17). Durch diese Liste einschließlich des Reservoirs müssen nicht nach jedem Dynamikschritt für die nächste Energieberechnung sämtliche Atompaarabstände neu berechnet werden, sondern nur die Abstände der Atompaare in der Liste. Dies reduziert die Rechenzeit erheblich, so ist z. B. die benötigte Zeit für die Energieberechnung und einen Dynamikschritt schon bei einem System mit 904 Wassermolekülen mit periodischen Randbedingungen und einem Radius $r_{off} = 9$ Å um den Faktor zwei kleiner, wenn die Liste nur für jeden vierten Schritt neu aufgestellt wird.

Abbildung 2.17 zeigt ein zweidimensionales System mit mehreren Atomen, die mit kleinen Kreisen eingezeichnet sind. Der gestrichelte Kreis mit dem Radius r_{off} umschließt den Bereich, in dem die

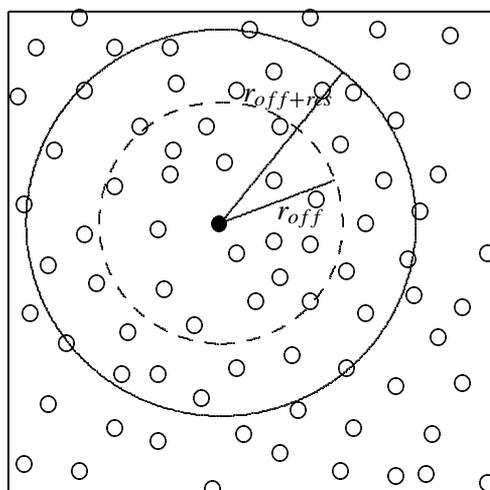


Abb. 2.17: Skizze zur Verletliste eines zweidimensionalen Systems von Atomen (Kreise); ausgefüllt ist das Referenzatom, zu dem die Verletliste (Abschneideradius r_{off} gestrichelter Kreis) aufgestellt ist. Der stark ausgezogene Kreis umschließt die Atome der Verletliste einschließlich des Reservoirs als Pufferzone mit dem Radius $r_{off+res}$.

Wechselwirkungspartner des Referenzatoms mit dem ausgefüllten Kreis liegen. Der stark ausgezogene Kreis umschließt zusätzlich das Reservoir, das als Puffer benötigt wird.

Bei der Bestimmung der Größe des Reservoirs und des Zeitabstandes zwischen dem Erneuern der Verletliste ist zu beachten, daß kein Abstand eines Atoms außerhalb des Reservoirs den Radius r_{off} zum Atom innerhalb dieses Zeitraumes unterschreiten darf.

Wird der Zeitabstand, für den eine Erneuerung der Verletliste erfolgt, vergrößert, so wird auch ein größeres Reservoir benötigt, das mehr Atompaare enthält, deren Wechselwirkungsenergien schließlich nicht bestimmt werden. Es wird dementsprechend mehr Speicherplatz belegt. Die Liste enthält demnach zusätzliche Atompaare, die nicht zur Energieberechnung benötigt werden, von denen aber trotzdem zunächst Abstände berechnet werden, da erst bestimmt werden muß, daß der Abstand größer als der Abschneideradius r_{off} ist. Auch dieser Vorgang kostet schon Rechenzeit. Wird dagegen das Reservoir zu klein gewählt, so ist eine häufige Erneuerung der Listen notwendig, d. h. auch hier ist eine höhere Rechenzeit wegen des häufigen Erneuerns der Listen erforderlich, die bei großen Systemen stark anwächst, da die Rechenzeit für das Aufstellen der Liste quadratisch mit der Anzahl der Atome wächst.

Da für jedes Atom eine eigene Liste notwendig ist, wird bei diesem Verfahren viel Speicherplatz benötigt. So werden bei einem relativ kleinen System mit 904 Wassermolekülen und einem Abschneideradius von 8.0 Å schon 13 MB benötigt und der Speicherplatz steigt mit dem Abschneideradius und dem Reservoir.

2.4.3 Zellenliste

Für diese Methode wird das System in gleichgroße Zellen eingeteilt und einmal zum Beginn der Rechnung bestimmt, welche Zellen in jeder kartesischen Richtung im Bereich des Radius r_{off} für die Atome einer Zelle liegen.

In Abbildung 2.18 ist mit gepunkteten Linien eine mögliche Zelleneinteilung des gleichen molekularen Systems von Abbildung 2.17 dargestellt. Der stark durchgezogene Graph umschließt die Wechselwirkungszellen bei dem gleichen Radius r_{off} , die zu der Zelle gehören, in der sich das Referenzatom

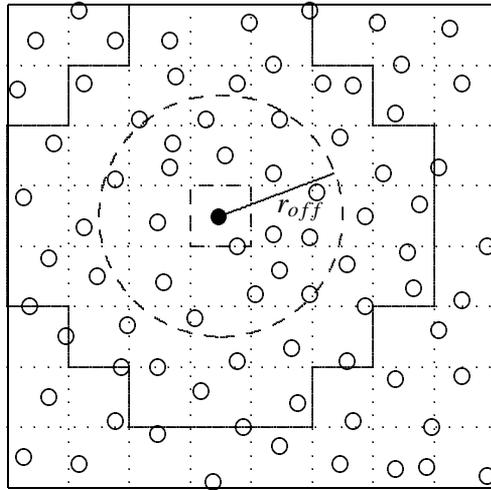


Abb. 2.18: Skizze zur Zellenliste: Im Unterschied zu Abbildung 2.17 ist hier schwarz gepunktet eine mögliche Zelleinteilung eingezeichnet; mit durchgezogener Linie eingefasst ist das Zellensemble, das bei gleichem Radius r_{off} – wie bei der Verlet-Liste – alle Zellen enthält, die für das Referenzatom (gefüllter schwarzer Kreis) mit seiner Referenzzelle (gestrichelte Linie) notwendig sind – übrige Symbolik wie in Abbildung 2.17.

befindet.

Nach jeder Zeitpropagation werden die Atome den Zellen zugeordnet und dann die Atompaare bestimmt, die sich aus der bekannten Zellenstruktur ergeben. Die günstigste Zelleneinteilung ergibt sich bei ungefähr einem Atom pro Zelle, da so aus der bekannten Zellenstruktur direkt die Wechselwirkungspartner bestimmt werden können. Da der Rechenaufwand für die Erzeugung der Zellenliste linear mit der Anzahl der Atome im System ansteigt, weil zu diesem Zweck jedes Atom nur einmal angefaßt werden muß, um es einer Zelle zuzuordnen, nimmt auch die Rechenzeit nur linear mit der Größe des Systems zu.

Der Speicherplatzbedarf dieser Methode ist wesentlich geringer, da nicht für jedes Atom eine Liste gehalten werden muß, sondern nur die Differenzindizes der Zellenpaare bezüglich einer Referenzzelle. Die Rechenzeit ergibt sich aus der Zellengröße. Bei zu großen Zellen werden zu viele Atompaare zusammengestellt, deren Wechselwirkungsenergien schließlich aber nicht benötigt werden. Wird das System dagegen in zu viele Zellen eingeteilt, so erhöht sich der Aufwand mit den Differenzindizes, und es können leere Zellen auftreten, die die benötigte Rechenzeit und den benötigten Speicherplatz erhöhen.

2.5 Diffusion

2.5.1 Diffusionskonstante

Das Ficksche Gesetz beschreibt die Diffusion von Teilchen in einem ruhenden Medium. Es drückt die Proportionalität des Gradienten der Konzentration zum diffusiven Fluß aus :

$$q = -D \frac{\partial C}{\partial n}, \quad (2.23)$$

wobei C die Konzentration der diffusiven Substanz und q der diffusive Fluß ist, d. h. die Menge der Substanz, die durch eine Einheitsfläche in einer Zeiteinheit hindurchtritt. D heißt Diffusionskoeffizient.

In Flüssigkeiten und Gasen wird diese Bewegung von der Eigenbewegung des Mediums überlagert. Gleichung (2.23) ist von der gleichen Form wie das Gesetz über die Wärmeleitung. Genau wie bei der Wärmeleitung ergibt sich hieraus durch Integration von (2.23) über Volumen und Zeit und unter Ausnutzung des Gaußschen Integralsatzes (Carslaw & Jaeger 1946 und Koshlyakov et al. 1964) die Kontinuitätsgleichung

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) + F(x,y,z) \\ &= \nabla \cdot (D\nabla C) + F(x,y,z),\end{aligned}\quad (2.24)$$

wobei $F(x,y,z)$ für Quellterme bei chemischen Reaktionen steht. Im Fall, daß die Diffusionskonstante D ortsunabhängig ist und Quellenfreiheit vorliegt, folgt

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \quad (2.25)$$

Für die Diffusionskonstante gilt die Einsteinrelation (Gardiner 1985)

$$D = \frac{\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle}{6\Delta t} \quad (2.26)$$

mit $\Delta \vec{r} = \vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)$.

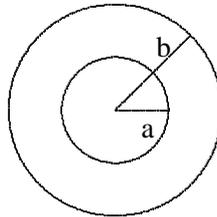


Abb. 2.19: Skizze zur Diffusion durch eine Kugel vom Radius a in einem Gesamtsystem mit Kugelradius b .

Um eine ortsabhängige Diffusionskonstante in einem kleinen Gebiet zu bestimmen, ist die Einsteinrelation ungeeignet. Deshalb ist es sinnvoll, die Diffusion von Wasser aus einer Kugel vom Radius a in ein Gesamtsystem z. B. einer Kugel vom Radius b zu betrachten (vgl. Abbildung 2.19). Im Fall einer homogenen Kugel, d. h. bei Richtungsunabhängigkeit, gilt

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (2.27)$$

und an den reflektierenden Rändern für Abgeschlossenheit des Gesamtsystems

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=b} = 0 \quad (2.28)$$

Mit $v := C \cdot r$ läßt sich die radiale Diffusionsgleichung wie folgt umformen:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \quad (2.29)$$

$$\left. \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{b} \right|_{r=b} = 0 \quad (2.30)$$

Es gilt die Anfangsbedingung

$$v|_{t=0} = rc_0(r), \quad (2.31)$$

wobei $c_0(r) = C|_{t=0}$ die Anfangskonzentration ist. Bei Benutzung der Fourierrmethode ergeben sich die partikuläre Lösungen von (2.29) in der Form

$$v = \sqrt{D}e^{-\lambda^2 Dt} \sin \lambda r, \quad (2.32)$$

und die Randbedingungen ergeben

$$\lambda b \cos \lambda b - \sin \lambda b = 0. \quad (2.33)$$

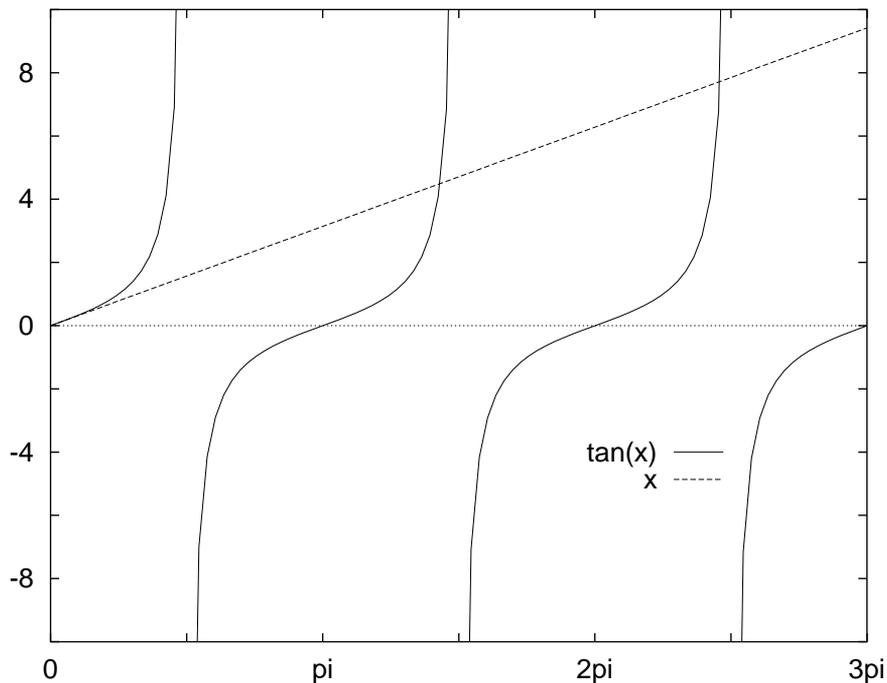


Abb. 2.20: Positive Schnittpunkte von $y = \tan \mu$ mit $y = \mu$ (abzählbar unendlich viele), je einer pro Intervall $(0, \frac{\pi}{2})$, $(\pi, \frac{3\pi}{2})$, \dots . Für $n \rightarrow \infty$ streben die Schnittpunkte gegen $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ (die negativen Schnittpunkte $(x|0, y|0)$ entsprechen den obigen dem Betrage nach).

Mit $\lambda b = \mu$ erhalte ich die Lösung von (2.33) durch die Schnittpunkte von $y = \tan \mu$ mit $y = \mu$ (siehe Abbildung 2.20). Ich bezeichne die positiven Lösungen mit μ_n , dann gilt für die Eigenwerte der Randwertaufgabe (2.29) \rightarrow (2.31)

$$\lambda_n^2 = \left(\frac{\mu_n}{b}\right)^2 \quad (2.34)$$

und für die Eigenfunktionen

$$\omega_n(r) = \sin \frac{\mu_n r}{b} \quad (2.35)$$

für $n = 1, 2, \dots$; somit bilde ich jetzt

$$v(r, t) = a_0 \exp\left(-\frac{\mu_0^2}{b^2} Dt\right) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp\left(-\frac{\mu_n^2}{b^2} Dt\right) \sin \frac{\mu_n r}{b} \quad (2.36)$$

mit $\mu_0 = 0$. Die Anfangsbedingung (2.31) liefert

$$rc_0(r) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin \frac{\mu_n r}{b} \quad . \quad (2.37)$$

Wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen gilt

$$\int_0^b \sin \frac{\mu_n r}{b} \sin \frac{\mu_k r}{b} dr = \begin{cases} 0 & \text{für } k \neq n \\ \frac{b}{2} \frac{\mu_n^2}{1 + \mu_n^2} & \text{für } k = n \end{cases} \quad (2.38)$$

Also folgt für die Koeffizienten mit positiven Indizes

$$a_n = \frac{2}{b} \int_0^b rc_0(r) \sin \frac{\mu_n r}{b} dr \quad (2.39)$$

und somit für die Lösung der gestellten Aufgabe der Diffusion durch eine Kugel vom Radius a (dieser Kugelradius geht in die Anfangsbedingung $c_0(r)$ ein)

$$C(r,t) = \frac{2}{br} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 + \mu_n^2}{\mu_n^2} \exp\left(-\frac{\mu_n^2}{b^2} Dt\right) \sin \frac{\mu_n r}{b} \int_0^b r' c_0(r') \sin \frac{\mu_n r'}{b} dr' \\ + \frac{3}{b^3} \int_0^b r'^2 c_0(r') dr' \quad . \quad (2.40)$$

In dem zeitunabhängigen Summanden gilt für die Anfangsverteilung

$$c_0(r) = \begin{cases} \frac{3}{b^3} & \text{für } 0 \leq r \leq a \\ 0 & \text{für } a < r \leq b \end{cases} \quad (2.41)$$

mit $\int_0^b r'^2 c_0(r') dr' = 1$. Auf das Ergebnis (2.40) wird bei der Auswertung der Simulationsergebnisse in Abschnitt 5.7 zurückgegriffen.

Bei der Aufstellung von Gleichung (2.27) wird Richtungsunabhängigkeit vorausgesetzt. Auch im Fall von Anisotropie kann für die dementsprechende Gleichung eine wenn auch aufwendige so doch darstellbare Lösung in Kugelfunktionen unter Zuhilfenahme der Nullstellen von Besselfunktionen angegeben werden (Koshlyakov et al. 1964). Ihre Behandlung sprengt den Rahmen dieser Arbeit. Die Diffusionskonstante ist dabei durch einen Tensor D_{ijk} dargestellt, von dem die Lösung für die Konzentration $C(r, \varphi, \lambda)$ abhängt. Aus dieser Lösung ist der Tensor der Diffusionskonstanten dann durch Invertierung iterativ zu bestimmen.

2.5.2 Richtungsmaxima

Zur Auswertung meiner Ergebnisse, d. h. der Bestimmung einer Hauptrichtung für die Diffusion von Wassermolekülen durch das Kristallgitter, benötige ich eine Einteilung der Kugeloberfläche in möglichst gleiche kleine Teilflächen. Jeder Durchtritt eines Wassermoleküls durch eine Teilfläche der Kugel um einen Referenzpunkt führt zu den Koordinaten φ und λ , die ich als vom Koordinatenursprung (Kugelmitelpunkt und Referenzpunkt) ausgehende Strahlen mit den Koordinaten φ (Breitenkreis) und λ (Längenskreis) interpretiere. Um nun die Hauptrichtung zu bestimmen, benötige ich einen möglichst schnellen Algorithmus, der entscheidet, welche Teilfläche der Kugel von einem solchen Strahl mit den Koordinaten φ und λ getroffen wird. Somit müssen die Teilflächen der Kugeloberfläche folgenden Anforderungen **(A1)** - **(A6)** genügen:

- Sie sollen in ihrer Form möglichst richtungsunabhängig sein, d. h. es sollen gleichseitige und gleichwinklige (also regelmäßige) Vielecke sein (**A1**).
- Sie sollen nahezu flächengleich sein (**A2**).
- Die Einteilung soll hinreichend fein sein (**A3**).
- Ferner sollen bzgl. des Kugelmittelpunktes einander gegenüberliegende Flächen für ein Auswerteprogramm leicht identifizierbar sein (**A4**).
- Strahlen, die vom Kugelzentrum ausgehend verschiedene Teilflächen durchstoßen, sollen unterscheidbar sein, d. h. die Entscheidung, in welche Teilfläche ein Strahl fällt, muß einfach sein (**A5**).
- Die mittlere Position innerhalb einer Teilfläche wird als Richtungsmittelwert aller in diese Teilfläche fallenden Strahlen bestimmt. Falls dieser Mittelwert weit vom Schwerpunkt der Teilfläche entfernt liegt - z. B. nahe einem Eckpunkt -, benutze ich die Mittelwerte der angrenzenden Nachbarparteilflächen für eine ggf. notwendige gewichtete Mittelung. Also benötige ich zu jeder Teilfläche auch eine Liste der Nachbarparteilflächen (**A6**).

Da in jedem konvexen Polyeder die Summe aller Kantenwinkel einer Ecke kleiner als 360° ist, kann es nur fünf regelmäßige Körper, d. h. solche die nur durch gleiche Flächen begrenzt sind, geben und zwar:

- Bei Begrenzung durch gleichseitige Dreiecke (d. h. Kantenwinkel je 60°) kann eine Ecke nur aus drei (Tetraeder, vier Flächen), vier (Oktaeder, acht Flächen) oder fünf (Ikosaeder, zwanzig Flächen) Seitenflächen gebildet werden.
- Werden nur Quadrate als Begrenzungsflächen verwendet (d. h. Kantenwinkel je 90°), so ergibt sich als einzige Lösung ein Würfel (sechs Flächen).
- Die Verwendung regelmäßiger Fünfecke (Pentagon, Kantenwinkel je 108°) für die Begrenzungsflächen ergibt als alleinige Lösung ein Dodekaeder (zwölf Flächen).
- Begrenzung durch regelmäßige n-Ecke mit n größer gleich sechs widersprechen der Forderung, daß für die Summe aller Kantenwinkel einer Ecke der Winkel kleiner 360° sein muß.

In Abbildung 2.21 sind alle möglichen regulären Polyeder dargestellt. Die beiden kugelähnlichsten sind Dodekaeder und Ikosaeder in der unteren Reihe der Abbildung 2.21 (zur Berechnung ihrer elementaren Grundgrößen siehe Tabelle 2.5). Ich entscheide mich für die Projektion⁶ des Ikosaeders auf die ihn umschreibende Kugel, da sich die dabei entstehenden sphärischen Dreiecke – wie in Abbildung 2.22 zu sehen – nochmals in Dreiecke unterteilen lassen, und zwar je vier pro Ikosaederfläche (dicke Linien: Ikosaederdreiecke auf der Kugel; dünnere Linien: Unterteilung der Ikosaederkugeldreiecksflächen).

⁶Eine Projektion heißt hier: durch die Ecken des Ikosaeders werden Großkreise gelegt, deren Kreissegmente zwischen den Ecken dann die Kugeldreiecke bilden.

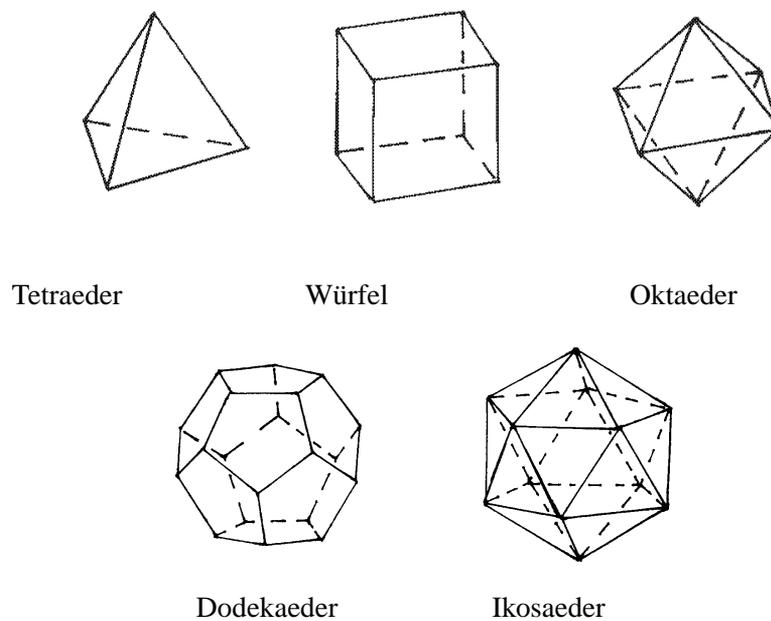


Abb. 2.21: reguläre Polyeder

	Dodekaeder	Ikosaeder
Oberfläche O	$3a^2\sqrt{5(5+2\sqrt{5})}$	$5a^2\sqrt{3}$
Volumen V	$4Fr = \frac{a^3}{4}(15+7\sqrt{5})$	$\frac{5}{12}a^3(3+\sqrt{5})$ $= \frac{10a^3}{3}\cos^2 36^\circ$
Umkugelradius R	$\frac{a}{4}(1+\sqrt{5})\sqrt{3}$	$\frac{a}{4}\sqrt{2(5+\sqrt{5})}$
Innenkugelradius r	$\frac{a}{4}\sqrt{\frac{50+22\sqrt{5}}{5}}$ $= a\cot 36^\circ \cdot \cos 36^\circ$	$\frac{a}{2}\sqrt{\frac{7+3\sqrt{5}}{6}}$ $= \frac{a}{4}\frac{3+\sqrt{5}}{\sqrt{3}}$ $= \frac{2a\cos^2 36^\circ}{\sqrt{3}}$
Kantenlänge a (für R=1)	$[\frac{\sqrt{3}}{3}(\sqrt{5}-1)]$ ≈ 0.7	$\frac{\sqrt{10}}{5}\sqrt{5-\sqrt{5}}$ ≈ 0.9
Anzahl e der Ecken	20	12
k der Kanten	30	30
f der Flächen	12	20

Tab. 2.5: Elementare Grundgrößen für Dodekaeder und Ikosaeder mit einer Kantenlänge a (F ist die Seitenfläche).

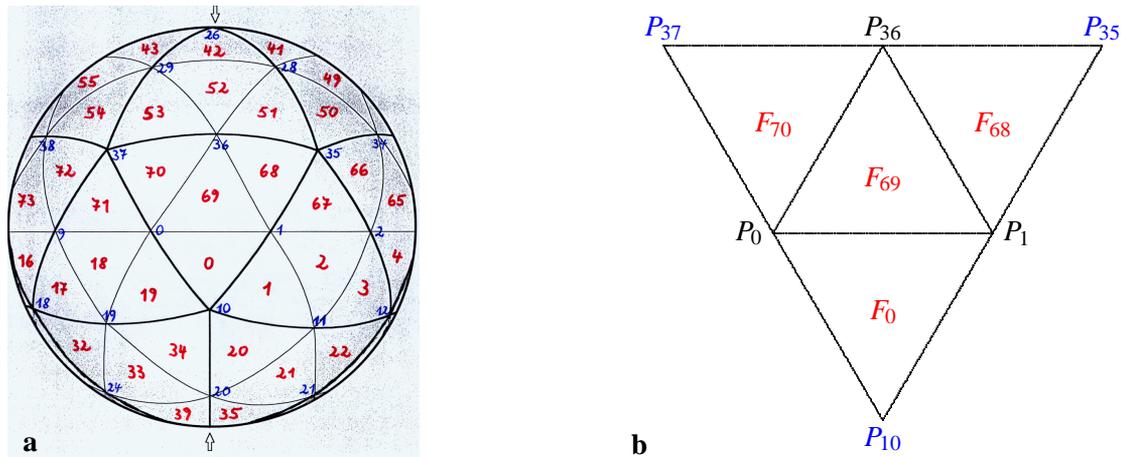


Abb. 2.22: (a): Unterteilter Ikosaeder auf der Kugeloberfläche (rot: Flächennumerierung, blau: Eckennumerierung); dicke Linien sind die auf die Kugeloberfläche projizierten Kanten (Großkreisbögen) des Ikosaeders; dünne Linien geben die Projektionen der Dreiecksunterteilungen (ebenfalls Großkreisbögen) wieder. – (b): Beispiel einer unterteilten Ikosaederdreiecksfläche an Hand des Kugeldreiecks $P_{10}P_{35}P_{37}$.

Die Numerierung der Ecken der entstehenden achtzig Flächen ist in Abbildung 2.22 eingetragen, ebenso die von mir gewählte Numerierung der Flächen. Diese ist so gewählt, daß bzgl. des Kugelmittelpunktes einander gegenüberliegende Flächen – analog zur Augensumme sieben eines Würfels – die Indexsumme 79^7 haben. Damit habe ich Anforderung **(A4)** erfüllt.

Das Schema für die abgewandte Kugeloberfläche ist im Anhang D dargestellt im Zusammenhang mit der Liste der Eckpunkte aller achtzig Kugeldreiecksflächen. Für die vorgenommene Einteilung gilt z. B. $P_{10} = (-26.6^\circ, 0^\circ)^8$ und $P_{36} = (31.7^\circ, 0^\circ)$, wie in Anhang D berechnet wird, also $F_{69} > F_0$, d. h. diese 80 Flächen sind nicht mehr flächengleich. Also ist es erlaubt, Abänderungen im gleichen Genauigkeitsrahmen vorzunehmen, um die Lagebestimmung für die Auswertung wesentlich zu vereinfachen und um die Anforderung **(A5)** zu erfüllen. Daß dabei der Fehler bei den Flächengrößen sogar geringer wird, ergibt die im Anhang D ausgeführte Berechnung für die auftretenden Teilflächen.

⁷Es ist zu beachten, daß die Durchnumerierung der Flächen mit der Zahl Null beginnt. Dies hat zur Folge, daß die Indexsumme 79 statt 81 ist.

⁸ $P_i = (\varphi, \lambda)$ ist der Punkt P_i mit der Breite φ und der Länge λ auf der Kugel.

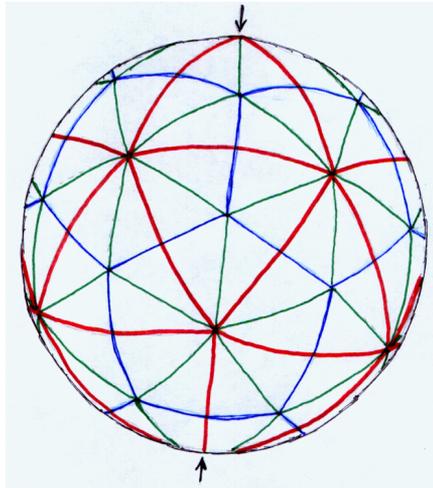


Abb. 2.23: Icosaeder-Dodekaeder-Dreieckseinteilung (rot: Icosaederkanten, blau: Dodekaederkanten, grün: weitere Unterteilung zu Kugeldreiecken, je eine Kante rot,blau,grün); die Ecken des Icosaeder liegen in den Schwerpunkten des Dodekaeder und umgekehrt.

Bemerkung: Wegen der Dualität⁹ von Icosaeder und Dodekaeder, ist es möglich die Kugeloberfläche (siehe Abbildung 2.23) in sechzig flächengleiche - aber nicht gleichwinklige - Vierecke zu unterteilen und diese nochmals in flächengleiche Dreiecke, so daß im Endeffekt 120 flächengleiche Dreiecke entstehen, die aber nicht mehr gleichseitig und auch nicht gleichwinklig sind. Außerdem ist ein Entscheidungsalgorithmus (in welche Fläche fällt ein beliebiger Strahl, der vom Kugelmittelpunkt ausgeht) hierfür so kompliziert, daß sich dieser Aufwand nicht lohnt.

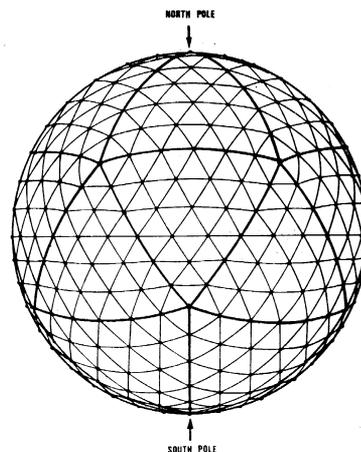


Abb. 2.24: Icosaeder-Dreiecksnetz aus Sadourny 1973

Eine weitere Möglichkeit der Dreiecksunterteilung im Kugelikosaeder geht auf Sadourny et al. 1968 zurück (siehe Abbildung 2.24); die Kugeldreiecke sind hier auch nicht mehr flächengleich, jedoch ist eine beliebig feine Einteilung möglich. Auch hier ist der Aufwand für einen Entscheidungsalgorithmus sehr hoch. Daher habe ich mich für die oben ausgeführte Alternative entschieden. Die Lageberechnungen und damit verbunden die Erfüllung der Anforderung (A5) in Zusammenhang mit (A1) und (A2) sind im

⁹Dualität zweier regulärer Polyeder besagt, daß sich bei gleicher Kantenanzahl zweier Körper ihre Ecken- und Flächenanzahlen austauschen und die Ecken des einen Körpers in den Schwerpunkten der Flächen des anderen Körpers liegen (siehe auch Tabelle 2.5).

Anhang D ausgeführt. Mit einem Programm, das mit aus Zufallszahlen gewonnenen gleichmäßig über die Kugel verteilten Richtungen den im Anhang D im Detail entwickelten Entscheidungsalgorithmus getestet, habe ich dessen Richtigkeit überprüft und auch die dort angeführte Wichtung für die Einzelflächen bestätigt gefunden (siehe Tabelle 2.6). Zu diesem Zweck wurden aus Zufallszahlen 400.000 Winkelpaare¹⁰ zufälliger gleichverteilter Richtungen erzeugt, die mit dem Entscheidungsalgorithmus auf die Teilflächen verteilt wurden.

Teilfläche	Häufigkeit p	Varianz
F_0, F_2, \dots, F_{18} $F_{60}, F_{62}, \dots, F_{78}$	0.890	± 0.015
F_1, F_3, \dots, F_{19} $F_{61}, F_{63}, \dots, F_{79}$	0.899	± 0.013
$F_{35}, F_{36}, \dots, F_{44}$	1.014	± 0.010
$F_{20}, F_{23}, \dots, F_{32}$ $F_{45}, F_{48}, \dots, F_{57}$	0.957	± 0.021
$F_{21}, F_{24}, \dots, F_{33}$ $F_{46}, F_{49}, \dots, F_{58}$	1.075	± 0.016
$F_{22}, F_{25}, \dots, F_{34}$ $F_{47}, F_{50}, \dots, F_{59}$	1.006	± 0.011

Tab. 2.6: Mittlere auf 1 normierte Trefferhäufigkeiten für die Flächen der Kugелеinteilung.

In der Tabelle 2.6 sind die mittleren auf 1 normierten Trefferhäufigkeiten p für jeweils gleichgroße Teilflächen der Kugeloberfläche eingetragen zusammen mit den zugehörigen Varianzen. Die Werte für die Häufigkeiten und die Varianzen in der Tabelle unterstützen die Wahl der Kugeloberflächeneinteilung.

¹⁰Erst bei dieser Größenordnung war die Varianz der Wertepaare hinreichend gering.