

Reaktionsmechanismen mechanisch induzierter und elektrochemischer
Reaktionen mit Car-Parrinello-Moleküldynamik

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Florian Richard Hofbauer

geboren am 6. März 1979 in München

2013

Referent: Prof. Dr. Karl Jug

Korreferent: Prof. Dr. Jörg August Becker

Tag der Promotion: 18. März 2013

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse entstanden unter Anleitung und mit Unterstützung von Prof. Dr. Irmgard Frank.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionsmechanismen einer mechanisch induzierten Reaktion und die Redoxchemie von Wasser sowie die Reduktion des Nitrat-Anions mit First-Principles-Moleküldynamik untersucht. Zur Simulation der Reaktionen wurden die im CPMD-Programm implementierte Car-Parrinello-Moleküldynamik genutzt. Zusätzlich wurden statische Vergleichsrechnungen durchgeführt.

Die Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen zur mechanisch induzierten Chemie lehnen sich an Experimente an, bei denen Proteine, die an definierten Stellen Disulfidbrücken enthalten, mit unterschiedlich großen, konstanten Kräften in Gegenwart von Nucleophilen gestreckt wurden. Dabei zeigte sich, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit in unterschiedlichen Bereichen der angelegten Kraft verschieden stark ändert. In den hier vorgestellten Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen wird das Diethyldisulfid, als Modellsystem für die Disulfidbrücke in Proteinen, in Gegenwart von Hydroxidationen in wässriger Lösung mit konstanten Geschwindigkeiten gestreckt. Die dabei simulierten Reaktionen der Nucleophile mit dem Diethyldisulfid werden geschildert. Zusätzlich wird mit Hilfe statischer Rechnungen und Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen eine Erklärung für die unterschiedliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der angelegten Kraft vorgeschlagen.

Bei der Elektrolyse von Wasser wurden abseits der Elektrodenoberfläche auftretende Reaktionen betrachtet. Hierfür wurden, ausgehend von Hydroxylradikalen in Lösung, die Reaktionen, die zur Bildung von molekularem Sauerstoff führen, simuliert und beschrieben. Oxoniumkationen und die gleiche Anzahl von Elektronen in Wasser waren die Ausgangsverbindungen für die Bildung von molekularem Wasserstoff. Neben der Sauerstoff- und Wasserstoffbildung wurden als Nebenprodukt Wasserstoffperoxid und als wichtiges Zwischenprodukt das $\text{HO}_2\cdot$ -Radikal gefunden.

Ebenfalls in Lösung wurde die Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin simuliert. Dabei wurden zwei unterschiedliche Reaktionssequenzen vom Nitrit-Anion zu Hydroxylamin gefunden. Sie unterscheiden sich darin, dass die erste von mehreren Protonierungen am Stickstoffatom oder an einem der beiden Sauerstoffatome des Nitrit-Anions stattfinden.

Abstract

In the present study the reaction mechanism of a mechanically induced reaction as well as the redox chemistry of water and the reduction of the nitrate anion are investigated with first-principles molecular dynamics. Car-Parrinello molecular dynamics as implemented in the CPMD code was used for performing the simulations. Static calculations were carried out for comparison.

The Car-Parrinello molecular dynamics simulations of mechanically induced chemistry are motivated by experiments in which proteins that contain disulfide bonds at defined positions have been stretched with constant forces in the presence of nucleophiles. The reaction rate depending on the applied force changes differently in different ranges of the applied force. As a model molecule for disulfide bonds in proteins, diethyl disulfide is stretched in the presence of hydroxide anions in aqueous solution at constant velocities in the presented Car-Parrinello molecular dynamics simulations. The simulated reactions of the nucleophiles with diethyl disulfide are described. The results of static calculations and Car-Parrinello molecular dynamics simulations are used to propose an explanation for the different behaviour of the reaction rate in the different ranges of the applied force.

For the electrolysis of water, reactions in bulk water without the electrode surface were considered. Starting from hydroxyl radicals, the reactions that lead to the formation of molecular oxygen were simulated. In addition to the formation of oxygen, hydrogen peroxide was found as a byproduct. An important intermediate is the HO_2^\cdot radical. Oxonium cations and the same number of electrons were the precursors for the formation of molecular hydrogen.

Also in solution, the reduction of the nitrate anion to hydroxylamine was simulated. Starting from nitrite, two different reaction sequences leading to hydroxylamine were found. Either the nitrogen atom or one of the oxygen atoms in the nitrite anion can be protonated at the beginning of the reduction sequence.

Schlagworte

Car-Parrinello-Moleküldynamik

Mechanisch induzierte Chemie

Elektrochemische Reaktionen

Keywords

Car-Parrinello molecular dynamics

mechanically induced chemistry

electrochemical reactions

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Quantenmechanik	3
2.1.1	Hamiltonoperator	3
2.1.2	Born-Oppenheimer-Näherung	4
2.2	Dichtefunktionaltheorie	5
2.2.1	Hohenberg-Kohn-Theoreme	5
2.2.2	Kohn-Sham-Gleichungen	6
2.2.3	Funktionale	7
2.2.4	Basisfunktionen	9
2.3	Car-Parrinello-Moleküldynamik	10
2.3.1	Bewegungsgleichungen	10
2.3.2	Ebene Wellen und Pseudopotentiale	12
2.3.3	Thermostate	13
2.3.4	Wannierfunktionen	14
3	Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung	17
3.1	Experimenteller Hintergrund	17
3.2	Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid	20
3.2.1	Statische Einzelpunktrechnungen	20
3.2.2	CP-Moleküldynamiksimulationen	32
3.2.3	Vergleich der Kräfte	48
3.3	Statische Übergangszustandsrechnungen	50
3.4	Ergebnisse für das Diethyldisulfid in Lösung	53
3.4.1	Äquilibration des simulierten Systems	56
3.4.2	Simulierte Reaktionen	58
3.4.3	Einfluss verschiedener Faktoren auf das Eintreten der Reaktion	69
3.4.4	Skizzierung der beobachteten Reaktionen	75

Inhaltsverzeichnis

3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	76
4 Redoxchemie von Wasser und Nitrat	79
4.1 Elektrolyse von Wasser	79
4.1.1 Sauerstoffbildung	81
4.1.2 Wasserstoffbildung	90
4.1.3 Zusammenfassung	93
4.2 Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin	94
4.2.1 Postulierte Reaktionsmechanismen zur Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin	96
4.2.2 Statische Rechnungen	100
4.2.3 Durchführung der Moleküldynamiksimulationen	101
4.2.4 Zusammenfassung	113
4.3 Diskussion der Ergebnisse zur Redoxchemie von Wasser und Nitrat . . .	115
5 Methodische Vorgehensweise zur Durchführung der Simulationen	119
5.1 Diethyldisulfid	119
5.2 Elektrolyse von Wasser	120
5.3 Reduktion des Nitrat-Anions	121
Literaturverzeichnis	122

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Potentialverlauf	5
3.1	Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der einwirkenden Kraft	18
3.2	L-Cystein, Disulfidbrücke und Diethyldisulfid	19
3.3	Energieschema zu den verschiedenen Konformationen des Disulfids . . .	21
3.4	Newmanprojektionen des Disulfids	23
3.5	Helikales Disulfid (C_α markiert)	24
3.6	Farbliche Markierung der Bindungsabstände und Diederwinkel des Disulfids.	24
3.7	Potentialkurve und Geometrie des Disulfids (CPMD, frei)	25
3.8	Potentialkurve und Geometrie des Disulfids (Gaussian 03, UBLYP, frei) .	26
3.9	Potentialkurve und Geometrie des Disulfids (Gaussian 03, UB3LYP, frei)	27
3.10	Helikales Disulfid (C_α und H markiert)	28
3.11	Potentialkurve und Geometrie des Disulfids (CPMD, fix)	29
3.12	Potentialkurve und Geometrie des Disulfids (Gaussian 03, UBLYP, fix) .	30
3.13	Potentialkurve und Geometrie des Disulfids (Gaussian 03, UB3LYP, fix)	31
3.14	Zugrichtung am helikalen Disulfid	32
3.15	Strecken des Disulfids mit 4 m s^{-1} ohne Beschränkung	34
3.16	Strecken des Disulfids mit 22 m s^{-1} ohne Beschränkung	35
3.17	Strecken des Disulfids mit 22 m s^{-1} , 50 K, frei rotierbare Methylgruppen	38
3.18	Strecken des Disulfids mit 22 m s^{-1} , 300 K, frei rotierbare Methylgruppen	39
3.19	Aminosäurekette	40
3.20	Strecken des Disulfids mit 4 m s^{-1} , 0 K, Methylgruppen nicht frei rotierbar	42
3.21	Strecken des Disulfids mit 11 m s^{-1} , 0 K, Methylgruppen nicht frei rotierbar	43
3.22	Strecken des Disulfids mit 22 m s^{-1} , 50 K, Methylgruppen nicht frei rotierbar	46
3.23	Strecken des Disulfids mit 22 m s^{-1} , 300 K, Methylgruppen nicht frei rotierbar	47
3.24	Kräfte beim Strecken des helikalen Disulfids mit 4 m s^{-1} bis 44 m s^{-1} . .	48

Abbildungsverzeichnis

3.25	Geometrieparameter der Übergangszustände	51
3.26	Festhalten des Disulfids bei 8.0 \AA , 220 K	56
3.27	Strecken des Disulfids mit 11 ms^{-1} , 220 K	59
3.28	Strecken des Disulfids mit 44 ms^{-1} , 200 K	60
3.29	Strecken des Disulfids mit 11 ms^{-1} , 200 K	62
3.30	Strecken des Disulfids mit 22 ms^{-1} , 240 K	65
3.31	Strecken des Disulfids mit 11 ms^{-1} , 240 K	67
3.32	Radiale Verteilungsfunktionen	70
3.33	Na-OH-Kette	73
3.34	Homolytischer Bindungsbruch	75
3.35	Beobachteten Reaktionen	75
4.1	Modell des Anoden- und Kathodenraums	80
4.2	Bildung eines O_2	82
4.3	Spindichteorbitale der O_2 -Bildung	83
4.4	Bildung eines weiteren O_2	84
4.5	Spindichteorbitale der O_2 -Bildung	85
4.6	O–O-und O–H-Abstände während der O_2 -Bildung	86
4.7	Übersicht über Elementarreaktionen der O_2 -Bildung	87
4.8	Wannierorbitale der H_2 -Bildung	90
4.9	Bildung der H_{13}O_6 -Struktur	91
4.10	Bindungen in der H_{13}O_6 -Struktur	91
4.11	Schema der H_2 -Bildung	93
4.12	Energieverlauf während der Reduktion des Nitrat-Anions	96
4.13	Bindungsabstände während der Reduktion von Nitrat zu Nitrit	101
4.14	Weg 1 zur Bildung von Hydroxylamin aus Nitrit	103
4.15	Weg 2 zur Bildung von Hydroxylamin aus Nitrit	107
4.16	Übersicht: vom Nitrat-Anion zu Hydroxylamin	114

Tabellenverzeichnis

3.1	Geometrieparameter des Disulfids mit CPMD	22
3.2	Geometrieparameter des Disulfids mit Gaussian 03	22
3.3	Bindungsabstände im Disulfid während der Äquilibration	37
3.4	Übergangszustandsgeometrien	52
3.5	Bindungslängen im Disulfid und Produkten	55
3.6	Bindungsabstände (220 K, 0 m s ⁻¹)	57
3.7	Bindungsabstände (220 K, 11 m s ⁻¹)	58
3.8	Bindungsabstände (200 K, 44 m s ⁻¹)	61
3.9	Bindungsabstände (200 K, 11 m s ⁻¹)	63
3.10	Bindungsabstände (240 K, 22 m s ⁻¹)	66
3.11	Bindungsabstände (240 K, 11 m s ⁻¹)	68
3.12	S–O-Abstände am Ende der Äquilibration	69
3.13	Na–O-Abstände am Ende der Äquilibration	72
3.14	Löslichkeit von NaOH und NaCl in Wasser und Ammoniak	73
3.15	Na–O-Abstände verschiedener Natriumhydroxid-Hydrate	74
4.1	Lebensdauer einiger in den Moleküldynamiksimulationen beobachteter Verbindungen	88
4.2	Moleküle am Ende der Moleküldynamiksimulationen	88
4.3	Gasphasenreaktionsenergien beobachteter und denkbarer Reaktionen	89
4.4	Geometrien verschiedener Moleküle mit Gaussian 03	100
4.5	N–O-Bindungsabstände während der Moleküldynamiksimulation nach Zu- gabe eines Elektrons	104
4.6	N–O(H)-Bindungsabstände während der Moleküldynamiksimulation nach Zugabe eines Elektrons	105
4.7	N–O(H)-Bindungsabstände während der Moleküldynamiksimulation nach Zugabe eines Elektrons	106
4.8	N–O(H)-Bindungsabstände während der Moleküldynamiksimulation nach Zugabe eines Elektrons	108

Tabellenverzeichnis

4.9	N–O(H)-Bindungsabstände während der Moleküldynamiksimulation nach Zugabe eines Elektrons	109
4.10	N–O-Bindungsabstände während der Moleküldynamiksimulation nach Zu- gabe eines Elektrons	110

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>engl.</i> atomic force microscope)
B3LYP	Becke-3-Lee-Yang-Parr
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
CP	Car-Parrinello
CPMD	Car-Parrinello-Moleküldynamik
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DTT	Dithiothreitol
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaußfunktion (<i>engl.</i> gaussian-type orbital)
HEG	Homogenes Elektronengas
LDA	Lokale Dichtenäherung (<i>engl.</i> local density approximation)
LSD	Local Spin-Density
LSDA	Lokale Spindichtenäherung (<i>engl.</i> local spin-density approximation)
RDF	Radiale Verteilungsfunktion (<i>engl.</i> radial distribution function)
RKS	Restricted Kohn-Sham
STO	Slaterorbital (<i>engl.</i> slater-type orbital)
UKS	Unrestricted Kohn-Sham

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der First-Principles-Moleküldynamiksimulation chemischer Reaktionen, die durch Anwendung mechanischer Kräfte auf ein Molekül in Gegenwart von Reaktionspartnern oder Reduktion bzw. Oxidation verschiedener Moleküle ausgelöst werden. Dabei sollen Reaktionsabläufe simuliert und somit mögliche Reaktionsmechanismen gefunden werden.

Der Schwerpunkt liegt auf der Car-Parrinello-Moleküldynamik zur Simulation der zeitlichen Entwicklung der betrachteten Systeme. Daneben wurden statische (d. h. zeitunabhängige) Einzelpunktrechnungen durchgeführt, um Informationen zu Strukturen, Potentialverläufen und Übergangszuständen zu erlangen.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der First-Principles-Moleküldynamik vorgestellt. First-Principles-Moleküldynamiksimulationen bieten die Möglichkeit, Systeme zu betrachten, die im Experiment nicht oder nur indirekt untersucht werden können. Mit ihnen kann das Reaktionsgeschehen direkt verfolgt werden, indem die Positionen der Kerne beobachtet werden. Der Nachteil gegenüber Experimenten ist, dass aus praktischen Gründen (die Simulation chemischer Reaktionen ist zeitaufwändig) nicht beliebig viele Simulationen durchgeführt werden können. Aus dem gleichen Grund ist die Zeitspanne, die simuliert werden kann, kurz, so dass langsame Reaktionen (Reaktionszeit > 1 ns) kaum beschrieben werden können. Schnelle Reaktionen, etwa photochemische Reaktionen, solche bei hohen Temperaturen oder Reaktionen, die aus anderen Gründen schnell ablaufen, sind dagegen geeignet. Im Unterschied zu statischen Rechnungen, die Systeme in der Regel bei null Kelvin betrachten, besitzen die mit Moleküldynamik untersuchten Systeme eine Temperatur und somit thermische Bewegung.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der mechanisch induzierten Chemie des Diethyldisulfids. Disulfidbindungen tragen in Proteinen zur Ausbildung der Tertiärstruktur bei. Man kann sie gezielt in Proteine einbringen, indem an entsprechenden Stellen der Aminosäuresequenz Cysteine eingefügt werden. Diese bilden die Disulfidbrücke aus. Rasterkraftmikroskopie kann dann genutzt werden, um auf die Proteine eine definierte Kraft auszuüben. Erfolgt in Gegenwart von Reaktionspartnern zum Bindungsbruch der Schwefel-Schwefel-Bindung, wird dies detektiert und liefert so Informationen über das System. Solche

1 Einleitung

Experimente dienen als Vorlage für die in dieser Arbeit vorgestellten Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen. Die mechanisch induzierte Reaktion von Nucleophilen mit einem Diethyldisulfid, das als Modell für eine Disulfidbrücke dient, wurden simuliert. Neben möglichen Reaktionsmechanismen sollte eine Erklärung gefunden werden, weshalb sich die im Experiment beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der von außen angelegten Kraft ab einem bestimmten Wert der Kraft ändert.

In Kapitel 4 wird die Elektrolyse von Wasser zu molekularem Sauerstoff und Wasserstoff sowie die Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin untersucht. Die Elektrolyse von Wasser ist schon seit 200 Jahren bekannt und ein Musterbeispiel für die elektrolytische Zersetzung. Gerade mit dem aktuellen Ziel, Wasserstoff als Energieträger zu nutzen, gibt es neues Interesse an der Wasserelektrolyse. Zudem erweitern Einblicke in die Reaktionsmechanismen der Elektrolyse von Wasser das Wissen über elektrochemische Reaktivität. Gleiches gilt für die Reduktion von Nitrat-Anionen. Die Stoffwechselprodukte von Nitrat sind für den Menschen und die Umwelt schädlich. Nitrat liegt in industriellen Abwässern und auch in der Landwirtschaft vor. Nicht alle existierenden Verfahren zum Entfernen des Nitrats sind für jegliches Abwasser brauchbar. Nitrat-Anionen kostengünstig und effizient zu Verbindungen zu reduzieren, die weniger schädlich oder sogar von Nutzen sind, ist ein Ziel früherer und gegenwärtiger Forschung.

Die der Arbeit zugrunde liegenden Details zur Durchführung der Simulationen werden in Kapitel 5 vorgestellt.

2 Theoretische Grundlagen

Detaillierte Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen finden sich in den Büchern von Levine (Quantum Chemistry) [1], Szabo und Ostlund (Modern Quantum Chemistry) [2], Engel und Dreizler (Density Functional Theory - An Advanced Course) [3], Griebel, Knapek, Zumbusch und Caglar (Numerische Simulation in der Moleküldynamik) [4] sowie von Marx und Hutter (Ab Initio Molecular Dynamics - Basic Theory and Advanced Methods) [5].

2.1 Quantenmechanik

Die Regeln der klassischen Mechanik sind für sehr kleine Teilchen, wie Elektronen und Atomkerne, nicht mehr gültig. Diese Erkenntnis führte Anfang des 20. Jahrhunderts zur Quantenmechanik und zur Formulierung der Schrödingergleichung im Rahmen der Wellenmechanik.

2.1.1 Hamiltonoperator

Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung eines chemischen Systems ist der Hamiltonoperator \hat{H} . Dieser beschreibt ein System aus N Elektronen im Feld von M Atomkernen.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ai}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \\ &= T_e + V_{eK} + V_{ee} \\ &\quad + T_K + V_{KK}\end{aligned}\tag{2.1}$$

Bei \hbar handelt es sich um die Planckkonstante h , geteilt durch 2π , m_e ist die Masse des Elektrons und ∇_i^2 die zweite Ableitung nach den x -, y - und z -Koordinaten des i -ten

2 Theoretische Grundlagen

Elektrons, M_A die Masse des Atomkerns A dividiert durch die Elektronenmasse m_e , z_A die Ladung des Atomkerns A , e die Elementarladung, ε_0 die Permittivität des Vakuums und r_{Ai} der Abstand zwischen den Teilchen A und i . Die fünf Terme sind die kinetische Energie der Elektronen T_e , das Elektron-Kern-Potential V_{eK} , das Elektron-Elektron-Potential V_{ee} , die kinetische Energie der Kerne T_K und das Kern-Kern-Potential V_{KK} .

2.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Unter der Annahme, dass sich die, im Vergleich zu den Elektronen, viel schwereren Atomkerne deutlich langsamer als die Elektronen bewegen, lässt sich die Bewegung der Elektronen von derjenigen der Atomkerne trennen. Man stellt sich vor, dass sich die Elektronen in einem Feld aus unbeweglichen Atomkernen bewegen. Dies beschreibt die Born-Oppenheimer-Näherung [6].

Sie führt dazu, dass die kinetische Energie der Atomkerne T_K null und die Kern-Kern-Wechselwirkung V_{KK} konstant ist. Aus dem Hamiltonoperator \hat{H} wird der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{elek} :

$$\hat{H}_{elek} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{z_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{Ai}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.2)$$

Er beschreibt die Bewegung der N Elektronen im Feld der M unbeweglichen Atomkerne.

Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$E_{elek} \Phi_{elek} = \hat{H}_{elek} \Phi_{elek} \quad (2.3)$$

ist die Wellenfunktion $\Phi_{elek} = \Phi_{elek}(\{r_i\}; \{r_A\})$. Die Energie des Systems hängt dabei explizit von den Koordinaten der Elektronen r_i und parametrisch von den Kernkoordinaten r_A ab: $E_{elek} = E_{elek}(\{r_A\})$.

Wird die Abstoßung der Atomkerne untereinander (V_{KK}) berücksichtigt, ergibt sich für die Gesamtenergie E_{tot} eines Systems

$$E_{tot} = E_{elek} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{AB}}. \quad (2.4)$$

Wird die Gesamtenergie E_{tot} gegen eine Reaktionskoordinate RK (dies kann der Bindungsabstand r_{AB} zwischen zwei Atomen A und B oder auch eine allgemeine Reaktionskoordinate sein) aufgetragen, erhält man einen Potentialverlauf, der schematisch für eine Dimension in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Bei R_e besitzt das System die größte

Stabilität, wohingegen es sich bei $R_{\ddot{U}Z}$ in einem instabilen Übergangszustand befindet.

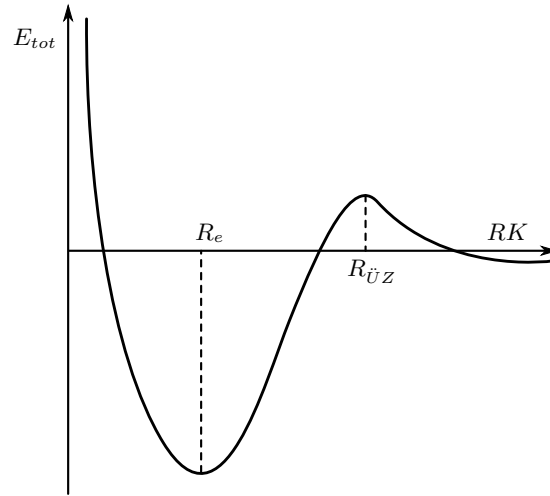


Abbildung 2.1: E_{tot} in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate RK .

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die elektronische Wellenfunktion eines Systems mit N Elektronen hängt von $3N$ Raum- und N Spinkoordinaten ab. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet zum Beschreiben bestimmter Eigenschaften molekularer Systeme statt der Wellenfunktion die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, eine Funktion von nur 3 Raumkoordinaten. Mit DFT können Systeme im Grundzustand, jedoch nicht in angeregten Zuständen, beschrieben werden.

2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die DFT basiert auf den Theoremen von Hohenberg und Kohn [7]. Sie besagen, dass es zu jedem externen Potential $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (das sich aus den Kernen und deren Position im Raum ergibt) genau eine Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ und eine Dichte $\rho_0(\mathbf{r})$ gibt. Jede Observable des Grundzustandes, z. B. die Energie E , ist ein Funktional der Dichte $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\rho_0(\mathbf{r})] | \hat{H} | \Psi[\rho_0(\mathbf{r})] \rangle \quad (2.5)$$

Für die Dichte des Grundzustandes $\rho_0(\mathbf{r})$ gilt, dass die aus ihr resultierende Energie kleiner ist als die aus anderen Dichten $\rho'(\mathbf{r})$ resultierenden Energien.

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E[\rho'(\mathbf{r})] \quad \text{für } \rho_0(\mathbf{r}) \neq \rho'(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

2.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Das Energiefunktional $E[\rho]$ wird durch die Hohenberg-Kohn-Theoreme nicht angegeben. Das Kohn-Sham-Verfahren dient dazu, aus der Grundzustandsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ die Energie eines Systems zu ermitteln. Dieses führt zu den von Kohn und Sham aufgestellten Gleichungen [8] für nicht miteinander wechselwirkende Elektronen:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[\rho_0](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[\rho_0](\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (2.7)$$

Dabei ist $v_{\text{H}}[\rho_0](\mathbf{r})$ das Hartreepotential, das die klassische Wechselwirkungsenergie der Elektronen beschreibt:

$$v_{\text{H}}[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.8)$$

$v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ ist das Austausch-Korrelations-Potential, das all die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen umfasst, die nicht durch die kinetische Energie, Hartree- oder externes Potential erfasst sind:

$$v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]}{\delta \rho_0(\mathbf{r})} \quad (2.9)$$

Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ enthält:

- die kinetische Korrelationsenergie, die aus dem Unterschied des realen Systems und dem Referenzsystem nicht wechselwirkender Elektronen stammt,
- die Austauschenergie, die sich aus der Antisymmetrieforderung ergibt,
- die Coulomb-Korrelationsenergie, die aus der interelektronischen Abstoßung und der Selbstwechselwirkungskorrektur durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst stammt.

Die Einteilchenfunktionen $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ sind Funktionale der Elektronendichte $\rho_0(\mathbf{r})$. Aus diesen Orbitalen $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ kann die Dichte eines Systems bestimmt werden.

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (2.10)$$

Um die Energie eines Systems zu bestimmen, wird die Kohn-Sham-Energie

$$E^{KS}[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + E_H[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})], \quad (2.11)$$

die ebenfalls ein Funktional der Elektronendichte ist, minimiert. Dazu werden die Kohn-Sham-Gleichungen iterativ gelöst: Ausgehend von einer Versuchsdichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ werden die Potentiale $v_H[\rho_0(\mathbf{r})]$ und $v_{\text{xc}}[\rho_0(\mathbf{r})]$ ermittelt. Über Gleichung 2.7 werden die Orbitale $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ berechnet, aus denen über Gleichung 2.10 wiederum eine neue Dichte $\rho'(\mathbf{r})$ ermittelt wird. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis die Differenz der Dichten $\rho'(\mathbf{r})$ in zwei aufeinander folgenden Iterationsschritten kleiner als ein festgelegter Schwellenwert ist.

Beim Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen können alle Elektronen entweder als gepaart angesehen werden (RKS, restricted Kohn-Sham), so dass jedes Orbital $\phi_i(\mathbf{r}, \sigma)$ für Paare von Elektronen optimiert wird. Oder die Orbitale werden für jedes einzelne Elektron optimiert (UKS, unrestricted Kohn-Sham).

2.2.3 Funktionale

Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ und damit auch $v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ sind unbekannt. Es gibt verschiedene Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional, die in der DFT verwendet werden.

Lokale Dichtenäherung

In der Lokale Dichtenäherung (LDA, *engl.* local density approximation) wird jedes System lokal als homogenes Elektronengas (HEG) betrachtet. Hohenberg und Kohn [7] haben gezeigt, dass die Austausch-Korrelations-Energie $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ durch

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{HEG}}[\rho(\mathbf{r})] \, d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

beschrieben wird, falls sich die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ nur langsam mit dem Ort \mathbf{r} ändert. $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ ist die Summe von Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron im homogenen Elektronengas mit der Dichte ρ . Aus dieser Gleichung und Gleichung 2.9 folgt für das Austausch-Korrelations-Potential

$$v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.13)$$

Zur Beschreibung offenschaliger Systeme und homolytischer Bindungsbrüche ist die Lokale Spindichtenäherung LSDA (*engl.* local spin-density approximation) besser als die

2 Theoretische Grundlagen

LDA geeignet. Während bei der LDA mit entgegengesetztem Spin gepaare Elektronen gleiche Kohn-Sham-Raumorbitale ϕ_i^{KS} besetzen, können die Elektronen bei LSDA unterschiedliche Raumorbitale $\phi_{i\alpha}^{\text{KS}}$ und $\phi_{i\beta}^{\text{KS}}$ besetzen.

Gradientenkorrigierte Funktionale

LDA und LSDA beruhen auf dem Modell des homogenen Elektronengases. Reale Systeme sind dagegen meist inhomogen. Zudem hat das Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]$ nur eine kurze Reichweite, da es nur von der lokalen Dichte abhängt. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen ist eine Möglichkeit, zusätzlich zur Dichte des Systems, deren Gradienten in das Austausch-Korrelations-Funktional einzubinden:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Das Akronym GGA steht für “generalized-gradient approximation”. f ist eine Funktion der Spindichten und deren Gradienten. Das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}$ wird in einen Austausch- und in einen Korrelationsteil aufgeteilt, die separat modelliert werden:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}} = E_{\text{x}}^{\text{GGA}} + E_{\text{c}}^{\text{GGA}} \quad (2.15)$$

Das in der First-Principles-Moleküldynamik und einigen statischen Einzelpunktrechnungen dieser Arbeit verwendete BLYP-Funktional nutzt das Austauschfunktional E_{x}^{B} von Becke (B) [9] und das Korrelationsfunktional $E_{\text{c}}^{\text{LYP}}$ von Lee, Yang und Parr (LYP) [10].

Hybridfunktionale

Neben den Funktionalen, deren Austausch- bzw. Korrelationsterme durch je ein Funktional beschrieben werden, gibt es Hybridfunktionale, die unterschiedliche gradientenkorrigierte Terme kombinieren. Zusätzlich wird ein Hartee-Fock-Austausch-Term E_{x}^{HF} zugefügt. Ein solches Hybridfunktional, das auch in einigen der statischen Einzelpunktrechnungen dieser Arbeit verwendet wurde, ist das B3LYP-Funktional. Dieses enthält drei Parameter a_0 , a_{x} und a_{c} , die an experimentelle Werte angepasst wurden [11, 12].

$$E_{\text{xc}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a_0 - a_{\text{x}})E_{\text{x}}^{\text{LSDA}} + a_0E_{\text{x}}^{\text{HF}} + a_{\text{x}}E_{\text{x}}^{\text{B}} + (1 - a_{\text{c}})E_{\text{c}}^{\text{VWN}} + a_{\text{c}}E_{\text{c}}^{\text{LYP}} \quad (2.16)$$

Zwar verbessern Hybridfunktionale die Ergebnisse gegenüber GGA-Funktionalen. Aber die Berechnung des Hartee-Fock-Austausch-Terms bereitet bei Rechnungen mit ebenen Wellen, wie sie im CPMD-Programm verwendet werden, Performance-Probleme [5]. Dies ist der Grund, weshalb in den Rechnungen zu dieser Arbeit das BLYP-Funktional ver-

wendet wurde.

2.2.4 Basisfunktionen

Um quantenchemische Rechnungen durchführen zu können, brauchen die angesprochenen Funktionale Wellenfunktionen, um die Orbitale berechnen zu können.

Einfache Orbitale sind die Slaterorbitale (STO, *engl.* slater-type orbital) $\phi^{\text{STO}}(\mathbf{r})$, die sich lokal an einem Zentrum befinden. Für das Wasserstoffatom lautet das 1s-Orbital

$$\phi^{\text{STO}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta|\mathbf{r}|}. \quad (2.17)$$

Der Exponent ζ ist in diesem Fall 1.0. In der Praxis werden allerdings meist nicht STOs benutzt, sondern Gaußfunktionen (GTO, *engl.* gaussian-type orbital) $\phi^{\text{GTO}}(\mathbf{r})$ verwendet:

$$\phi^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|\mathbf{r}|^2} \quad (2.18)$$

mit dem Gauß-Orbitalexponenten α . STOs eignen sich besser, um Molekülorbitale zu beschreiben. Mit GTOs können dagegen Zweielektronenintegrale schneller ausgewertet werden als mit STOs. Daher werden die Vorteile beider Funktionen kombiniert, indem ein STO näherungsweise durch mehrere GTOs beschrieben wird.

In einem minimalen Basissatz STO-LG werden L GTOs linear zu einer kontrahierten Gaußfunktion $\phi^{\text{CGF}}(\mathbf{r})$ kombiniert:

$$\phi^{\text{CGF}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^L c_i \phi_i^{\text{GTO}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Es sind in der Regel die äußeren Elektronen (Valenzelektronen) eines Atoms, die an chemischen Reaktionen (Bindungsbruch, Bindungsbildung) teilnehmen, während die kernnahen Elektronen dies nicht tun. Das wird durch Split-Valence-Shell-Basissätze berücksichtigt. Sie beschreiben die Valenzelektronen und die kernnahen Elektronen durch verschiedene Linearkombinationen aus GTOs. Für die Beschreibung der Valenzelektronen werden zwei oder drei Linearkombinationen aus GTOs verwendet, um noch bessere Ergebnisse zu erhalten. Basissätze, die zwei Linearkombinationen nutzen, werden, nach dem Exponenten ζ , double-zeta genannt, solche, die drei Linearkombinationen verwenden triple-zeta.

Zusätzlich können noch Polarisationsfunktionen und diffuse Funktionen verwendet

werden. Polarisationsfunktionen erlauben den Orbitalen an den einzelnen Atomen, sich asymmetrisch zu verformen, wenn etwa die chemische Umgebung dies erfordert. Diffuse Funktionen sind flach und reichweitig und werden für Systeme verwendet, die zusätzliche, negative Ladung tragen oder eine „weiche“ Elektronenhülle besitzen.

Ein Beispiel für einen Split-Valence-Shell-triple-zeta-Basissatz ist 6-311++G(d,p). Die kernnahen Elektronen werden durch eine Kontraktion aus 6 GTOs beschrieben, die Valenzelektronen aus einer Kontraktion von 3 GTOs sowie von 2 einzelnen GTOs. Bei „++“ wird eine weitreichende s-förmige Funktion auf Wasserstoffatome und vier unterschiedliche (s- und p-förmige) Funktionen auf alle übrigen Atome addiert. Das „(p,d)“ bedeutet, dass Wasserstoffatome mit zusätzlichen p-förmigen Orbitalen beschrieben werden und die Elemente der 1. Reihe des Periodensystems mit zusätzlichen d-förmigen Funktionen.

2.3 Car-Parrinello-Moleküldynamik

In der von Car und Parrinello [13] entwickelten und nach ihnen benannten Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD), werden die Bewegungsgleichungen von Elektronen und Kernen gekoppelt. Zu Beginn einer jeden Simulation ist das Lösen des elektronischen Problems notwendig. Dies geschieht durch eine, der Simulation vorangestellte, Wellenfunktionsoptimierung. Die daraus erhaltenen Orbitale bewegen sich dann entlang der Potentialfläche der Kerne. Im Vergleich zu beispielsweise der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik, die in jedem Simulationsschritt das elektronische Problem löst, wird Rechenzeit gespart. Da die Wellenfunktion bei der CP-Moleküldynamik nicht in jedem Schritt neu berechnet wird, muss allerdings der Zeitschritt zwischen den einzelnen Punkten der Simulation bei der CP-Moleküldynamik in der Regel kleiner sein, damit sich die Orbitale nicht zu weit von der Potentialfläche entfernen.

2.3.1 Bewegungsgleichungen

Neben den bekannten Newtonschen Gleichungen lassen sich die Bewegungen für Teilchen eines klassischen mechanischen Systems durch die Lagrangefunktion

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \sum_A \frac{1}{2} m_A \dot{\mathbf{r}}_A^2 - V_{\text{el}}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

beschreiben. Die Summe $\sum_A \frac{1}{2} m_A \dot{\mathbf{r}}_A^2$ ist die Summe der kinetischen Energien der Teilchen A , m_A die Masse von A , $\dot{\mathbf{r}}_A$ die zeitliche Ableitung $\frac{d}{dt} \mathbf{r}_A$ des Ortes von A \mathbf{r}_A , also die Geschwindigkeit des Teilchens A und $V_{\text{el}}(\mathbf{r}) = E_0$ die Grundzustandsenergie des

Systems. Wird jede der beiden Seiten der Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})}{\partial \dot{\mathbf{r}}_A} = \frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})}{\partial \mathbf{r}_A} \quad (2.21)$$

auf die Lagrangefunktion $\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$ angewendet, erhält man folgende Bewegungsgleichung:

$$\mathbf{F}_A = m_A \ddot{\mathbf{r}}_A(t) = -\nabla_{\mathbf{r}_A} E_0(\mathbf{r}(t)) \quad (2.22)$$

Dabei ist $\ddot{\mathbf{r}}_A$ die zweite Ableitung des Ortes von A nach der Zeit $\frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_A$, also seine Beschleunigung \mathbf{a}_A und Nabla $\nabla_{\mathbf{r}}$ die zweite Ableitung nach dem Ort von A $\frac{d^2}{d\mathbf{r}_A^2}$. Das zweite Newtonsche Gesetz $\mathbf{F}_A = m_A \mathbf{a}_A$ ist das grundlegende Modell für die Moleküldynamik. Die Kräfte \mathbf{F}_A , die auf die Kerne wirken, erhält man also aus der Ableitung der Lagrangefunktion $\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})$ nach den Kernkoordinaten \mathbf{r}_A . In der Car-Parrinello-Moleküldynamik werden die Orbitale wie klassische Teilchen behandelt. Die auf sie wirkenden Kräfte werden durch die Funktionalableitung einer geeigneten Lagrangefunktion nach den Orbitalen ermittelt. Eine solche geeignete Lagrangefunktion \mathcal{L}_{CP} ist

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, \{\psi_i\}, \{\dot{\psi}_i\}) = \\ \sum_A \frac{1}{2} m_A \dot{\mathbf{r}}_A^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \int \dot{\psi}_i^* \dot{\psi}_i d\mathbf{r} - V_{el}(\mathbf{r}, \{\psi_i\}) + \varphi(\mathbf{r}, \{\psi_i\}), \end{aligned} \quad (2.23)$$

wobei

$$V_{el}(\mathbf{r}) = \int \phi_0^*(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_i) \hat{H}_e(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_i) \phi_0(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = E_0(\mathbf{r}_A). \quad (2.24)$$

Hier erscheint die „fiktive Masse“ μ_i , die mit den Orbitalen ψ_i verknüpft ist, und eine geeignet zu wählende Nebenbedingung φ . Aus den Euler-Lagrange-Gleichungen für die Kerne und die Orbitale

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})}{\partial \dot{\mathbf{r}}_A} = \frac{\partial \mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})}{\partial \mathbf{r}_A}, \quad \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}})}{\delta \psi_i} \quad (2.25)$$

ergeben sich die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} m_A \ddot{\mathbf{r}}_A(t) &= -\nabla_{\mathbf{r}_A} \int \phi_0^* \hat{H}_e \phi_0 d\mathbf{r} + \nabla_{\mathbf{r}_A} \varphi(\mathbf{r}, \{\psi_i\}), \\ \mu_i \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) &= -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \int \phi_0^* \hat{H}_e \phi_0 d\mathbf{r} + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \varphi(\mathbf{r}, \{\psi_i\}). \end{aligned} \quad (2.26)$$

2 Theoretische Grundlagen

Die Atomkerne besitzen eine physikalische Temperatur, proportional zu ihrer kinetischen Energie $\sum_A m_A \dot{\mathbf{r}}_A^2$, die Elektronen besitzen eine „fiktive Temperatur“, proportional zu ihrer fiktiven kinetischen Energie $\sum_i \mu_i \int \psi_i^* \psi_i d\mathbf{r}$. Für kleine Temperaturen der Elektronen bewegen sich die Elektronen nahezu auf der exakten Potentialfläche. Sie muss jedoch ausreichend hoch sein, damit die Elektronen der Kernbewegung folgen können.

Die Gesamtenergie des Systems setzt sich aus der kinetischen Energie der Kerne, der fiktiven kinetischen Energie der Elektronen und der Grundzustandsenergie E_0 zusammen. Letztere bildet für unterschiedliche Koordinaten \mathbf{r}_A die Potentialfläche des Systems.

2.3.2 Ebene Wellen und Pseudopotentiale

Atomzentrierte Funktionen, wie die in Abschnitt 2.2.4 angesprochenen GTOs, sind geeignet, einzelne Moleküle zu beschreiben. Zur Beschreibung großer periodischer Systeme, z. B. von Festkörpern mit periodisch angeordneten Kernen, die eine Dichte mit der gleichen Periodizität zur Folge hat, eignen sich dagegen ebene Wellen besser. Ebene Wellen $f(\mathbf{r})$ sind nicht kernzentriert, sondern erstrecken sich periodisch über das gesamte System.

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.27)$$

Dabei ist $\frac{1}{\sqrt{V}}$ die Normierung, V das Zellvolumen, i die imaginäre Einheit und \mathbf{G} die Matrixrepräsentation des reziproken Basisvektors. Je größer der Basissatz, also die Zahl der verwendeten ebenen Wellen, desto größer die maximale Frequenz der verwendeten ebenen Wellen. Ebene Wellen bilden einen kompletten und orthonormalen Satz von Funktionen, so dass aus ihnen durch Linearkombination Orbitale entwickelt werden können.

Da die kernnahen Rumpforbitale eine komplizierte radiale Knotenstruktur aufweisen, ist eine große Anzahl ebener Wellen notwendig, um die inneren Elektronen zu beschreiben. Dies hat einen hohen zeitlichen Rechenaufwand zur Folge. Da es vor allem die Valenzelektronen sind, die bei chemischen Reaktionen eine Rolle spielen, kann Rechenzeit eingespart werden, wenn das Potential um die Kerne durch Pseudopotentiale ersetzt wird. Pseudopotentiale beschreiben das Potential um die Kerne und die Rumpforbitale der kernnahen Elektronen. Die Valenzelektronen bewegen sich in diesem Potential, das ab einem bestimmten Radius r_c vom Kern entfernt identisch ist mit dem eigentlichen Potential. Pseudopotentiale bieten weiterhin die Möglichkeit, relativistische Effekte, die mit kernnahen Elektronen verknüpft sind, zu berücksichtigen, ohne die Berechnung des

Systems zu erschweren.

In dieser Arbeit werden Troullier-Martins-Pseudopotentiale [14] verwendet. Die Troullier-Martins-Wellenfunktionen haben nahe des Kerns die Form

$$\Phi_l(r) = r^{l+1} e^{P(r)} \quad \text{mit } r < r_{c,l}, \quad (2.28)$$

wobei $P(r)$ ein gerades Polynom ist:

$$P(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.29)$$

Dadurch, dass alle ungeraden Koeffizienten gleich null gesetzt werden, wird das asymptotische Verhalten der Pseudowellenfunktion verbessert. Dies trägt dazu bei, glatte Pseudopotentiale zu erhalten. Die sieben Koeffizienten sind so gewählt, dass sie verschiedene Bedingungen einhalten: die Ladung innerhalb des Radius r_c bleibt erhalten, die Pseudowellenfunktion und ihre ersten vier Ableitungen verlaufen an r_c stetig und das Pseudopotential ist am Ursprung nicht gekrümmt.

Periodische Randbedingungen

Damit ein endliches System durch ebene Wellen beschrieben werden kann, muss die Simulationszelle des betrachteten Systems periodisch in alle drei Raumrichtungen fortgesetzt werden. Das heißt, Atome, die sich aus einer Seite der Simulationszelle „hinaus“ bewegen, betreten die Simulationszelle damit von der entgegengesetzten Seite.

2.3.3 Thermostate

Die Gesamtenergie ist während der Moleküldynamiksimulation konstant, wenn das System thermisch und mechanisch abgeschlossen ist. Sind auch die Zahl der Teilchen N und das Volumen V der Simulationszelle konstant, so handelt es sich um ein NVE-Ensemble (mikrokanonisches Ensemble). Wird die Temperatur T des Systems durch einen Thermostat konstant gehalten, so liegt ein NVT-Ensemble (kanonisches Ensemble) vor. Im Experiment findet der Temperature Austausch zwischen dem System und einem umgebenden Wärmebad durch die Kollision der Teilchen im System mit der Behälterwand statt. Für Moleküldynamiksimulationen stehen verschiedene Thermostaten zur Verfügung, bei denen die Geschwindigkeit der Teilchen verändert wird. Dies kann direkt durch entsprechende Skalierung geschehen oder indirekt durch Verwendung eines zusätzlichen Reibungsterms $\dot{\zeta}$, der in die Bewegungsgleichungen eingeführt wird. Die letztere Methode wird beim Nosé-Hoover-Thermostaten verwendet [15–17]. Für manche Arten von Hamiltonoperatoren führt dies jedoch zu Ergodizitätsproblemen. Des-

2 Theoretische Grundlagen

halb wird im CPMD-Programm eine besondere Form des Nosé-Hoover-Thermostaten verwendet, der Nosé-Hoover-Ketten-Thermostat [18]. Bei diesem wird der ursprüngliche Thermostat selber thermostatisiert, der zweite von einem dritten und so fort. Die den Nosé-Hoover-Ketten-Thermostaten im CPMD-Programm zugrunde liegenden Bewegungsgleichungen [19] lauten für die Kerne

$$\begin{aligned}
 m_I \ddot{\mathbf{r}}_I &= -\nabla_I E^{\text{KS}} - m_I \dot{\zeta}_1 \dot{\mathbf{r}}_I \\
 Q_1^n \ddot{\zeta}_1 &= \left[\sum_I m_I \dot{\mathbf{r}}_I^2 - g k_B T \right] - Q_1^n \dot{\zeta}_1 \dot{\zeta}_2 \\
 Q_k^n \ddot{\zeta}_k &= \left[Q_{k-1}^n \dot{\zeta}_{k-1}^2 - k_B T \right] - Q_k^n \dot{\zeta}_k \dot{\zeta}_{k+1} (1 - \delta_{kK}) \quad \text{mit } k = 2, \dots, K
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

und für die Elektronen

$$\begin{aligned}
 \mu \ddot{\phi}_i &= -H_e^{\text{KS}} \phi_i + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \phi_j - \mu \dot{\eta}_1 \dot{\phi}_i \\
 Q_1^e \ddot{\eta}_1 &= 2 \left[\sum_i^{\text{besetzt}} \mu \langle \phi_i | \phi_i \rangle - T_e^0 \right] - Q_1^e \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 \\
 Q_l^e \ddot{\eta}_l &= \left[Q_{l-1}^e \dot{\eta}_{l-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_l^e \dot{\eta}_l \dot{\eta}_{l+1} (1 - \delta_{lL}) \quad \text{mit } l = 2, \dots, L.
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

T ist die für die Kerne gewünschte Temperatur, T_e^0 die für die Elektronen gewünschte fiktive kinetische Energie. Q_i^n und Q_i^e sind Trägheitsparameter. Über die Beziehungen

$$Q_1^n = \frac{g k_B T}{\omega_n^2}, \quad Q_k^n = \frac{k_B T}{\omega_n^2}, \quad Q_1^e = \frac{2 T_e^0}{\omega_e^2} \quad \text{und} \quad Q_l^e = \frac{1}{\beta_e \omega_e^2} \tag{2.32}$$

werden sie durch geeignete Wahl von ω_n und ω_e angepasst. ω_n ist dabei eine typische, im System vorhandene Schwingungsfrequenz.

2.3.4 Wannierfunktionen

Wannierfunktionen sind für kondensierte Materie die Äquivalente zu lokalisierten Molekülorbitalen. Sie bieten Einblicke in Koordination und chemische Bindung, die aus Orbitalen, die über das gesamte System verteilt sind, nicht erhalten werden können. Dazu werden Änderungen in Form oder Symmetrie der Wannierfunktionen oder Änderung ihres Ladungszentrums (Wannierzentrum) betrachtet.

Wenn $b(\mathbf{k}_\nu, \mathbf{r})$ eine Bloch-Funktion ist, dann gilt für die Wannierfunktion $a(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ [20]:

$$\begin{aligned} b(\mathbf{k}_\nu, \mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}_\nu \mathbf{r}} b(\mathbf{r}) \\ a(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{-i\mathbf{k}_\nu \mathbf{R}} b(\mathbf{k}_\nu, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

N ist die Anzahl der Elementarzellen im System, \mathbf{r} der Ortsvektor, \mathbf{k} der Wellenvektor und \mathbf{R} sind Gittervektoren.

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

Der Einfluss mechanischer Kraft auf die Disulfidbindung und deren Reaktion mit Nucleophilen wurde schon mehrfach mit quantenchemischen Methoden untersucht. Beispielsweise wurde der Einfluss mechanischer Kraft auf das Redoxpotential von Disulfidbindungen mit QM/MM betrachtet [21], ebenso die Reaktion von Dithiothreitol (DTT, Clelands Reagenz) mit der Disulfidbindung [22]. Die Reaktion von DTT mit der Disulfidbindung des Diethyldisulfids in Lösung wurde mit Car-Parrinello-Moleküldynamik simuliert [23]. Das Abreißverhalten von Siloxanelastomeren von Silicaoberflächen [24] und die kraftinduzierte Ringöffnung [25, 26] wurden ebenfalls mit First-Principles-Moleküldynamik untersucht.

In dieser Arbeit wurde die Reaktion des Disulfids mit Hydroxidationen in Lösung simuliert und eine Erklärung für die experimentell beobachtete Änderung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der angelegten Kraft gesucht.

Zunächst werden die experimentellen Grundlagen, an die dieser Teil der Arbeit anknüpft, vorgestellt. Anschließend wird das Modellsystem für die Disulfidbindung, Diethyldisulfid, und dessen Geometrieänderung unter mechanischer Belastung erläutert. Auf einige statische Rechnungen zu möglichen Übergangszuständen folgt die Darstellung beobachteter CP-Moleküldynamiksimulationen, bei denen das Disulfid in Gegenwart von Nucleophilen in Lösung gestreckt wird.

3.1 Experimenteller Hintergrund

Garcia-Manyes *et al.* beschäftigten sich experimentell mit dem Einfluss mechanischer Kräfte auf chemische Reaktionen. In einer ihrer Veröffentlichungen berichteten sie über den nucleophilen Angriff an eine Disulfidbrücke durch Hydroxidationen [27]. Dabei wird die Disulfidbrücke durch eine von außen angelegte Kraft gestreckt. Dazu exprimierten sie eine Kette von acht modifizierten I27-Domänen. In jedem I27 dieses Polyproteins befand sich eine Disulfidbrücke, die wegen der Faltung des Proteins zur Tertiärstruktur nicht dem umgebenden Lösemittel zugänglich war. Wurde die Polyproteinkette zwischen

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

der Spitze eines Rasterkraftmikroskops (AFM, *engl.* atomic force microscope) und einem Objektträger befestigt und auseinandergezogen, so entfalteten sich die einzelnen Domänen und die Disulfidbrücken waren dem Lösemittel und damit den Nucleophilen ausgesetzt.

Garcia-Manyes *et al.* streckten das Polyprotein und damit die Disulfidbindungen mit konstanten Kräften zwischen 0 und 2 000 pN in Anwesenheit verschieden hoher Nucleophilkonzentrationen. Die einzelnen Reaktionsereignisse wurden durch eine momentane Änderung der Kraft am AFM-Cantilever und die Verlängerung des Abstandes zwischen Objektträger und Cantileverspitze um den Betrag der Länge der Aminosäurekette zwischen den beiden Cysteinen, die die Disulfidbindung ausbilden, detektiert.

Sie beobachteten eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Kraft. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb einer Kraft von 0.5 nN war größer als die Zunahme oberhalb von 0.5 nN. Abbildung 3.1 zeigt die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der von außen angelegten Kraft.

Mit diesen Experimenten war es möglich, den Einfluss einer von außen angelegten Kraft auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Nucleophil und Disulfidbrücke zu bestimmen. Der genaue Reaktionsmechanismus war allerdings nicht bestimmbar [27].

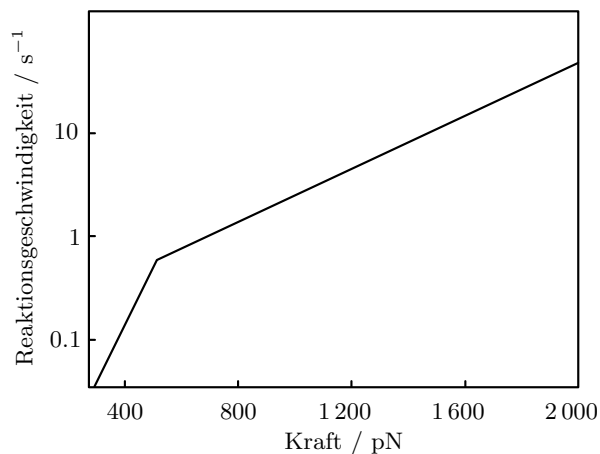


Abbildung 3.1: Halblogarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit (s^{-1}) in Abhängigkeit der einwirkenden Kraft (pN) nach Garcia-Manyes *et al.* [27].

Garcia-Manyes *et al.* schlugen drei verschiedene Erklärungen für diesen Knick bei 500 pN vor.

1) Die Reaktion der Disulfidbindung könnte durch ein Energieprofil beschrieben werden, das zwei aufeinander folgende Energiebarrieren besitzt, die sie die „innere“ und die „äußere“ Barriere nannten. Die äußere Barriere sei höher und somit geschwindigkeitsbe-

stimmend. Durch das Anlegen einer äußeren Kraft wird diese äußere Barriere abgesenkt, da sie empfindlicher auf den Zug reagiert. Ab einer Kraft von 500 pN sind beide Barrieren gleich hoch. Für Kräfte größer 500 pN wird somit die innere Energiebarriere zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Da sie nicht so stark von der Kraft abhängt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Kraft nicht mehr so stark an.

2) Als wahrscheinlichere Möglichkeit diskutierten Garcia-Manyes *et al.* eine plötzliche Konformationsänderung, sobald die Disulfidbrücke einer Kraft von 500 pN ausgesetzt ist. Dadurch soll die Disulfidbindung eine Struktur annehmen, die der im Übergangszustand ähnlich ist. Konkret hielten die Autoren eine abrupte Änderung des CSSC-Diederwinkels auf 180° für möglich, so dass das ursprünglich gewinkelte Molekül in der trans-Konformation vorliegt.

3) Neben diesen beiden Erklärungen hielten sie auch komplexe Reaktionsabläufe, bei denen mehr als zwei Moleküle beteiligt sind oder schon vor dem nucleophilen Angriff ein Bindungsbruch stattfindet, für möglich.

Modellierung des Systems

Um das System aus Polypeptid, Lösemittel, Nucleophilen und Rasterkraftmikroskop zu modellieren, mussten Vereinfachungen getroffen werden. Die vollständige Simulation des Experiments mit allen Teilkomponenten hätte die uns zur Verfügung stehende Computerkapazität vom Zeitaufwand her überschritten. Dies gilt umso mehr, wenn die CP-Moleküldynamiksimulation einen Zeitraum von mehreren Pikosekunden umfassen soll. Als Modellsystem für die Disulfidbrücken in Polypeptiden diente Diethyldisulfid. Dieses weist die charakteristische Schwefel-Schwefel-Bindung auf und besitzt auf beiden Seiten dieser Disulfidbindung jeweils zwei Kohlenstoffatome, die das nähere chemische Umfeld der Disulfidbindung darstellen.

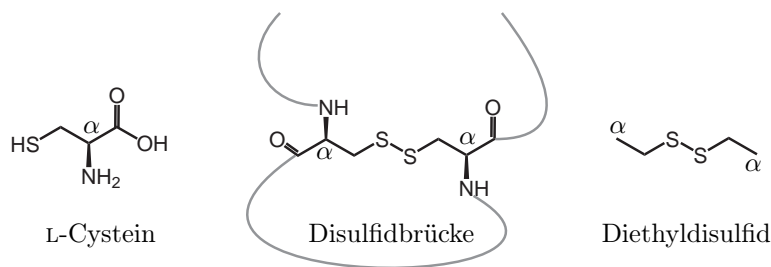


Abbildung 3.2: Lewis-Struktur von L-Cystein, einer Disulfidbrücke, die Bestandteil einer Aminosäurekette ist (hier durch eine graue Linie dargestellt) und dem Modellsystem Diethyldisulfid.

Die endständigen Kohlenstoffatome des Diethyldisulfids entsprechen dabei den α -Kohlenstoffatomen der Aminosäure Cystein. Die Koordinaten dieser terminalen Kohlen-

stoffatome C_α wurden in den nachfolgend beschriebenen quantenchemischen Rechnungen bei unterschiedlichen Abständen festgehalten, um das Molekül zu dehnen. Auf diese Weise wurde, ohne Teile des Rasterkraftmikroskops im System explizit zu berücksichtigen, das Auseinanderziehen der Disulfidbindung ermöglicht. Als Lösemittel diente in den Simulationen Ammoniak. Nucleophile waren, wie in dem Experiment von Garcia-Manyes *et al.* auch, Hydroxidationen. Um eine nach außen neutrale Gesamtladung des Systems zu erhalten, wurden Natriumkationen verwendet.

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

3.2.1 Statische Einzelpunktrechnungen

Um einen Einblick in das Verhalten des Modellsystems Diethyldisulfid, das der besseren Lesbarkeit wegen im Folgenden einfach Disulfid genannt wird, unter Zugspannung kennenzulernen, wurden Einzelpunktrechnungen durchgeführt. Dabei wurden zum einen die Geometrien unterschiedlicher Konformationen und deren relative Energien berechnet. Zum anderen wurde, ausgehend von der energetisch günstigsten Konformation, der Verlauf der Energie als Funktion des Abstandes der terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_\alpha C_\alpha}$ ermittelt, wie später im Einzelnen angegeben. Aus diesem Verlauf wurde die Kraft bestimmt, die notwendig ist, das Disulfid bis zu einem festgelegten Punkt auszulenken. Neben dem Energieverlauf wurden Informationen über die Änderung der Geometrie mit zunehmender Streckung des Moleküls erhalten.

Diese Berechnungen erfolgten mit zwei Programmen: Mit dem CPMD-Programmpaket [28], mit dem die First-Principles-Moleküldynamiksimulationen durchgeführt wurden. Darüber hinaus wurden die Berechnungen auch mit dem Programm Gaussian 03 [29] durchgeführt. Für die Berechnungen mit Gaussian 03 wurden zwei Dichtefunktionale verwendet: Das in den später beschriebenen Moleküldynamiksimulationen verwendete BLYP-Funktional und zum Vergleich das B3LYP-Funktional. Im Gegensatz zu dem CPMD-Paket, bei dem ebene Wellen als Basisfunktionen dienen, wurden bei Gaussian 03 lokale Basisfunktionen verwendet.

Verschiedene Konformationen des Disulfids

Für die Konformation des isolierten Disulfids gibt es zwei ausgezeichnete Energieminima. Die Konformation des Disulfids im globalen Energieminimum ist eine helikale Struktur wie sie in Abbildung 3.3 gezeigt ist (GZ 1). Die gewinkelte Struktur des Disulfids (GZ 2) befindet sich in einem lokalen Minimum, das etwas weniger als 1 kcal mol^{-1} über dem

globalen Minimum liegt. Beim Übergang von der helikalen zur gewinkelten Konformation durchläuft das Molekül die Übergangsstruktur ÜS 1. Dabei flippt die S–S-Bindung über die beiden C–H-Bindungen, der SSCH-Diederwinkel ist hier 0° . Deren Energie liegt 3 kcal mol^{-1} über der der helikalen Konformation (GZ 1). Beträgt jeder der drei Diederwinkel des Disulfids 180° , so erreicht das Disulfid seine maximale Länge (ÜS 2). Diese Struktur ist der Übergangszustand zwischen den beiden gewinkelten Strukturen mit CSSC-Diederwinkeln von etwa $+90^\circ$ bzw. -90° . Er liegt 7 kcal mol^{-1} über dem globalen Energieminimum. Während der S–S-Bindungsabstand bei den beiden Strukturen

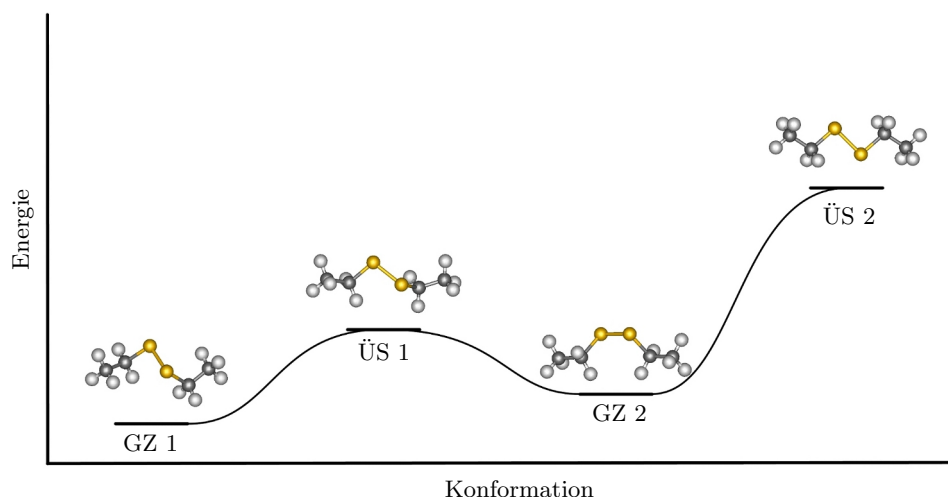


Abbildung 3.3: Verschiedene Konformationen des Disulfids: Helikale (GZ 1), ekliptische (ÜS 1), gewinkelte (GZ 2) und langgestreckte Konformation (ÜS 2); Bindungsabstände und Diederwinkel sowie relative Energien in Tabellen 3.1 und 3.2.

des globalen und lokalen Minimums und ÜS 1 annähernd gleich ist, verlängert er sich bei der langen Konformation ÜS 2 um 3%. Die sonstigen Bindungsabstände bleiben in allen vier Konformationen nahezu unverändert. Der CSSC-Diederwinkel beträgt 90° für die drei linken Strukturen in Abbildung 3.3. Einzig bei der Geometrieoptimierung mit CPMD wird ein kleinerer Wert von 84° erhalten. In Übergangsstruktur ÜS 2 beträgt er definitionsgemäß 180° . Die beiden CCSS-Diederwinkel sind bei der helikalen Konformation GZ 1 70° . Wird das Disulfid gestreckt und in ÜS 1 überführt, weiten sie sich auf 120° . In der gewinkelten Konformation GZ 2 sind sie, ebenso wie in ÜS 2, 180° : Die CCSS-Diederwinkel sind somit ein geeignetes Maß für die Konformation des Moleküls.

Für einen detaillierten Einblick sind die angesprochenen Werte in den beiden Tabellen 3.1 und 3.2 einander gegenübergestellt. Abbildung 3.4 zeigt Newmanprojektionen der vier Konformationen.

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

Tabelle 3.1: Geometrieparameter (Bindungsabstände d (Å), Diederwinkel θ (°)) und relative Energien (kcal mol⁻¹) für die in Abbildung 3.3 gezeigten Konformationen des Disulfids mit CPMD und ebenen Wellen berechnet. Der in **fett** angegebene Wert von 0° für den SSCH-Diederwinkel wurde während der Geometrieoptimierung festgehalten.

Funktional	Wert	Konformation			
		GZ 1	ÜS 1	GZ 2	ÜS 2
BLYP	d_{SS}	2.07	2.06	2.06	2.13
	d_{CS}	1.86	1.87	1.86	1.84
	d_{CC}	1.53	1.53	1.53	1.53
	θ_{CSSC}	88.5	90.9	83.6	179
	θ_{CCSS}	67.5	122	169	181
	θ_{SSCH}	-58.1	0	47.1	59.7
	E_{rel}	0.0000	2.491	0.7410	7.297

Tabelle 3.2: Geometrieparameter (Bindungsabstände d (Å), Diederwinkel θ (°)) und relative Energien (kcal mol⁻¹) für die in Abbildung 3.3 gezeigten Konformationen des Disulfids mit Gaussian 03 und dem 6-311++G(d,p)-Basissatz berechnet. Die in **fett** angegebenen Werte wurden während der Geometrieoptimierung festgehalten.

Funktional	Wert	Konformation			
		GZ 1	ÜS 1	GZ 2	ÜS 2
BLYP	d_{SS}	2.12	2.12	2.12	2.18
	d_{CS}	1.87	1.89	1.88	1.86
	d_{CC}	1.53	1.54	1.54	1.54
	θ_{CSSC}	89.2	91.4	89.5	180
	θ_{CCSS}	67.3	122	177	180
	θ_{SSCH}	-58.3	0	55.7	59.0
	E_{rel}	0.0000	2.737	0.8618	6.844
	B3LYP	d_{SS}	2.09	2.09	2.09
d_{CS}		1.85	1.86	1.85	1.84
d_{CC}		1.52	1.52	1.53	1.53
θ_{CSSC}		88.9	91.2	89.1	180
θ_{CCSS}		67.6	122	177	180
θ_{SSCH}		-57.8	0	56.1	59.0
E_{rel}		0.0000	3.117	0.8170	6.693

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

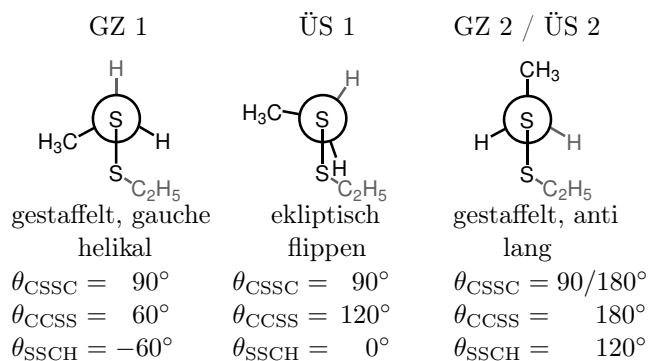


Abbildung 3.4: Newmanprojektionen des Disulfids. Bei der helikalen Konformation stehen die beiden Methylgruppen gauche zur S-S-Bindung. Der HCSS-Diederwinkel beträgt bei der Übergangsstruktur ÜS 1 null Grad, die H-C-Bindung steht ekliptisch zur S-S-Bindung. Die Methylgruppen stehen bei der langen Konformation ÜS 2 trans zur S-S-Bindung.

Experimentelle Untersuchungen von Disulfidbrücken in Polypeptidketten haben gezeigt, dass die häufigste Konformation von Disulfidbindungen in Proteinen die linksgängige helikale Struktur ist ($\theta_{\text{CCSS}} = -60^\circ$, $\theta_{\text{CSSC}} = -90^\circ$, $\theta_{\text{SSCC}} = -60^\circ$) [30]. Auch wenn die Struktur der Disulfidbrücke der im Experiment von Garcia-Manyes *et al.* verwendeten Proteine unbekannt ist, lassen es diese Untersuchungen und die Energien der hier gezeigten Konformationen wahrscheinlich erscheinen, dass auch dort die Disulfidbrücke eine helikale Struktur besitzt.

Potentialkurve des Disulfids mit frei rotierbaren Methylgruppen

Da die Änderungen der Geometrie und der Energie des Moleküls beim Dehnen von Interesse sind, wurde der Verlauf der Potentialfläche entlang des Abstandes der terminalen Kohlenstoffatome C_α ermittelt. Dazu wurde dieser Abstand ausgehend von der energetisch günstigsten, der helikalen Struktur GZ 1, schrittweise erhöht. Bis auf die in den Einzelpunktrechnungen festgehaltenen Koordinaten der endständigen Kohlenstoffatome C_α konnten die Koordinaten der restlichen Atome relaxieren. Der Abstand der terminalen Kohlenstoffatome C_α , die in Abbildung 3.5 rot dargestellt sind, wurde dabei bis zum Auftreten von Konvergenzproblemen bei großen Abständen schrittweise vergrößert. Um die Änderung der Geometrie als Funktion dieses Abstandes darzustellen,

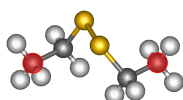


Abbildung 3.5: Helikale Konformation des Disulfids. Die endständigen Kohlenstoffatome C_α sind rot markiert.

werden verschiedene Bindungsabstände und Diederwinkel graphisch dargestellt. Diese Bindungsabstände und Diederwinkel sind in Abbildung 3.6 farbig markiert. Es handelt sich dabei um den S–S-Abstand, die beiden C–S- und die beiden C–C-Abstände sowie den CSSC- und die beiden CCSS-Diederwinkel. Die zwei C–S-Bindungen werden in den später gezeigten Abbildungen zu den Moleküldynamiksimulationen aufgetragen. In Ab-

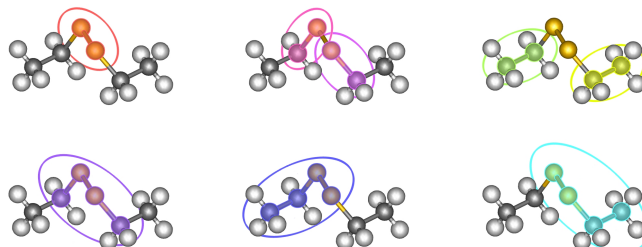


Abbildung 3.6: Farbliche Markierung der Bindungsabstände und Diederwinkel des Disulfids. Oben, von links nach rechts: S–S-Abstand (rot), die beiden S–C- (rosa und lila) und die beiden C–C-Abstände (hell- bzw. dunkelgrün). Unten, von links nach rechts: CSSC- (violett), SSCC- (dunkelblau) und CCSS-Diederwinkel (hellblau).

bildung 3.7 ist das Ergebnis der Berechnung mit dem CPMD-Programmpaket gezeigt, die mit dem BLYP-Funktional und ebenen Wellen als Basissatz durchgeführt wurde. In

den Abbildungen 3.8 und 3.9 sind die Ergebnisse der Rechnungen mit Gaussian03 zu sehen. Hier wurden das BLYP- und das B3LYP-Funktional mit einem lokalen Basissatz verwendet.

Im oberen Teil jeder Abbildung ist jeweils der Verlauf der relativen Energie in grün (linke Ordinate), sowie die aus diesem Verlauf abgeleitete Kraft in orange (rechte Ordinate) gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung ist der S-S-Bindungsabstand in rot (linke Ordinate) und die beiden C-C-Abstände in hell- bzw. dunkelgrün aufgetragen. Der CSSC-Diederwinkel (violett) und die beiden CCSS-Diederwinkel (hell- und dunkelblau) sind gegen die rechte Ordinate aufgetragen. Die drei Abbildungen 3.7, 3.8 und 3.9 las-

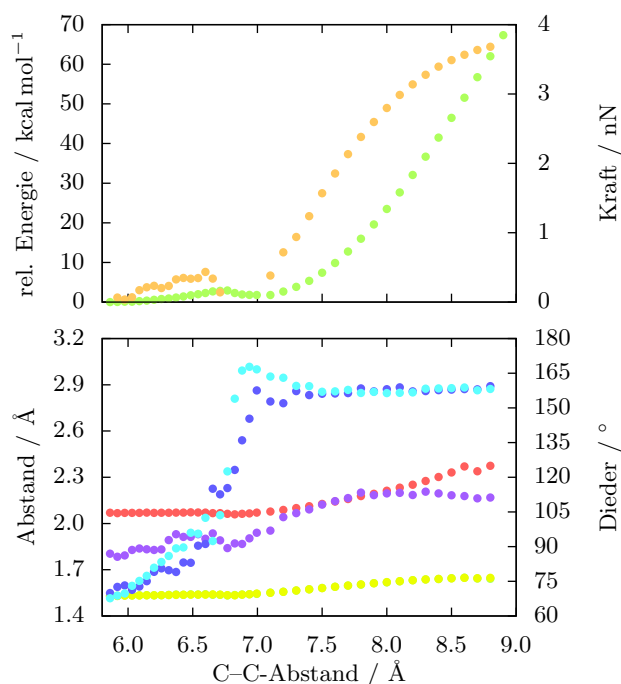


Abbildung 3.7: Relative Energie (kcal mol^{-1} , grün), resultierende Kraft (nN, orange, beide oben), S-S-Abstand (Å, rot), C-S-Abstände (Å, grün) und verschiedene Diederwinkel ($^{\circ}$, Farbmarkierung nach Abbildung 3.6, unten) gegen den Abstand der beiden terminalen Kohlenstoffatome C_{α} (Å) des Disulfids aufgetragen. CPMD, BLYP, ebene Wellen.

sen sich in zwei Bereiche einteilen. Der erste Bereich erstreckt sich von 5,8 Å bis 6,8 Å, während der zweite Bereich von 6,8 Å bis 8,9 Å reicht.

Im ersten Bereich steigt die Energie mit zunehmender Streckung des Moleküls an. Bei einem Abstand von 6,8 Å erreicht sie ein Maximum und fällt daraufhin ab. Die aus der Energie resultierende Kraft erreicht ihren höchsten Wert bei einem Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ der terminalen Kohlenstoffatome von 6,6 Å.

Der S-S-Bindungsabstand bleibt in diesem ersten Bereich unverändert. Der CSSC-Di-

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

ederwinkel wird etwas größer. Die beiden CCSS-Diederwinkel werden deutlich größer. Beim Übergang vom ersten zum zweiten Bereich überschreiten sie den Wert von 120° und nehmen deutlich auf 165° zu.

Im zweiten Bereich der Abbildungen steigt die Energie zunehmend an. Während die Kraft bei den mit Gaussian03 berechneten Kurven ein Maximum durchläuft und bei noch größerer Auslenkung wieder abnimmt (die Steigung des Energieverlaufs wird also kleiner), steigt sie bei den quantenchemischen Rechnungen mit CPMD bis zum Ende der Einzelpunktrechnungen bei einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ der terminalen Kohlenstoffatome von 8.9 \AA an. Im zweiten Bereich der Graphik nimmt nun auch der S-S-Bindungsabstand zu. Bei Gaussian03 zuerst moderat, bei großer Auslenkung, wenn die maximale Kraft überschritten ist, sehr stark. Dieser starke Anstieg fehlt bei den Rechnungen mit CPMD hingegen. Der CSSC-Diederwinkel durchläuft sowohl bei Gaussian 03 als auch bei CPMD bei einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ der endständigen Kohlenstoffatome von 8.3 \AA ein Maximum und nimmt bei sehr großen Abständen wieder ab. Das Abfallen im Energie- und daraus

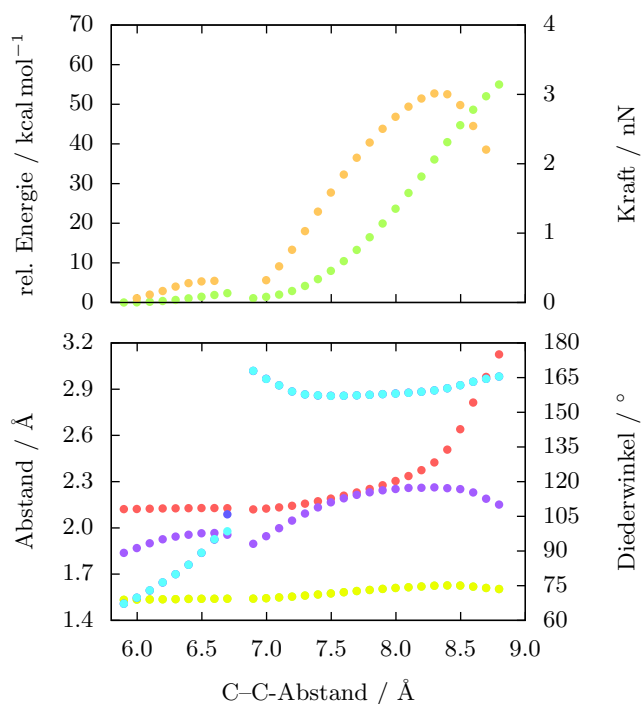


Abbildung 3.8: Relative Energie (kcal mol^{-1} , grün), resultierende Kraft (nN, orange, beide oben), S-S-Abstand (\AA , rot), C-S-Abstände (\AA , grün) und verschiedene Diederwinkel ($^\circ$, Farbmarkierung nach Abbildung 3.6, unten) gegen den Abstand der beiden terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (\AA) des Disulfids aufgetragen. Gaussian 03, UBLYP, 6-311++G(d,p).

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

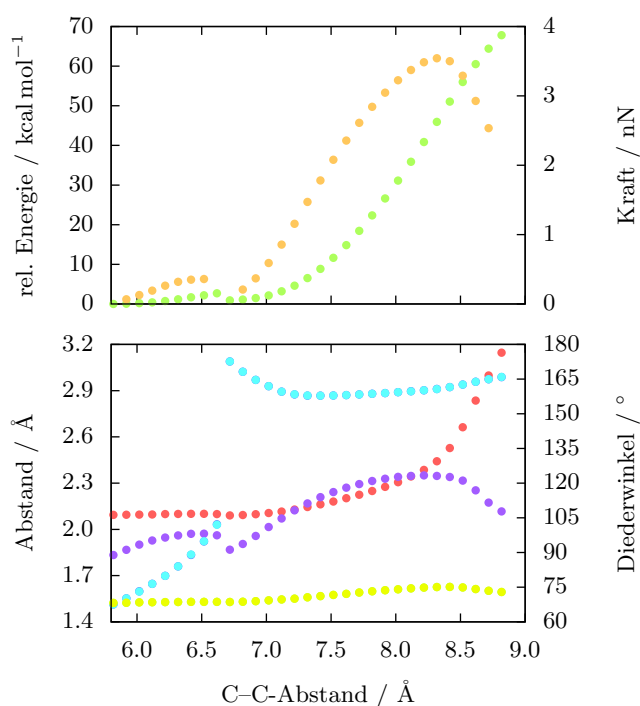


Abbildung 3.9: Relative Energie (kcal mol⁻¹, grün), resultierende Kraft (nN, orange, beide oben), S-S-Abstand (Å, rot), C-S-Abstände (Å, grün) und verschiedene Diederwinkel (°, Farbmarkierung nach Abbildung 3.6, unten) gegen den Abstand der beiden terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) des Disulfids aufgetragen. Gaussian 03, UB3LYP, 6-311++G(d,p).

folgend im Kraftverlauf am Übergang von Bereich 1 zu Bereich 2 hat seine Ursache in einer spontanen Konformationsänderung des Disulfids. Beim Strecken geht die ursprünglich helikale Konformation, bei der die Bindungen zwischen den Heteroatomen gestaffelt, sind zunehmend in die Konformation über, in der die Bindungen ekliptisch sind (vgl. Abbildung 3.4). Die S-S-Bindung und die beiden C-H-Bindungen gleiten bei einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ der endständigen Kohlenstoffatome von 6.8 Å übereinander hinweg und die helikale Konformation geht über in die gewinkelte Konformation. Dazu wurde, je nach verwendetem Programm und Funktional, eine Kraft zwischen 310 und 430 nN ermittelt. Diese Konformationsänderung wird im Folgenden als „Flippen“ bezeichnet. Unmittelbar nach dem Flippen des Moleküls ist die bis dahin zugeführte potentielle Energie verloren, da das Molekül eine energetisch günstigere Konformation annimmt. Dies hat das Abfallen der Energie und damit der Kraft zur Folge.

Potentialflächenscan des Disulfids mit fixen Methylgruppen

Um zu vermeiden, dass das untersuchte Molekül dem von außen angelegten Zwang durch Änderung der Konformation ausweicht und seine Energie verringert, wurde die Potentialkurve entlang des Abstandes $d_{C_\alpha C_\alpha}$ zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen erneut berechnet, wobei das Flippen des Moleküls unterbunden wurde. Dies geschah dadurch, dass die Rotation der Methylgruppen verhindert wurde. Auch bei diesen Rechnungen wurde der Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ bis zum Auftreten von Konvergenzproblemen bei großen Abständen vergrößert.

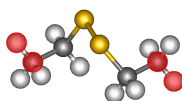


Abbildung 3.10: Helikale Konformation des Disulfids. Die endständigen Kohlenstoffatome C_α und je ein an diese gebundenes Wasserstoffatom sind rot markiert.

Zu diesem Zweck wurden nicht nur die Koordinaten der endständigen Kohlenstoffatome C_α bei jedem Geometrieoptimierungsschritt festgehalten, sondern auch jeweils ein an diese gebundenes Wasserstoffatom (Illustration in Abbildung 3.10). Ausgehend von der Geometrie des helikalen Disulfids im globalen Energieminimum wurde, wie schon bei den eben beschriebenen Rechnungen, der Abstand der Kohlenstoffatome C_α schrittweise vergrößert und die Geometrie des Moleküls bei festgehaltenem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ optimiert. Der in diesem Scan ermittelte Energieverlauf (grüne Punkte) und der daraus resultierende Kraftverlauf (orangene Punkte) sind im oberen Teil der Abbildungen 3.11, 3.12 und 3.13 dargestellt. Im unteren Teil der jeweiligen Abbildung sind der S–S-Bindungsabstand (rote Punkte) und die beiden C–C-Bindungsabstände der Ethylengruppen (hell- und dunkelgrüne Punkte) gegen die linke Ordinate aufgetragen. Der CSSC-Diederwinkel (violette Punkte) und die beiden CCSS-Diederwinkel (hell- und dunkelblau) sind gegen die rechte Ordinate aufgetragen.

Wie bei den Potentialflächen des Disulfids, dessen Methylgruppen frei rotieren können, kann man die drei folgenden Abbildungen in zwei Abschnitte unterteilen. Die Veränderungen im Verlauf der einzelnen Kurven entsprechen qualitativ den schon in den Abbildungen 3.7, 3.8 und 3.9 beschriebenen. Allerdings sind die Sprünge in den Kurvenverläufen bei einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 6.7 \AA nicht mehr vorhanden. Sowohl der Energie- als auch der aus dieser resultierende Kraftverlauf zeigen keine spontane Änderung der Konformation mehr. Auffällig ist, dass die beiden CCSS-Diederwinkel nun

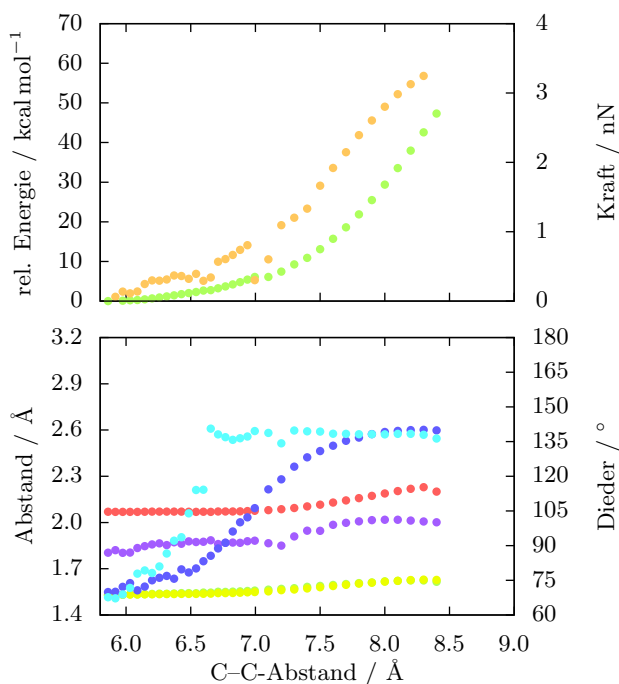


Abbildung 3.11: Relative Energie (kcal mol⁻¹, grün), resultierende Kraft (nN, orange, beide oben), S-S-Abstand (Å, rot), C-S-Abstände (Å, grün) und verschiedene Diederwinkel (°, Farbmarkierung nach Abbildung 3.6, unten) gegen den Abstand der beiden terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) des Disulfids aufgetragen. CPMD, BLYP, ebene Wellen.

nicht gleichzeitig den Wert von 165° annehmen. Einer der beiden steigt steiler an, während der zweite langsamer größer wird. Auch nähern sich die beiden CCSS-Diederwinkel einem Wert von 140° statt 165°, wie im Falle des sich frei bewegenden Disulfids. Der Verlauf des CSSC-Diederwinkels ist glatter, wenn sich das Molekül nicht vollkommen frei bewegen und auf den Einfluss von außen reagieren kann.

Zusammenfassung

Die statischen Einzelpunktrechnungen entlang des Abstandes $d_{C_\alpha C_\alpha}$, ausgehend von der energetisch günstigsten, der helikalen Konformation des Disulfids, zeigen, dass bei einer Streckung auf 6.7 Å eine Konformationsänderung eintritt. Das Molekül geht dabei von seiner helikalen in eine gewinkelte Konformation über. Dabei wird eine Energiebarriere von 3 kcal mol⁻¹ überwunden. Weder die S-S-Bindung noch der CSSC-Diederwinkel nehmen in diesem Bereich der Potentialkurve deutlich höhere Werte an als im Energieminimum. Die aus dem Energieverlauf ermittelte maximale Kraft zum Überwinden des lokalen Maximums beträgt 310–430 pN.

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

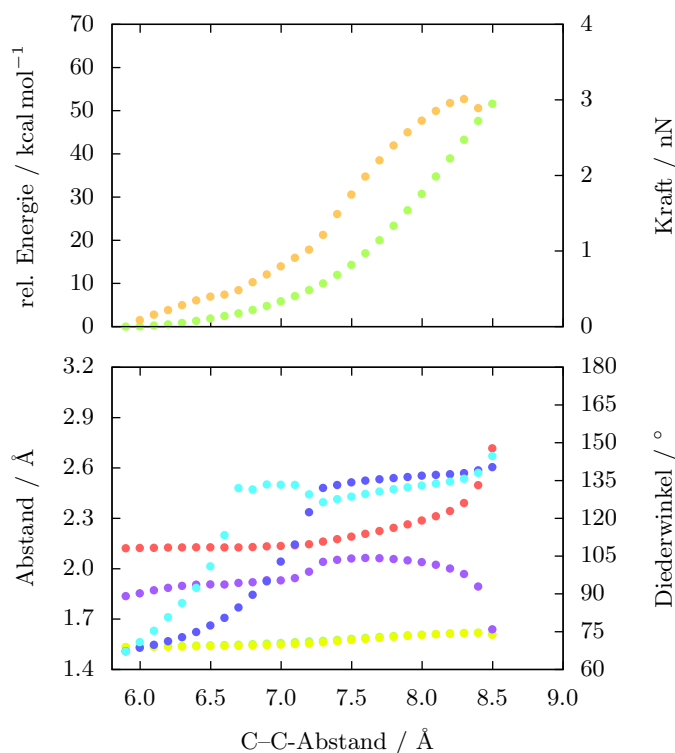


Abbildung 3.12: Relative Energie (kcal mol^{-1} , grün), resultierende Kraft (nN, orange, beide oben), S-S-Abstand (\AA , rot), C-S-Abstände (\AA , grün) und verschiedene Diederwinkel ($^\circ$, Farbmarkierung nach Abbildung 3.6, unten) gegen den Abstand der beiden terminalen Kohlenstoffatome des Disulfids $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (\AA) aufgetragen. Gaussian 03, UBLYP, 6-311++G(d,p).

Wird das Molekül weiter gestreckt, so behält es seine gewinkelte Konformation bei. Die beiden CCSS-Diederwinkel bleiben bei einem konstanten Wert unterhalb 180° , der CSSC-Diederwinkel durchläuft ein Maximum von 120° . Der S-S-Bindungsabstand wird langsam größer. Erst bei einer Auslenkung auf über 8.5\AA steigt er stark an. Dem Molekül wurden zu diesem Zeitpunkt etwa $40\text{--}50 \text{ kcal mol}^{-1}$ an Energie zugeführt. Die Steigung des Energieverlaufs und damit die Kraft nimmt bei den quantenchemischen Rechnungen mit CPMD immer weiter zu, bis sie einen Wert von 3.7 nN erreicht. Bei den Rechnungen mit Gaussian 03 durchläuft die Kraft ein Maximum von 3 bzw. 3.5 nN (BLYP bzw. B3LYP).

Wird die Rotation der Methylgruppen verhindert, dann kann das Disulfid nicht mehr von der helikalen in die gewinkelte Konformation übergehen. Am qualitativen Verlauf des S-S-Bindungsabstandes und des CSSC-Diederwinkel ändert sich nichts. Die beiden CCSS-Diederwinkel werden jedoch nicht mehr gleichzeitig größer. Während beim Di-

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

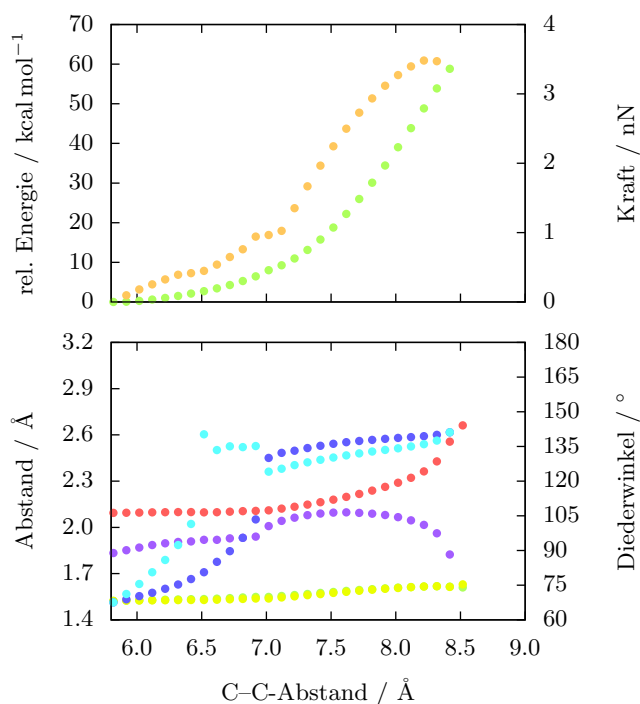


Abbildung 3.13: Relative Energie (kcal mol⁻¹, grün), resultierende Kraft (nN, orange, beide oben), S-S-Abstand (Å, rot), C-S-Abstände (Å, grün) und verschiedene Diederwinkel (°, Farbmarkierung nach Abbildung 3.6, unten) gegen den Abstand der beiden terminalen Kohlenstoffatome des Disulfids $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) aufgetragen. Gaussian 03, UB3LYP, 6-311++G(d,p).

sulfid, dessen Methylgruppen frei rotieren können, beiden CCSS-Diederwinkel zugleich größer werden und auf 165° ansteigen, geschieht dies beim Disulfid, dessen Methylgruppen nicht frei rotieren können, versetzt. Sie nehmen beide auch nur einen Wert von 140° an. Der Energieverlauf enthält keinen Sprung, die Kraft fällt somit auch nicht auf 0 nN ab. Die Struktur des gestreckten Disulfids befindet sich am Übergang zwischen der helikalen und der gewinkelten Konformation. Diese Geometrie ähnelt ÜS 1 aus den Übergangszustandsrechnungen.

3.2.2 CP-Moleküldynamiksimulationen

Die bisher besprochenen Potentialkurven entlang des Abstandes $d_{C_\alpha C_\alpha}$ berücksichtigen weder die kinetische Energie, also die Bewegung der Atome im Molekül, noch die Zuggeschwindigkeit, mit der das Molekül gestreckt wird. Deshalb werden im Folgenden CP-Moleküldynamiksimulationen besprochen, bei denen das isolierte Disulfid ausgehend von seiner helikalen Konformation bei unterschiedlichen Temperaturen und mit verschiedenen konstanten Geschwindigkeiten auseinander gezogen wurde. Bei 0 K wurden vier

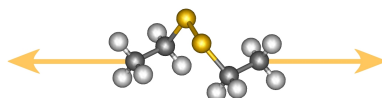


Abbildung 3.14: Der Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ zwischen den terminalen Kohlenstoffatomen des Disulfids wird mit konstanten Geschwindigkeiten vergrößert.

verschiedene Sätze von Simulationen durchgeführt: Um einen möglichen Einfluss der Zuggeschwindigkeit festzustellen, wurden Simulationen durchgeführt, bei denen bis auf die beiden, entlang einer Koordinate festgehaltenen, Kohlenstoffatome alle weiteren Atome frei beweglich waren.

In den CP-Moleküldynamiksimulationen wurde im Anschluss an die Äquilibration der Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ in äquidistanten Schritten erhöht. Je nach Größe dieser Schritte entspricht dies einem Auseinanderziehen des Moleküls an seinen Kohlenstoffatomen C_α mit den Zuggeschwindigkeiten 4, 11, 22 und 44 m s^{-1} . Die Zuggeschwindigkeit sollte einerseits so groß wie möglich sein, um die Simulationszeit kurz zu halten. Andererseits soll das untersuchte System ausreichend Möglichkeit haben, auf den äußeren Zwang zu reagieren. Deshalb darf die Zuggeschwindigkeit nicht zu groß sein. Obergrenze ist die Schallgeschwindigkeit, die bei etwa 300 m s^{-1} liegt. Die verwendeten Zuggeschwindigkeiten orientieren sich an der, eine Größenordnung kleineren, Geschwindigkeit von 22 m s^{-1} . Diese beträgt in den vom CPMD-Programm verwendeten atomaren Einheiten $1 \cdot 10^{-5}$ a.u.

Der Einfluss der Temperatur wurde untersucht, indem das Molekül mit einer Geschwindigkeit von 22 m s^{-1} auseinander gezogen wurde, nachdem die Äquilibration bei unterschiedlichen Temperaturen (50, 100, 200 und 300 K) erfolgte. Auch hier waren nur die Koordinaten der Kohlenstoffatome C_α festgehalten, während die Methylgruppen des Moleküls frei drehbar waren.

Da der Verlauf der in Kapitel 3.2.1 besprochenen Potentialkurven von der freien Dreh-

barkeit der Methylgruppen und damit der Flexibilität des Moleküls abhängt, wurden auch die Simulationen zu den Temperaturen und den Zuggeschwindigkeiten mit veränderter Rotationsmöglichkeit für die Methylgruppen wiederholt.

In den folgenden Abbildungen sind die Verläufe der Kohn-Sham-Energie (dunkelgrün), der klassischen Energie (hellgrün) und der Gesamtenergie (orange) oben links gezeigt. Die geglättete Gesamtenergie (grau) und der daraus resultierende Kraftverlauf (orange) sind darunter dargestellt. Rechts oben sind der S–S-Bindungsabstand (rot), die beiden C–S-Bindungsabstände (rosa bzw. lila) und die beiden C–C-Bindungsabstände (hell- und dunkelgrün) dargestellt. Darunter der CSSC- und die beiden CCSS-Diederwinkel (violett und hell- bzw. dunkelblau).

Verschiedene Zuggeschwindigkeiten bei 0 Kelvin und freier Rotation der Methylgruppen

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Moleküldynamiksimulationen wurden bei 0 K für 5 000 Schritte äquilibriert. Die Temperatur beträgt während der Äquilibration durchschnittlich 2.2 K. Ausgehend vom äquilibrierten System wurde mit vier unterschiedlichen Geschwindigkeiten an den Kohlenstoffatomen C_α des Moleküls gezogen. Aufgrund der hohen Zahl an Simulationsschritten wurde das Disulfid beim Strecken mit einer Zuggeschwindigkeit von 4 ms^{-1} lediglich bis auf einen Abstand von 7.0 \AA zwischen den Kohlenstoffatomen C_α auseinander gezogen. Bei den höheren Zuggeschwindigkeiten 11, 22 und 44 ms^{-1} wurde das Molekül bis auf 9.0 \AA gestreckt.

Stellvertretend für die vier Simulationen sind die Ergebnisse der beiden Simulationen bei 4 und 22 ms^{-1} in den Abbildungen 3.15 und 3.16 gezeigt. Der qualitative Verlauf der vier Kurven ist gleich. Dies deutet darauf hin, dass die Zuggeschwindigkeit im untersuchten Bereich zwischen 4 und 44 ms^{-1} auf das Verhalten der Disulfidbindung keinen Einfluss hat. Anhand der gezeigten Kurvenverläufe können die Simulationen in drei Abschnitte unterteilt werden.

Vergleich der Energien

Im ersten Abschnitt bis etwa 6.7 \AA , in Abbildung 3.15 detailliert dargestellt, steigt die Energie des Systems mit zunehmender Streckung des Moleküls an. Dem System wird etwa 2 kcal mol^{-1} an Energie zugeführt. Die gleichbleibende Schwingungsamplitude der ansteigenden Kohn-Sham-Energie (dunkelgrün) zeigt, dass sämtliche dem System zugeführte Energie in Form von potentieller Energie aufgenommen wird und der Anteil an kinetischer Energie vernachlässigbar bleibt.

Am Übergang vom ersten zum zweiten Abschnitt bei etwa 6.7 \AA fällt die Steigung

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

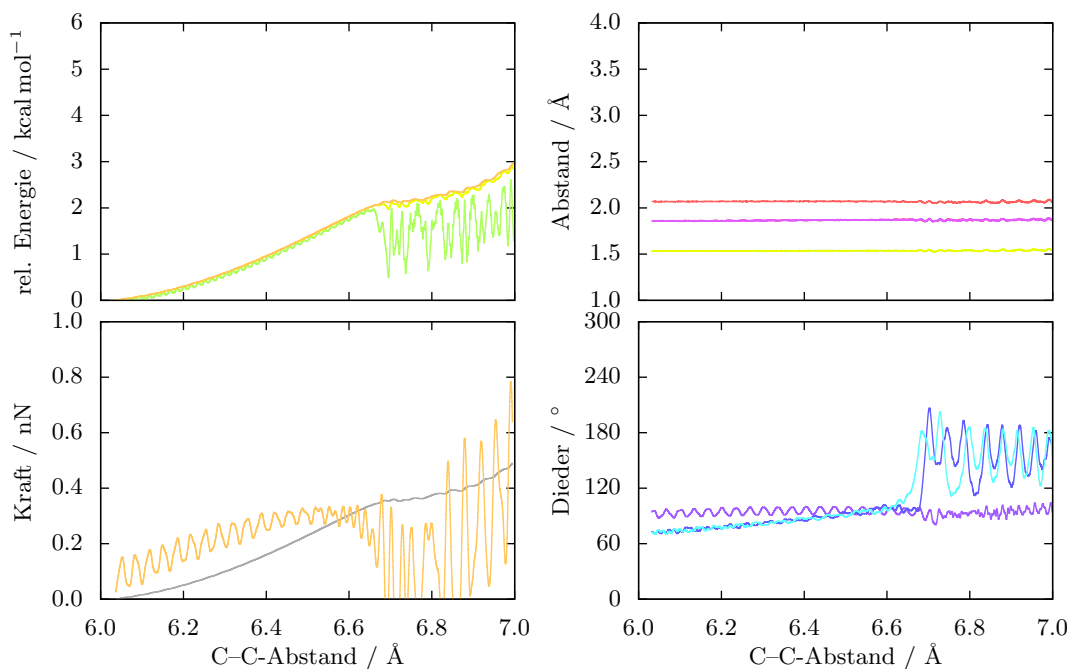


Abbildung 3.15: Gegen den Abstand der terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ (Å) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^{\circ}$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 4 m s^{-1} , frei rotierbare Methylgruppen. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

der Gesamtenergie auf Null ab, die Kohn-Sham-Energie beginnt deutlich erkennbar zu schwanken. Im zweiten Abschnitt steigt die Gesamtenergie wieder an und die Kohn-Sham-Energie schwankt deutlich. Die dem Molekül im ersten Abschnitt zugeführte kinetische Energie wandelt sich am Übergang vom ersten zum zweiten Abschnitt in kinetische Energie um. Die Schwingungen des Moleküls verstärken sich, seine Temperatur steigt. Am Übergang vom zweiten zum dritten Abschnitt (in Abbildung 3.16 bei etwa 8.5 \AA) knickt der Verlauf der Energien ab, die Steigung der Gesamtenergie wird Null und die Schwankung der Kohn-Sham-Energie nimmt nochmals zu: An dieser Stelle ist das Molekül in zwei Teile zerfallen. Potentielle Energie wird in kinetische Energie umgewandelt, so dass die beiden Teile stark schwingen. Das weitere Auseinanderziehen erfordert keine Energie und somit auch keine Kraft mehr.

Vergleich des Kraftverlaufes

Wenn das helikale Disulfid auf eine Länge von ca. 6.7 \AA auseinander gezogen wird, nimmt die Kraft zu, durchläuft bei 6.5 \AA ein Maximum von etwa 0.3 nN und sinkt anschließend auf 0.0 nN ab. Während das Maximum der Kraft für alle Zuggeschwindigkeiten bei 6.5 \AA

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

liegt, verschiebt sich das lokale Minimum der Kraft mit zunehmender Zuggeschwindigkeit von 6.7 bis 6.9 Å (vgl. Abbildung 3.24).

Bei weiterem Strecken des Moleküls steigt die Kraft, bis sie bei einem Kohlenstoffabstand von 8.4 bis 8.5 nN ein Maximum von 3.5 nN erreicht und dann steil abfällt.

Dabei lassen sich grundsätzlich zwei Verläufe beobachten: Entweder fällt die Kraft sehr steil auf einen Wert von Null ab, um den sie dann schwankt, oder die Kraft fällt erst auf einen niedrigen Wert von etwa 1 nN oder kleiner und nähert sich dann kontinuierlich 0 nN. Diese Reaktion scheint nicht von der Zuggeschwindigkeit beeinflusst zu sein. In der in Abbildung 3.16 gezeigten Simulation erfolgt ein Abfallen der Kraft auf 0 nN. Beim Bruch der S-S-Bindung bleibt zwischen den beiden neu entstandenen Fragmenten eine bindende Wechselwirkung bestehen. Diese äußert sich in einem langsamen oder stufenweisen Abflachen des Verlaufs der Gesamtenergie. Daraus folgt eine Steigung größer Null und damit eine Kraft größer 0 nN. Beim Bruch einer der C-S-Bindungen knickt der Verlauf der Gesamtenergie abrupt ab und hat nur noch eine sehr geringe bzw. keine Steigung mehr.

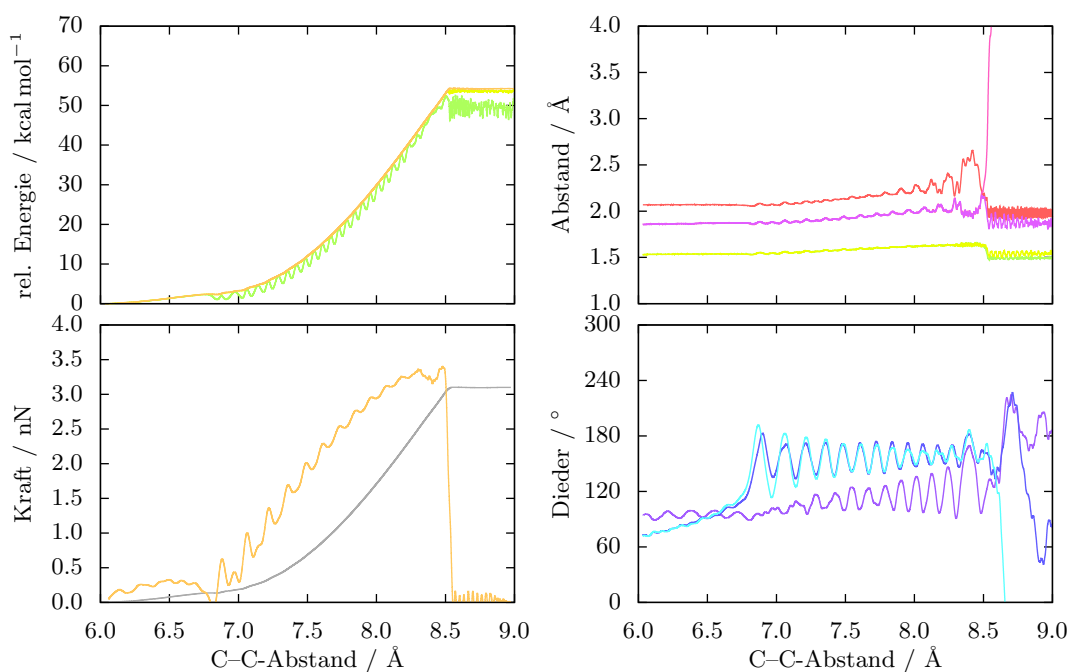


Abbildung 3.16: Gegen den Abstand der terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ (Å) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^{\circ}$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 22 m s^{-1} , frei rotierbare Methylgruppen. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Vergleich der Bindungsabstände

Im ersten Abschnitt bleiben alle betrachteten Abstände (S–S-, C–S- und C–C-Abstände) auf der verwendeten Skala unverändert. Auch während des Flippens der Ethylengruppen beim Übergang vom ersten zum zweiten Abschnitt ändern sie sich praktisch nicht.

Bei weiterem Auseinanderziehen werden sowohl die Abstände als auch deren Schwingungsamplituden größer. Bei einem Abstand der Kohlenstoffatome von 8.4 bis 8.5 Å bricht die S–S-Bindung bzw. eine der beiden C–S-Bindungen. Die übrigen Bindungslängen werden in Folge davon kleiner. Ob die S–S-Bindung oder eine der beiden C–S-Bindungen bricht scheint nicht von der Zuggeschwindigkeit abhängig zu sein. Der Vergleich mit Werten für Bindungslängen verschiedener Spezies (Tabelle 3.5 auf Seite 55) weist auf homolytischen Bindungsbruch hin.

Vergleich der Diederwinkel

Wie schon der Verlauf von Energie, Kraft und Bindungsabständen, lässt sich auch der Verlauf der Diederwinkel in drei Abschnitte einteilen.

Die beiden CCSS-Diederwinkel durchlaufen in der ersten Phase der Simulation kein Maximum sondern werden bei zunehmendem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ kontinuierlich größer. Bei einem Kohlenstoffabstand von 6.6 Å ist ihr Wert von ursprünglich 70° auf 100° angestiegen. Zwischen 6.7 und 6.8 Å steigen die CCSS-Diederwinkel stark an, überschreiten den Wert von 120° und schwanken um 160°.

Der CSSC-Diederwinkel durchläuft bis zu einer Auslenkung von etwa 6.7 Å ein Maximum, das mit 95° kaum höher liegt als der Wert zu Beginn der Simulation (92°). Im zweiten Abschnitt vergrößert sich der CSSC-Diederwinkel, wobei auch seine Schwingungsamplitude größer wird. Bei einem Kohlenstoffabstand von 8.3 Å ist der CSSC-Diederwinkel etwa 120°.

Die geschilderten Beobachtungen haben ihre Ursache darin, dass bei dem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 6.6–6.7 Å die S–S-Bindung über die C–H-Bindungen der beiden Ethylenreste gleitet und die helikale Konformation in die gewinkelte übergeht. Wenn das geschehen ist kann sich die im Molekül angesammelte potentielle Energie in kinetische Energie umwandeln. Dies äußert sich in den starken Schwankungen der Kohn-Sham-Energie und der CCSS-Diederwinkel. Aus dem Verlauf der Gesamtenergie lässt sich ablesen, dass die Energie, die notwendig ist, um diese Barriere bei wenigen Kelvin zu überwinden, bei etwa 2 kcal mol⁻¹ liegt. Aus dem Verlauf der Gesamtenergie folgt eine notwendige Kraft von 0.3 nN.

Verschiedene Temperaturen bei 22 m s^{-1} und freier Rotation der Methylgruppen

Das Flippen des Disulfids soll für unterschiedliche Temperaturen näher betrachtet werden. Dazu wurde das System bei 50, 100, 200 und 300 K äquilibriert und im Anschluss an die Äquilibrierung bis auf 7.0 \AA mit 22 m s^{-1} auseinander gezogen. Die Zuggeschwindigkeit von 22 m s^{-1} ist ein guter Kompromiss zwischen Rechenzeitaufwand und Zeit, die dem Molekül zur Verfügung steht auf die von außen wirkende Kraft zu reagieren. Bis auf die Kohlenstoffatome C_α , die entlang der Zugrichtung verschoben wurden, waren alle Atome frei beweglich. Abbildung 3.17 zeigt die schon bekannten Kurven für die Simulation bei 50 K, in Abbildung 3.18 sind diejenigen bei 300 K dargestellt.

Vergleich der Energien

Mit zunehmender Temperatur und damit mit zunehmender kinetischer Energie der Atome im Molekül nehmen die Schwankungen der Kohn-Sham-Energie, der klassischen Energie und der Gesamtenergie zu. Im Verlauf der Kohn-Sham-Energie ist bei 50 (und auch bei 100 K) ein Minimum vorhanden, das bei höheren Temperaturen nicht vorhanden ist. Dort sind die CCSS-Diederwinkel etwa 180° und das Disulfid liegt in der gewinkelten Konformation GZ 2 vor.

Vergleich der Kräfte

Entsprechend der Simulation bei 0 K und den statischen Einzelpunktrechnungen durchläuft die Kraft bei 50 K ein Maximum von etwa 0.3 nN , fällt anschließend auf 0 nN ab und steigt bei weiterem Strecken des Moleküls. Bei 100 K ist dieses Maximum nur noch schwach ausgeprägt, bei 200 und 300 K nicht mehr vorhanden.

Vergleich der Abstände

Im Bereich der Simulation bis 7.0 \AA nimmt die Schwingungsamplitude mit zunehmender Temperatur der S-S- und C-S-Bindungsabstände leicht zu. Die Bindungslängen bleiben unverändert, wie es auch die statischen Einzelpunktrechnungen ergeben haben (vgl. Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Durchschnittlicher Bindungsabstand (\AA) in Abhängigkeit von der Temperatur (K) während der Äquilibrierung.

Temperatur / K	Bindungsabstand / \AA	
	S-S-Bindung	C-S-Bindungen
50	2.07	1.87
100	2.07	1.87
200	2.07	1.87
300	2.08	1.88

Vergleich der Diederwinkel

Mit zunehmender Temperatur nehmen die Schwingungsamplituden des CSSC-Diederwinkels zu. Der Wert, um den dieser schwankt, bleibt dagegen unverändert. Auch die Schwingungsamplituden der CCSS-Diederwinkel nehmen mit zunehmender Temperatur zu.

Bei 0, 50 und 100 K steigen die CCSS-Diederwinkel mit zunehmendem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ an. Wie in den statischen Rechnungen werden auch hier die CCSS-Diederwinkel mit zunehmender Streckung des Moleküls größer und weiten sich bis auf unter 120° auf. Dieser Wert wird plötzlich überschritten. Bis zum Ende der Simulation fluktuieren sie zwischen 120° und 180° . Bei den beiden CP-Moleküldynamiken bei 50 und 100 K übersteigen sie den Wert von 120° bei einem $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 6.7 bis 6.8 Å. Bei 200 K schon bei 6.5 bis 6.6 Å.

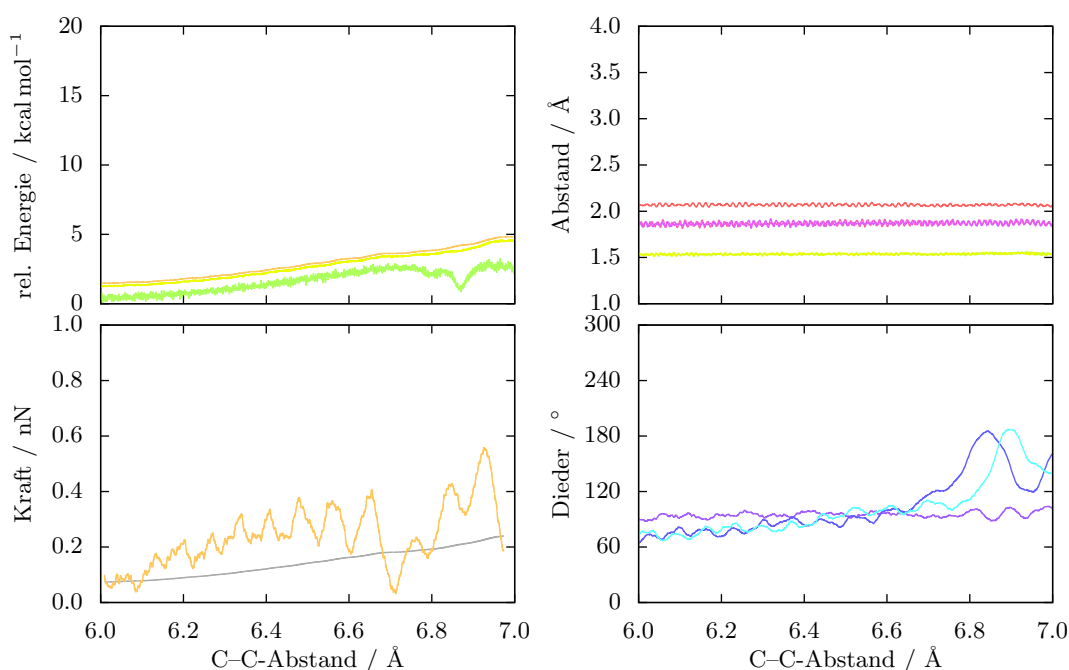


Abbildung 3.17: Gegen den Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) der terminalen Kohlenstoffatome sind die relativen Energien (kcal mol⁻¹, oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel (°, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 22 m s^{-1} , Temperatur 50 K, frei rotierbare Methylgruppen. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Mit zunehmender Temperatur geht die helikale Konformation des Disulfids verloren. In Abbildung 3.18 ist zu sehen, dass die beiden CCSS-Diederwinkel bei 300 K schon während der Äquilibrierung größer 120° sind. Bei Raumtemperatur ist die thermische Energie so groß, dass das Molekül schon von Beginn an alle vier Konformationen an-

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

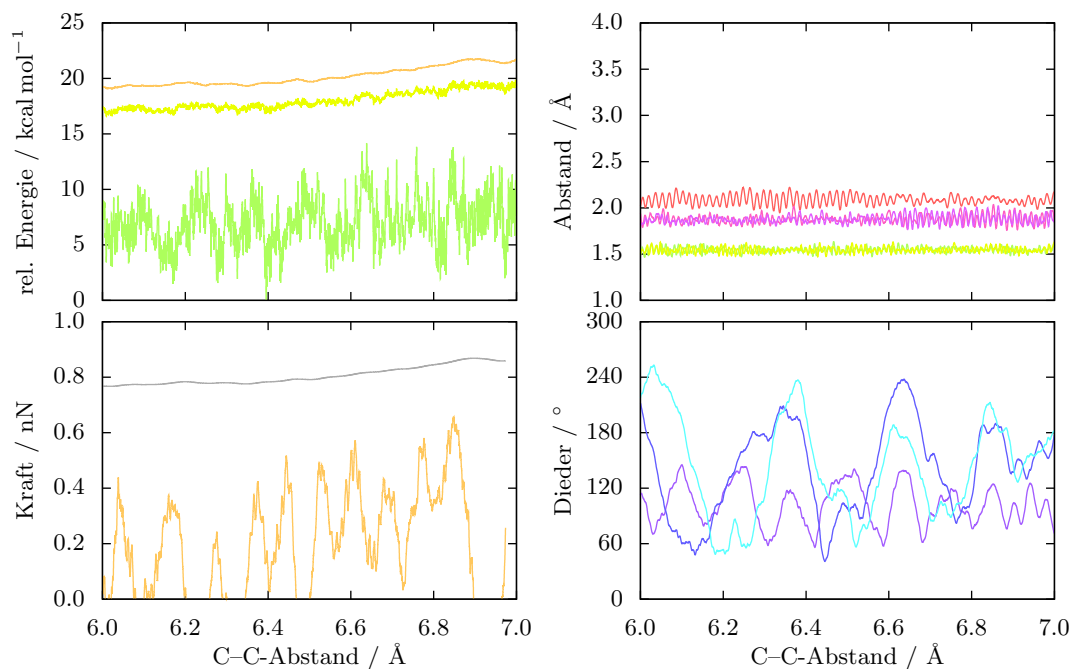


Abbildung 3.18: Gegen den Abstand der $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ terminalen Kohlenstoffatome (Å) sind die relativen Energien (kcal mol⁻¹, oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel (°, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 22 m s⁻¹, Temperatur 300 K, frei rotierbare Methylgruppen. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

nimmt. Bei den bei 50 K (Abbildung 3.17) und 100 K äquilibrierten Simulationen ist das Flipping noch zu beobachten, bei höheren Temperaturen dagegen nicht mehr (Abbildung 3.18).

Verschiedene Zuggeschwindigkeiten bei 0 Kelvin und veränderter Rotation der Methylgruppen

Im Unterschied zu dem in den CP-Moleküldynamiksimulationen verwendeten Modellsystem Diethyldisulfid liegen die Disulfidbindungen im Experiment nicht isoliert vor. Die beiden Enden von Disulfidbindungen in Proteinen sind über Aminosäureketten miteinander verknüpft.

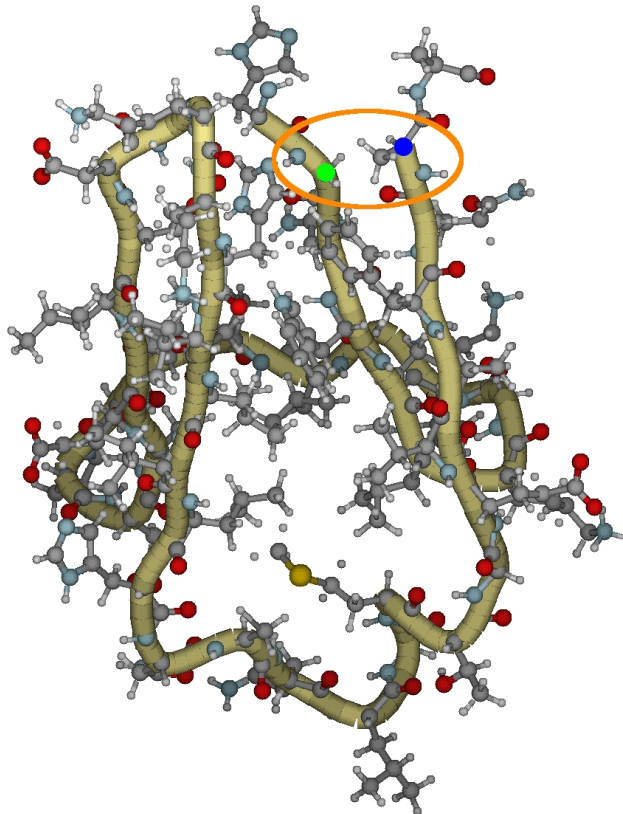


Abbildung 3.19: Ausschnitt aus einem Polyprotein, wie es von Garcia-Manyes *et al.* im Experiment verwendet wurde. Gezeigt ist die Aminosäurekette zwischen den Aminosäuren Alanin (C_α blau markiert) und Glycin (C_α grün markiert), die beide für das Experiment durch Cystein ersetzt wurden. Die Koordinaten für die hier gezeigte Struktur stammen aus der Protein Data Bank (DOI:10.2210/pdb1tit/pdb) [31], Zwei ursprünglich vorhandene Cysteine wurden im Experiment und in dieser Abbildung durch Alanine ersetzt.

Abbildung 3.19 zeigt einen Ausschnitt aus einem Polyprotein, wie es im Experiment verwendet wurde. Die Aminosäuren Glycin (C_α in grün) und Alanin (C_α in blau), wurden im Experiment durch Cysteine ersetzt, so dass sich eine Disulfidbrücke ausbildete. Wie im Experiment wurden in der Abbildung zwei im natürlichen Protein vorkommenden

Cysteine durch Alanine ersetzt. Der helle Schlauch markiert das Peptidrückgrat. Der Abstand zwischen den beiden C_α -Atomen der, im Experiment durch Cystein ersetzten, Aminosäuren beträgt in der hier gezeigten Struktur 4.11 \AA und ist damit 2 \AA kürzer, als beim isoliert vorliegenden helikalen Disulfid (GZ 1). Garcia-Manyes *et al.* haben für die von ihnen verwendeten Proteine keine Strukturdaten angegeben, doch werden die Strukturen der in Abbildung 3.19 ausschnittsweise gezeigten ähnlich sein. Die dreidimensionale Struktur des hier gezeigten Aminosäureabschnitts lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass die Beweglichkeit des Disulfids in Proteinen gegenüber der im freien Molekül deutlich eingeschränkt ist.

Sowohl für statische Rechnungen zur Bestimmung des Potentialverlaufs beim Auseinanderziehen des Disulfids als auch bei First-Principles-Moleküldynamiksimulationen war es nicht praktikabel, eine Aminosäurekette mit einer realen Anzahl von Aminosäuren zu modellieren: Zunächst sollte für ein möglichst realitätsnahes Modell die Struktur bekannt sein. Darüber hinaus wäre der zeitliche Rechenaufwand zur Beschreibung einer realistisch langen Aminosäurekette nicht zu bewältigen gewesen.

Um die Beweglichkeit der Disulfidbindung einzuschränken, ohne die für quantenchemischen Verhältnisse große Anzahl an Aminosäuren berücksichtigen zu müssen, wurde die Beweglichkeit des Disulfidmoleküls dadurch eingeschränkt, dass die Rotation der Methylgruppen auf einfache Weise verhindert wurde: Wie schon bei den statischen Rechnungen, durfte jeweils ein, an ein C_α gebundenes, Wasserstoffatom während der Simulation seine Position nur entlang der Achse verändern, entlang der das Molekül gestreckt wurde (vgl. Abbildung 3.10).

Abbildung 3.20 zeigt die schon bekannten Parameter für die Zuggeschwindigkeit von 4 m s^{-1} . Wie schon bei den Simulationen ohne jegliche Beschränkung der Beweglichkeit, bei denen das Disulfid dem von außen angelegten Zwang durch Flippen von der helikalen zur gewinkelten Konformation ausweichen kann, wurde das Disulfid bei dieser Zuggeschwindigkeit bis auf 7.0 \AA auseinandergezogen.

Im Gegensatz zu den CP-Moleküldynamiksimulationen, bei denen die Methylgruppen frei beweglich sind, steigen die Energien hier immer weiter an, ohne dass es zwischenzeitlich zu einem Plateau mit der Steigung Null durchlaufen wird. Am Ende der Simulation ist dem System etwa 2 kcal mol^{-1} mehr Energie zugeführt worden. Die Schwankung der Kohn-Sham-Energie bleibt während dieser Zeit klein, d. h. die Atome im Molekül bewegen sich kaum. Nachdem der Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha} = 6.7 \text{ \AA}$ überschritten wird, beginnt sie stärker zu schwanken. Im Vergleich zu der in Abbildung 3.15 gezeigten Simulation, ist diese Schwankung jedoch gering. Es wird also beim Übergang von der ersten zur zweiten Phase kaum potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt.

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

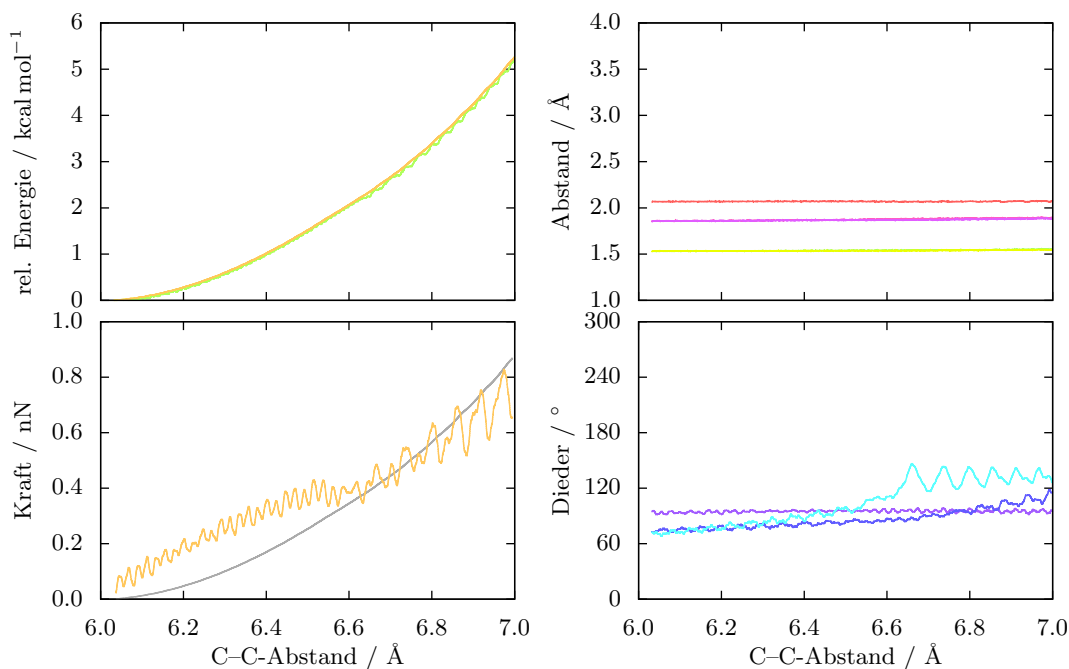


Abbildung 3.20: Gegen den Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ der terminalen Kohlenstoffatome (\AA) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (\AA , oben rechts) und Diederwinkel ($^{\circ}$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 4 m s^{-1} , Temperatur 0 K , Methylgruppen nicht frei rotierbar. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Dem zufolge unterscheiden sich auch die Kraftverläufe. Wird die Rotation der Methylgruppen verhindert, so gibt es weder ein lokales Maximum noch ein darauf folgendes lokales Minimum. Vielmehr entsteht bei einem Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ von etwa 6.6 \AA ein Sattelpunkt mit einem Wert von 0.38 nN . Dann steigt die Kraft weiter an, wobei sie nun stärker fluktuiert.

Wie im zuvor betrachteten Fall, in dem die Methylgruppen frei beweglich waren, verändern sich weder der S-S-Bindungsabstand noch die beiden C-S-Bindungsabstände signifikant wenn das Molekül auseinandergezogen wird.

Das Gleiche gilt für den CSSC-Diederwinkel. Er weitet sich leicht von anfangs 93° auf 95° am Ende der Simulation auf. Die beiden CCSS-Diederwinkel betragen anfänglich 70° und werden von Beginn an mit zunehmender Länge des Moleküls größer. Bei einem Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ der beiden terminalen Kohlenstoffatome zwischen 6.6 und 6.7 \AA steigt einer der beiden CCSS-Diederwinkel auf etwa 130° , um den er fluktuiert. Der zweite CCSS-Diederwinkel hat am Ende der Simulation mit 110° den schon zuvor angespro-

chenen Wert von 120° noch nicht überschritten.

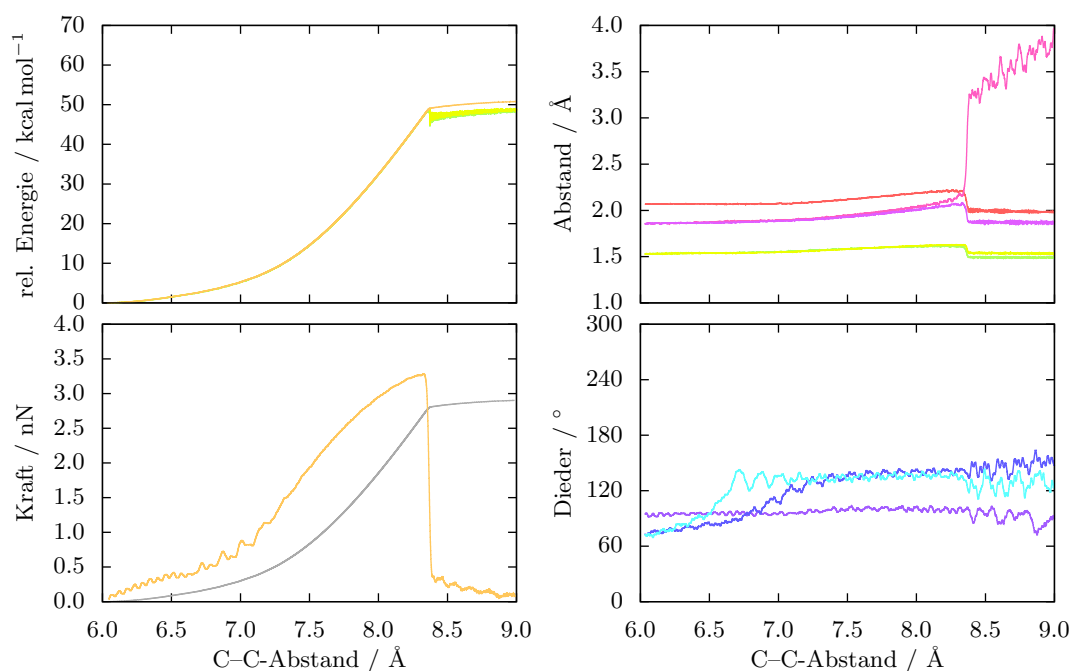


Abbildung 3.21: Gegen den Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ der terminalen Kohlenstoffatome (\AA) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (\AA , oben rechts) und Diederwinkel ($^\circ$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zugeschwindigkeit 11 m s^{-1} , Temperatur 0 K , Methylgruppen nicht frei rotierbar. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Energieverläufe

Für die Simulationen mit Zugeschwindigkeiten von 11 , 22 und 44 m s^{-1} werden wie im Falle der Simulationen mit frei rotierenden Methylgruppen ähnliche Beobachtungen gemacht: Die Energien steigen an, bis bei einem Kohlenstoffabstand von 8.4 bis 8.5 \AA der Bruch einer Bindung erfolgt. In allen drei Simulationen ist dies eine der beiden C-S-Bindungen. Danach steigt die Energie kaum noch an. Stellvertretend für diese Simulation ist diejenige bei 11 m s^{-1} in Abbildung 3.21 gezeigt.

Vergleich des Kraftverlaufes

Die Kraftverläufe sind für die drei Simulationen bei 11 , 22 und 44 m s^{-1} sehr ähnlich: Bis zu einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 6.6 \AA nimmt die Kraft zu. Bei 6.6 \AA erreicht sie ein Plateau von 0.4 nN . Dann steigt sie weiter an, bis bei einem Abstand zwischen 8.4 und 8.5 \AA ein Maximum von 3.3 nN erreicht wird. In allen drei Simulationen fällt die Kraft im Anschluss daran nicht sofort auf 0 nN ab, sondern auf etwa 0.3 nN und erst im

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

weiteren Verlauf auf 0 nN. Darüber hinaus bricht in allen drei Simulationen die gleiche C–S-Bindung.

Vergleich der Bindungsabstände

Die S–S-Bindungsabstände bleiben bis zu einem Abstand von 7.0 Å konstant. Dann steigen sie bis auf 2.2 Å an, um beim Bruch einer der beiden C–S-Bindungen zu relaxieren und länger zu werden.

Für die C–S-Bindungen werden zwei unterschiedliche Verläufe beobachtet: Bei einem Kohlenstoffabstand zwischen 8.3 und 8.4 Å sind diejenigen C–S-Bindungen, die am Ende der Simulation brechen, auf Werte zwischen 2.1 und 2.2 Å angestiegen. Die anderen C–S-Bindungen sind weniger stark gedehnt und verkürzen sich als Folge des Bindungsbruchs.

Vergleich der Diederwinkel

Die CSSC-Diederwinkel werden von anfänglich 93° auf 95° bei einem $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 7.0 Å gestreckt. Bei weiterer Dehnung des Moleküls durchlaufen sie ein Maximum von 100° bei 7.9 Å, um danach wieder kleiner zu werden bis eine Bindung bricht.

Die CCSS-Diederwinkel werden rasch größer. Beim Erreichen des Kraftplateaus von 0.4 nN beträgt ein CCSS-Diederwinkel 85°, der andere CCSS-Diederwinkel ist auf 112° aufgeweitet und überschreitet zwischen 6.6 und 6.7 Å den Wert von 120°. Dieser CCSS-Diederwinkel fluktuiert zwischen 130° und 145° bis der zum Bindungsbruch eintritt. Der andere CCSS-Diederwinkel überschreitet zwischen 7.0 und 7.1 Å den Wert von 120° und fluktuiert ebenfalls zwischen 130° und 145° bis der Bindungsbruch stattfindet.

Verschiedene Temperaturen bei 22 ms⁻¹ und veränderter Rotation der Methylgruppen

Vergleich des Energieverlaufs

Die Gesamtenergien für die vier Temperaturen 50, 100, 200 und 300 K steigen beim Strecken des Disulfids von 6.0 auf 7.0 Å um 6 kcal mol⁻¹. Entsprechend der jeweiligen Temperatur werden sowohl der Abstand zwischen Kohn-Sham-Energie und klassischer Energie (entspricht der Temperatur der Kerne) als auch der Abstand zwischen klassischer Energie und Gesamtenergie (entspricht der fiktiven kinetischen Energie der Elektronen) größer. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Bewegung innerhalb des Moleküls zu, was sich in einer stärker werdenden Schwankung der Kohn-Sham-Energie bemerkbar macht.

Vergleich des Kraftverlaufs

Bei den beiden niedrigen Temperaturen 50 K (Abbildung 3.22) und 100 K ist weder ein lokales Maximum noch ein lokales Minimum im Kraftverlauf zu erkennen. Die Simulation bei 200 K besitzt ein Minimum zwischen 6.8 und 6.9 Å, bei dem die Kraft auf 0.1 nN abfällt. Die Simulation bei einer Temperatur von 300 K (Abbildung 3.23) weist ein deutlich ausgeprägtes Minimum bei 6.8 Å auf.

Vergleich der Bindungsabstände

Ebenso wie in den Simulationen mit den frei rotierbaren Methylgruppen ändern sich die S-S-, C-S- und C-C-Bindungsängen nicht während das Molekül auf 7.0 Å auseinandergezogen wird.

Vergleich der Diederwinkel

Die CSSC-Diederwinkel werden während der Simulation kaum größer.

Die CCSS-Diederwinkel unterscheiden sich dagegen in ihrem Verhalten. Einer der beiden CCSS-Diederwinkel überschreitet bei einem Abstand von 6.5 Å den Wert von 120° und schwankt anschließend zwischen 120° und 150° (Abbildung 3.22, Äquilibration bei 50 K). Der zweite CCSS-Diederwinkel erreicht am Ende der Simulation knapp die 120°.

Von den beiden CCSS-Diederwinkeln der bei 100 und 200 K äquilibrierten Simulationen überschreitet einer bei einem Abstand von 6.4 Å den Wert von 120°, um den er im Anschluss fluktuiert. Der zweite Diederwinkel erreicht am Ende der Simulation bei 100 K einen Wert um 110°. Bei der Simulation bei 200 K überschreitet der zweite Diederwinkel bei $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 6.8 Å 120°.

Wird das System bei 300 K äquilibriert, verhalten sich die CCSS-Diederwinkel anders. Einer der beiden Diederwinkel überschreitet die 120°-Schwelle, bevor das Disulfid auf 6.0 Å gestreckt wurde. Er schwankt in der Folge zwischen 60° und 180°. Der zweite CCSS-Diederwinkel wird erst bei einem $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 6.8 Å größer 120°.

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

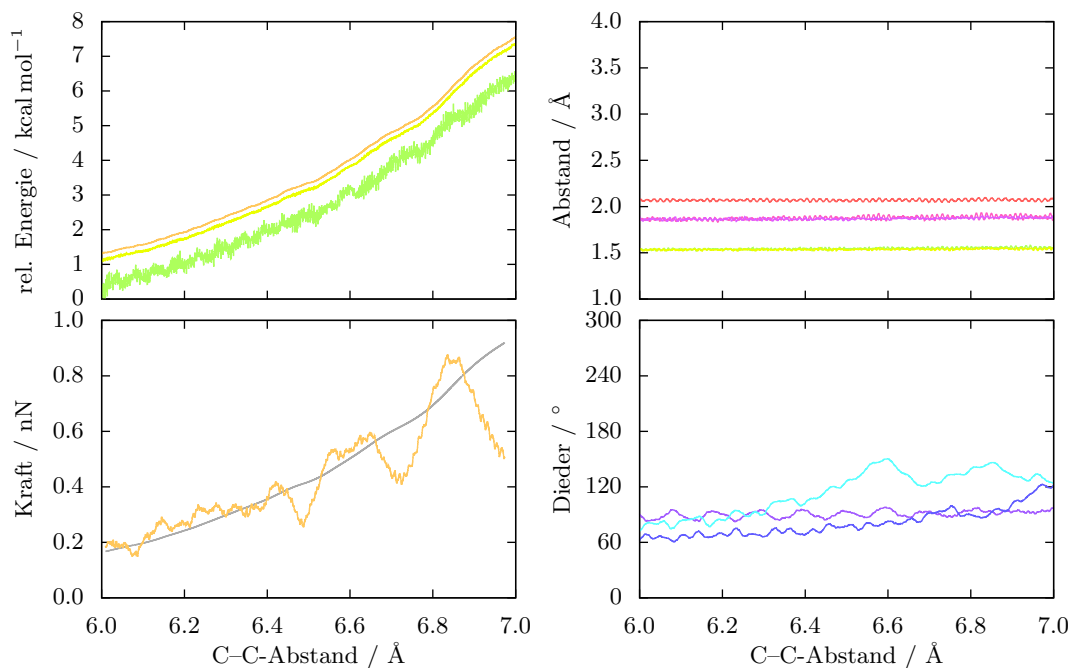


Abbildung 3.22: Gegen den Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ (Å) der terminalen Kohlenstoffatome sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^{\circ}$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 22 m s^{-1} , Temperatur 50 K, Methylgruppen nicht frei rotierbar. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

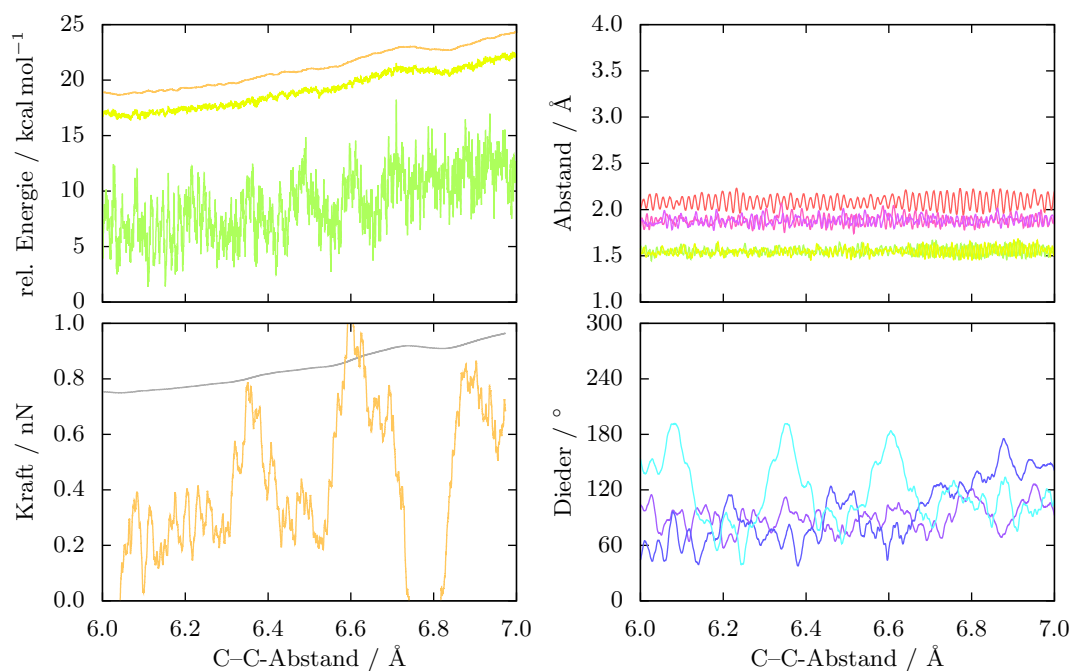


Abbildung 3.23: Gegen den Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ (Å) der terminalen Kohlenstoffatome sind die relativen Energien (kcal mol⁻¹, oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel (°, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 22 m s⁻¹, Temperatur 300 K, Methylgruppen nicht frei rotierbar. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

3.2.3 Vergleich der Kräfte im Intervall 6.0 bis 7.0 Å

Für den Bereich, in dem die helikale (GZ 1) in die gewinkelte Konformation (ÜS 1) übergeht, werden die Kräfte in Abbildung 3.24 für alle vier Zuggeschwindigkeiten bei 0 K gemeinsam dargestellt.

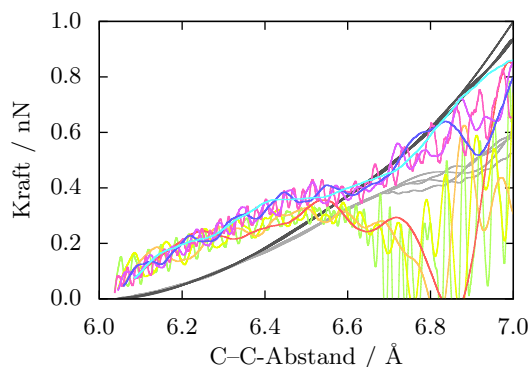


Abbildung 3.24: Kräfte (nN) beim Strecken des Disulfids mit 4, 11, 22 und 44 ms^{-1} bei 0 K gegen $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) aufgetragen. In rot, orange, hell- und dunkelgrün die Kräfte der Simulationen, in denen sich das Disulfid frei bewegen kann. In lila, rosa, hell- und dunkelblau die Kräfte der Simulationen, in denen das Disulfid in seiner Beweglichkeit eingeschränkt ist.

Abbildung 3.24 zeigt, dass die Kraft, die notwendig ist, um das Disulfid von der helikalen in die gewinkelte Konformation zu überführen, für alle vier angewendeten Geschwindigkeiten gleich ist (Linien in hell-, dunkelgrün, rot, orange). Bei denjenigen Simulationen, bei denen die Methylgruppen frei rotieren können, folgt auf das lokale Maximum ein Minimum bei 6.8 Å, bei dem die Kraft einen Wert von 0 nN annimmt.

Die Simulationen, bei denen die Rotation der Methylgruppen verhindert ist, gibt es keine lokalen Extrema (Linien in rosa, lila, hell-, dunkelblau). Der Kraftverlauf zeigt stattdessen ein kurzes Plateau bei 6.7 Å. Dieses liegt etwas höher als das lokale Minimum der vier Simulationen, bei denen die Methylgruppen rotieren können.

Das leicht unterschiedliche Verhalten zeigt sich auch im Verlauf der in hell- und dunkelgrau dargestellten, geglätteten Gesamtenergien. Bei einem Kohlenstoffabstand von 7.0 Å hat das geometrieeingeschränkte Disulfid (dunkelgraue Linien) mehr Energie aufgenommen als jenes, das seine Konformation ändern kann (hellgraue Linien).

Zusammenfassung

Die eingeschränkte Beweglichkeit des Disulfids wirkt sich auf den S-S-Abstand kaum aus. Verglichen mit dem frei beweglichen Disulfid wird er leicht vergrößert. Der CSSC-Diederwinkel wird weniger groß, wenn sich das Molekül nicht frei bewegen kann. Die

3.2 Ergebnisse für das isolierte Diethyldisulfid

CCSS-Diederwinkel fluktuieren bei weniger großen Werten als es bei den frei beweglichen Methylgruppen der Fall ist. Für den untersuchten Bereich von 4 bis 44 m s^{-1} wird kein Einfluss der Zuggeschwindigkeit auf den qualitativen Verlauf der Potentialkurve und die Änderung der Geometrie gefunden. Das Variieren der Temperatur führt zu erheblichen Änderungen sowohl im Kraftverlauf als auch in der Geometrieänderung. Das bei den statischen Einzelpunktrechnungen im Kraftverlauf gefundene lokale Maximum, dem ein lokales Minimum folgt, ist mit zunehmender Temperatur des Moleküls nicht mehr erkennbar.

3.3 Statische Übergangszustandsrechnungen

Es wurden verschiedene statische Rechnungen durchgeführt um mögliche Strukturen für den Übergangszustand des nucleophilen Angriffs zu ermitteln. Deren Ergebnisse sowie das in Abschnitt 3.4 vorgestellte wurde schon in [32] veröffentlicht. Um die Strukturen zu ermitteln, wurde das Disulfid mit zwei weiteren Molekülen verwendet. Das erste dieser beiden Moleküle ist das Nucleophil, das zweite dient als Protonenbrücke zwischen dem Nucleophil und einem der beiden Schwefelatome. Für drei Kombinationen wurden Übergangsstrukturen ermittelt:

- Neben dem Disulfid zwei Moleküle Wasser, von denen eines als Nucleophil an der Disulfidbrücke angreift, während das zweite dem Nucleofug ein Proton zur Verfügung stellt.
- Ein Ammoniakmolekül dient als Nucleophil, während ein Molekül Wasser das Proton weiter reicht.
- Ein Wassermolekül greift nucleophil an der Disulfidbindung an, während ein Molekül Ammoniak das Proton transferiert.

Statt eines anionischen Hydroxids wurden die neutralen Moleküle Wasser und Ammoniak als Nucleophil gewählt, um Schwierigkeiten bei der Berechnung der Übergangsstrukturen aufgrund von Ladung zu vermeiden. Ein drittes Molekül wurde dem System zugegeben, um das vom Nucleophil stammende Proton an das Nucleofug übertragen zu können. So sollte die Entstehung ionischer Produkte vermieden werden.

In Tabelle 3.4 sind einige Parameter für die drei optimierten Übergangsstrukturen aufgeführt.

Allen drei Übergangsstrukturen ist gemeinsam, dass der CSSC-Diederwinkel bei 90° bis 100° und damit deutlich unter 180° liegt. Die beiden CCSS-Diederwinkel sind etwas größer (θ_{SSCC}) bzw. kleiner (θ_{CCSS}) als 120° . Das Disulfid besitzt also etwa die Übergangsstruktur von der helikalen zur gewinkelten Konformation (ÜS 1). Dies äußert sich im SSCH-Diederwinkel, der in allen drei Fällen zwischen -4 und -8° und damit nahe 0° liegt. Das Nucleophil nähert sich somit der S-S-Bindung in allen drei Fällen aus einer Richtung, die derjenigen C-H-Bindung entgegengesetzt ist, die unterhalb der S-S-Bindung liegt. Damit ähnelt die Struktur des Übergangszustandes dem Produkt. Die energetisch günstigste Konformation sowohl des C_2H_5SOH - als auch des $C_2H_5SNH_2$ -Moleküls ist die, bei der die S-O- bzw. S-N-Bindung nicht trans zur C-C-Bindung steht sondern gauche, also mit einem (O/N)SCC-Diederwinkel von etwa 60° . Auch die Richtung, aus der das Proton an das Schwefelatom des Nucleofugs übergeben wird, entspricht

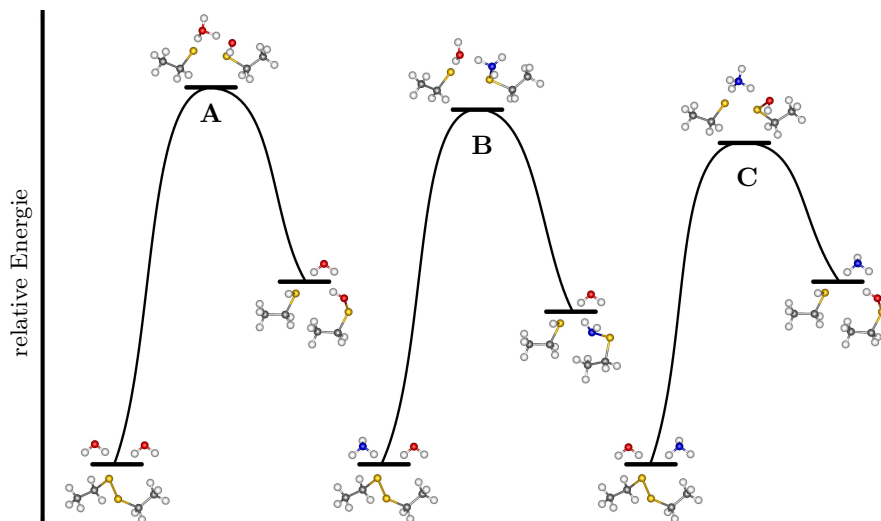


Abbildung 3.25: Gefundene Übergangszustandsgeometrien.

der Position, an der es sich im Sulfid befindet. Im Sulfid ist der HSCC-Diederwinkel ebenfalls etwa 60° . Im Unterschied zu quantenchemischen Untersuchungen, die gezeigt haben, dass sich das Nucleophil entlang der angegriffenen Bindungsachse nähert [33], befindet es sich in den hier gefundenen Übergangszuständen von dieser Achse versetzt. Dies könnte seine Ursache darin haben, dass nur ein weiteres Molekül vorhanden ist, das dem Protonentransfer dient. Dadurch sind die Möglichkeiten der Moleküle sich im System anzuordnen eingeschränkt.

Tabelle 3.4: Zusammenstellung verschiedener Übergangszustandsgeometrien mit den dazugehörigen Werten. Abstände der terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_\alpha C_\alpha}$, S–S-Bindungsabstand d_{SS} , Abstand Nucleophil–Schwefelatom d_{NuS} , Abstand Proton–Schwefelatom d_{SH} (Å). CSSC-Diederwinkel des Disulfids θ_{CSSC} , CCSS-Diederwinkel des neu gebildeten C_2H_5SOH - bzw. $C_2H_5SNH_2$ -Moleküls θ_{CCSS} , SSCC-Diederwinkel im neu gebildeten Sulfid θ_{SSCC} , Diederwinkel zwischen der S–S-Bindung und der dem angreifenden Nucleophil gegenüberliegenden C–H-Bindung θ_{SSCH} (°). Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit BLYP/6-31G(d,p) durchgeführt.

Wert	Übergangszustand		
	H ₂ O/H ₂ O	NH ₃ /H ₂ O	H ₂ O/NH ₃
$d_{C_\alpha C_\alpha}$	7.63	8.08	7.55
d_{SS}	2.80	3.13	2.75
d_{NuS}	2.11	1.97	2.03
d_{SH}	1.76	1.95	2.08
θ_{CSSC}	96.6	88.5	96.4
θ_{CCSS}	114	112	118
θ_{SSCC}	128	124	135
θ_{SSCH}	–6.6	–7.98	–3.63

3.4 Ergebnisse für das Diethyldisulfid in Lösung

In den Moleküldynamiksimulationen, die im Folgenden beschrieben werden, wird das Disulfidmolekül, ausgehend von einem Abstand der terminalen Kohlenstoffatome $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 8.0 Å, mit konstanter Geschwindigkeit bis auf 9.0 Å auseinander gezogen. Es ist dabei von Ammoniak als Lösemittel umgeben. Als Nucleophil sind vier Hydroxidationen zugefügt, deren negative Ladung durch vier Natriumkationen ausgeglichen wird, so dass das System nach außen neutral ist. Da durch eigene, frühe Versuche bekannt war, dass bei Abständen $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von weniger als 8 Å auf der Zeitskala der Simulation keine Reaktion zu beobachten sein würde, wurde das Molekül nicht ausgehend von seiner energetisch günstigsten, der helikalen, Konformation gestreckt. Stattdessen wurde der Abstand der Kohlenstoffatome schon während der Äquilibrierung auf 8.0 Å gesetzt. Ammoniak wurde als Lösemittel gewählt, da in ersten Versuchsrechnungen Wasser eine stabilisierende Wirkung auf die Hydroxidationen zeigte.

Die Simulationen wurden bei drei unterschiedlichen Temperaturen (200, 220 und 240 K) und drei unterschiedlichen Zuggeschwindigkeiten (11, 22 und 44 m s⁻¹) durchgeführt. Die Temperatur orientiert sich dabei an der Schmelz- und Siedetemperatur von Ammoniak ($-77.76\text{ °C} \cong 195.39\text{ K}$ bzw. $-33.43\text{ °C} \cong 239.72\text{ K}$) [34].

Für jede Zuggeschwindigkeit erfolgten, ausgehend von verschiedenen Startgeometrien, zwei Moleküldynamiksimulationen, so dass insgesamt 21 Simulationen durchgeführt worden sind.

Es wurden neben S-S- und C-S-Bindungsbrüchen auch Reaktionen der Nucleophile mit einem Schwefelatom der Disulfidbindung beobachtet. Neben diesen erwarteten Reaktionen wurden Nebenreaktionen beobachtet, bei denen Lösemittelmoleküle beteiligt sind oder bei denen statt eines der beiden Schwefelatome ein benachbartes Kohlenstoffatom an der Reaktion beteiligt ist.

Die Dichte des in den Simulationen verwendeten Systems beträgt 1.02 g cm⁻³. Tatsächlich liegt die Dichte von Ammoniak für -50 °C ($\cong 223\text{ K}$) bei 0.702 g cm⁻³ [35].

Um aus den Werten der Bindungslängen, die in den folgenden Abbildungen gezeigt werden, Informationen über die Struktur der jeweiligen Moleküle gewinnen zu können, dienen die Daten aus Tabelle 3.5 als Referenz. Sie zeigt relevante Bindungsabstände von Spezies, die in den Moleküldynamiksimulationen beobachtet werden.

Die betrachteten Bindungslängen stimmen bis auf wenige Ausnahmen auf beiden Nachkommastellen überein oder unterscheiden sich nur im Bereich der zweiten Nachkommastelle.

Die Länge der C-S-Bindungen beträgt bei der Hälfte der Moleküle $1.85 \pm 0.01\text{ Å}$.

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

Länger ist sie im gewinkelten Disulfid, dem anionischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}^-$ sowie dann, wenn eine der beiden C-S-Bindungen bricht und ein $\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}$ -Fragment (neutral oder negativ geladen) entsteht.

Bei den drei Molekülen, bei denen eine protonierte neben einer deprotonierten Form vorliegt ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{SNH}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$), ist die X-S-Bindung der protonierten Form jeweils länger als in der deprotonierten (X = O/N).

3.4 Ergebnisse für das Diethyldisulfid in Lösung

Tabelle 3.5: Mit Gaussian 03 berechnete Bindungslängen (Å) des Disulfids und seiner beobachteten und denkbaren Produkte in ihrem jeweiligen Potentialminimum. Das BLYP-Funktional wurde mit zwei unterschiedlich großen Basissätzen verwendet.

Molekül	Bindung	Basissatz	
		6-31G(d,p)	6-311++G(d,p)
Disulfid (gewinkelt)	d_{SS}	2.11	2.12
	d_{CS}	1.88	1.88
	d_{CC}	1.54	1.54
C ₂ H ₅ SOH	d_{OS}	1.73	1.74
	d_{CS}	1.85	1.85
	d_{CC}	1.54	1.54
C ₂ H ₅ SO ⁻	d_{OS}	1.63	1.63
	d_{CS}	1.90	1.87
	d_{CC}	1.54	1.54
C ₂ H ₅ SNH ₃ ⁺	d_{NS}	1.88	1.88
	d_{CS}	1.86	1.85
	d_{CC}	1.53	1.53
C ₂ H ₅ SNH ₂	d_{NS}	1.77	1.76
	d_{CS}	1.86	1.86
	d_{CC}	1.53	1.53
C ₂ H ₅ SS [·]	d_{SS}	2.02	2.02
	d_{CS}	1.88	1.88
	d_{CC}	1.53	1.53
C ₂ H ₅ SS ⁻	d_{SS}	2.14	2.16
	d_{CS}	1.88	1.87
	d_{CC}	1.54	1.54
C ₂ H ₅ S [·]	d_{CS}	1.84	1.83
	d_{CC}	1.54	1.54
C ₂ H ₅ S ⁻	d_{CS}	1.86	1.86
	d_{CC}	1.55	1.55
C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	d_{NC}	1.55	1.55
	d_{CC}	1.53	1.53
C ₂ H ₅ NH ₂	d_{NC}	1.48	1.48
	d_{CC}	1.53	1.53
C ₂ H ₅ [·]	d_{CC}	1.50	1.49
C ₂ H ₅ ⁻	d_{CC}	1.53	1.53
C ₂ H ₄	d_{CC}	1.34	1.34

3.4.1 Äquilibrierung des simulierten Systems

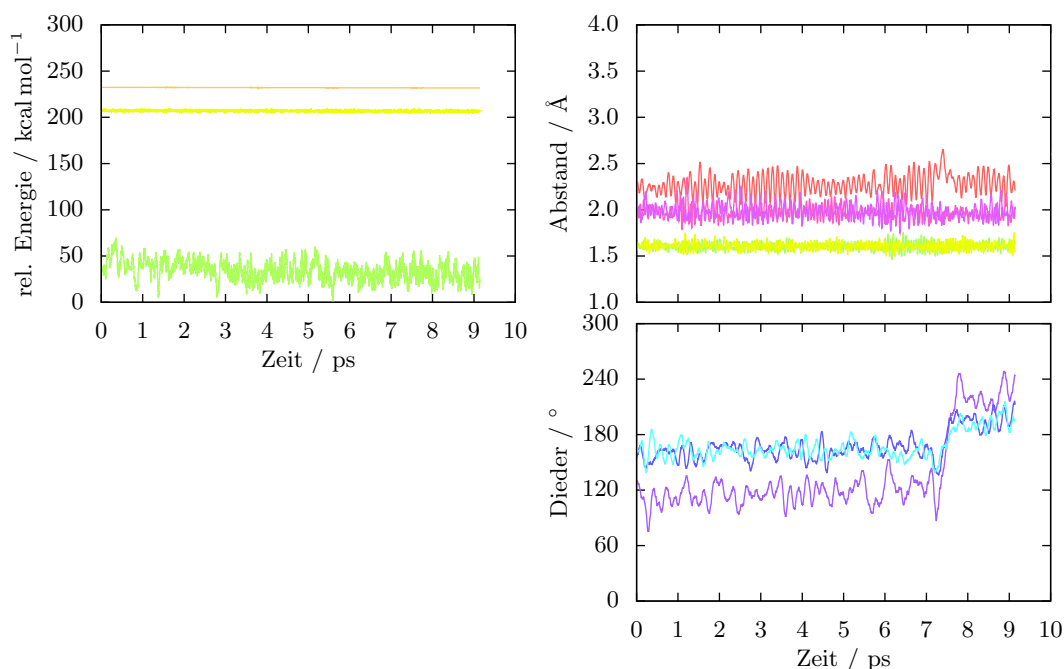


Abbildung 3.26: Gegen den Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ (Å) der terminalen Kohlenstoffatome sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), S–S-, C–S- und C–C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^{\circ}$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Das Disulfid ist dabei auf 8.0 Å gestreckt, Temperatur 220 K. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Für jede der drei Temperaturen wurde getestet, ob der Abstand $d_{C_{\alpha}C_{\alpha}}$ von 8.0 Å nicht schon zum Bruch entweder der S–S- oder einer der beiden C–S-Bindungen oder zum Angriff eines Nucleophils führt. Dazu wurde das gestreckte Disulfid bei diesem Abstand für 9.14 ps festgehalten, die gleiche Zeit, wie zum Strecken des Moleküls um einen Ångström auf 9.0 Å bei einer Zuggeschwindigkeit von 11 m s^{-1} notwendig ist. In keiner dieser drei Simulationen kam es zum Bruch einer Bindung noch zu einer Reaktion. Radiale Verteilungsfunktionen zu diesen Simulationen, die Einblick in die Struktur des Systems geben, sind in Abbildung 3.32 auf Seite 70 gezeigt.

Abbildung 3.26 zeigt exemplarisch für die drei Simulationen den Verlauf der Energien (oben links), der S–S-, C–S- und C–C-Bindungen (oben rechts) und der CSSC- und CCSS-Diederwinkel (unten rechts). Aus den nachfolgend gezeigten Abbildungen lässt sich eine Kraft von 3 nN ableiten, die notwendig ist, das Molekül auf 8.0 Å zu strecken. Während der Simulation bleiben die klassische Energie (hellgrün) und die Gesamtenergie des Systems (orange) konstant. Der Mittelwert der Kohn-Sham-Energie (dunkelgrün)

jedoch fällt um etwa 25 kcal mol^{-1} ab. Der S–S-Bindungsabstand (rot), die beiden C–S-Bindungsabstände (rosa bzw. lila) und die beiden C–C-Abstände (hell- und dunkelgrün) bleiben bis auf Änderungen in der Schwingungsamplitude konstant. Gegenüber den Abständen des gewinkelten Moleküls im Energieminimum sind sie um etwa 0.1 \AA länger (vgl. Tabelle 3.6). Am Verlauf der Diederwinkel der hier, stellvertretend für alle drei Simulationen, gezeigten Abbildung ist zu erkennen, wie das Disulfid nach 7.5 ps von der gewinkelten Konformation mit einem CSSC-Diederwinkel von $+120^\circ$ zu der gewinkelten Konformation mit einem CSSC-Diederwinkel von $+240^\circ$ übergeht. Eine solche Konformationsänderung ist in keiner der anderen durchgeführten Simulationen beobachtet worden. Die S–S-Bindung wird dabei kurzzeitig länger als 2.5 \AA . Die für diese Konformationsänderung notwendige Energie beträgt 7 kcal mol^{-1} (vgl. Tabelle 3.1) und ist damit deutlich kleiner als die Fluktuation der Kohn-Sham-Energie, so dass diese Konformationsänderung im Verlauf der Kohn-Sham-Energie nicht sichtbar ist.

Abschließend lässt sich sagen, dass der Abstand von 8.0 \AA als Startwert für die nachfolgend beschriebenen Moleküldynamiksimulationen geeignet ist, da ein Bindungsbruch noch nicht so wahrscheinlich ist, dass er bei dieser Auslenkung und der Zeitskala der Simulation auftritt. Auch für eine Reaktion zwischen Disulfid und einem weiteren Molekül des Systems gibt es keine Anzeichen. Das System ist möglicherweise noch nicht vollkommen äquilibriert. Darauf deutet die sinkende Kohn-Sham-Energie hin. Grund dafür könnte die Bildung von Natriumhydroxid sein (Seite 71 ff.).

Tabelle 3.6: Mittelwerte der S–S-, C–S- und C–C-Bindungsabstände (\AA) für die in Abbildung 3.26 gezeigte Simulation bei 220 K mit einer Zuggeschwindigkeit von 0 m s^{-1} .

Bindung	Bereich / \AA
S–S	2.27
C–S	1.98/1.98
C–C	1.61/1.61

3.4.2 Simulierte Reaktionen

Neben den drei Simulationen, bei denen das Disulfid für 9.14 ps bei 8.0 Å festgehalten wurde, wurden 18 Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen und Zuggeschwindigkeiten durchgeführt. Bei elf dieser Simulationen wurde eine Reaktion beobachtet. In acht Fällen handelt es sich um den erwarteten nucleophilen Angriff des Hydroxidaniums an einem Schwefelatom der Disulfidbindung. In einem Fall ist das Nucleophil, das am Schwefelatom angreift, ein Lösemittelmolekül, also Ammoniak. In einem Fall greift ein Lösemittelmolekül an einem Kohlenstoffatom an. Und in einem Fall wirkt ein Hydroxidanium als Base und deprotoniert ein C₂H₅-Fragment, so dass Ethylen gebildet wird. In den verbleibenden sieben Simulationen bricht die S-S- oder eine der C-S-Bindungen.

Hydroxidanium als Nucleophil

Tabelle 3.7: Mittelwerte (Å) der S-S- und C-S-Bindungsabstände für die in Abbildung 3.27 gezeigte Simulation bei 220 K mit einer Zuggeschwindigkeit von 11 m s⁻¹. Bindungslängen gebrochener oder noch nicht ausgebildeter Bindungen sind kursiv angegeben.

Bindung	Bereich / Å		
	8.0–8.2	8.2–8.5	8.5–9.0
S-S	2.32	<i>5.26</i>	<i>6.48</i>
C-S	1.98/1.99	1.83/1.86	1.84/1.85
O-S	<i>3.73</i>	1.75	1.64
C-C	1.61/1.61	1.54/1.54	1.54/1.53

Anhand von Abbildung 3.27 soll exemplarisch für die acht beobachteten Reaktionen die Reaktion eines Hydroxidaniums mit den Schwefelatomen der Disulfidbindung erläutert werden. Bis zu einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 8.2 Å sind im System keine Veränderungen zu beobachten. Die Gesamtenergie steigt, entsprechend der von außen zugeführten Energie, geradlinig an. Die sich aus dem Verlauf der Gesamtenergie ergebende Kraft beträgt 3 nN. Die C-S- und C-C-Bindungsabstände verändern sich nicht. Die Schwingungsamplitude der S-S-Bindung nimmt zu, während die Bindungslänge leicht größer wird. Die beiden CCSS-Diederwinkel sind konstant während der CSSC-Diederwinkel aufgeweitet wird. Sobald das Molekül auf 8.2 Å gestreckt ist, erfolgt die Reaktion: Ein Hydroxidanium bildet eine neue Bindung zu einem Schwefelatom der Disulfidbrücke aus (violette Linie in Abbildung 3.27), die S-S-Bindung geht auf (rote Linie). Die Kraft geht auf 0 nN zurück. Die C-S-Bindungen, zuvor etwa 2 Å, sind nach der Reaktion noch 1.85 Å lang. Der Bindungsbruch der ursprünglichen S-S-Bindung und der Bindungsbildung der neuen S-O-Bindung erfolgen gleichzeitig. 2.7 ps nachdem die neue O-S-Bindung

3.4 Ergebnisse für das Diethyldisulfid in Lösung

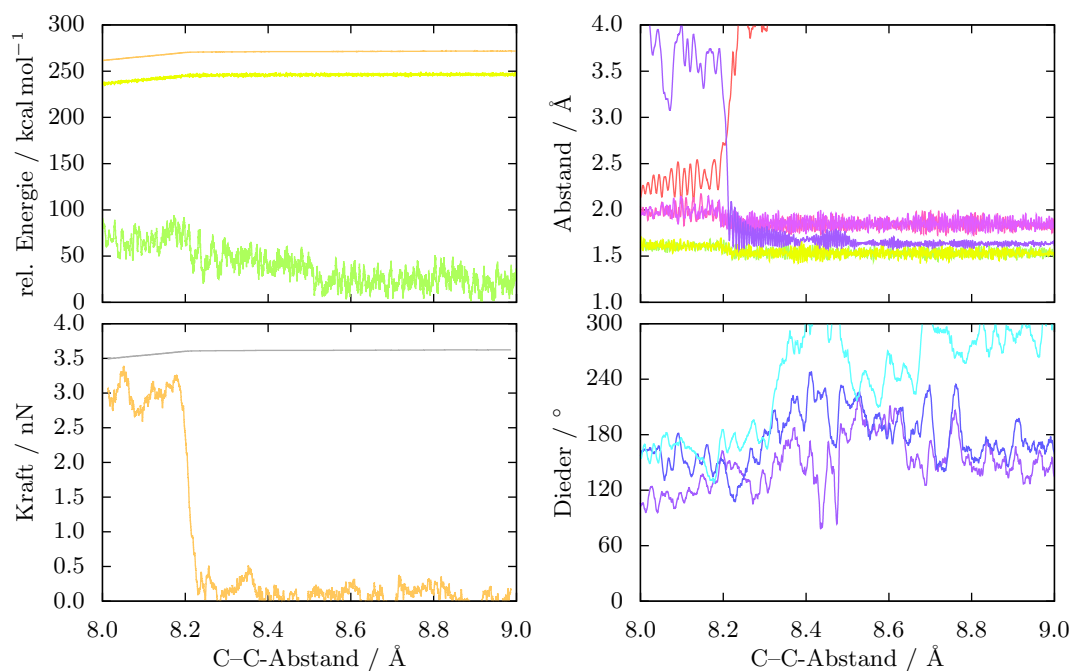


Abbildung 3.27: Gegen den Abstand $d_{\text{C}_\alpha\text{C}_\alpha}$ (Å) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S- und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^\circ$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 11 m s^{-1} , Temperatur 220 K. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

ausgebildet wurde wird die OH-Gruppe deprotoniert. Der Abstand der $d_{\text{C}_\alpha\text{C}_\alpha}$ beträgt zu diesem Zeitpunkt 8.5 \AA . Nach der Deprotonierung ist der O-S-Bindungsabstand um 0.1 \AA kürzer, außerdem schwingt die O-S-Bindung deutlich weniger. Tabelle 3.7 listet die Mittelwerte der Bindungsabstände während der Moleküldynamiksimulation auf.

Die Änderung der O-S-Bindung bestätigt den Zusammenhang zwischen Ladung und Geometrie des Moleküls. Direkt nach der Bildung der neuen O-S-Bindung ist diese 1.75 \AA lang und verkürzt sich nach der Deprotonierung auf 1.64 \AA . Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Werten für die protonierte und deprotonierte Form in Tabelle 3.5 (1.73 \AA zu 1.63 \AA).

Ammoniak als Nucleophil: Angriff am Schwefelatom

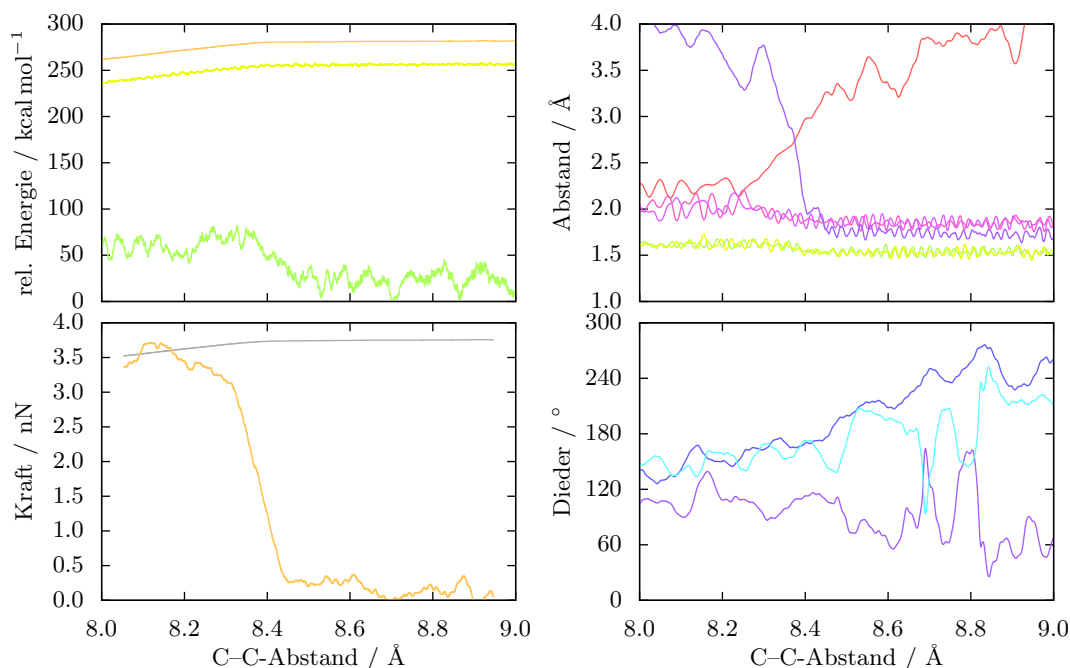


Abbildung 3.28: Gegen den Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S-, C-C- und N-S-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^\circ$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 44 m s^{-1} , Temperatur 200 K. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6, die neue N-S-Bindung ist violett.

Abbildung 3.28 zeigt die Energien, Kraft, Bindungslängen und Diederwinkel einer Reaktion, bei der nicht Hydroxid sondern Ammoniak eine neue Bindung zu einem der beiden Schwefelatome ausbildet.

Bis zu einer Auslenkung von 8.24 \AA findet keine Reaktion im System statt. Die Bindungslängen schwanken um einen konstanten Wert, ebenso der CSSC-Diederwinkel. Die beiden CCSS-Diederwinkel, ursprünglich etwa 140° , steigen auf 150° . Die zum Strecken des Disulfids notwendige Kraft beträgt 3.5 nN .

Ab einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 8.24 \AA sinkt die Kraft, zugleich weitet sich der S-S-Bindungsabstand deutlich auf. Die beiden C-S-Bindungsabstände werden kleiner. Das Ammoniakmolekül bewegt sich auf die Disulfidbindung zu. Bei einem Abstand von

8.47 Å ist die Kraft auf 0.3 nN gesunken und die neue N–S-Bindung wurde ausgebildet. Zu diesem Zeitpunkt ist auch der Protonentransfer vom Ammoniak zu einem Hydroxid-anion abgeschlossen. Der Transfer des Protons findet innerhalb von 0.22 ps statt, noch während die neue N–S-Bindung ausgebildet wird.

Bei dieser Reaktion verlaufen der S–S-Bindungsbruch und die Neubildung der N–S-Bindung nahezu simultan. Die Zeitspanne, die vergeht, um den Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 8.24 Å auf 8.47 Å zu vergrößern, beträgt 0.55 ps.

NH₃-Inversion

In dieser Moleküldynamiksimulation kam es während der beschriebenen Reaktion zu einer Inversion des angreifenden NH₃-Moleküls: Die Wasserstoffatome des Ammoniaks waren anfangs zur Disulfidbindung ausgerichtet, während sich das Ammoniakmolekül der Disulfidbindung näherte. Als das Stickstoffatom des Ammoniaks noch 3.0 Å vom Schwefelatom entfernt war, klappten die Wasserstoffatome um, so dass nun das Stickstoffatom in Richtung des Schwefelatoms zeigte. Die Inversionsbarriere für die klassische Ammoniakinversion beträgt 5.86 kcal mol⁻¹ [34]. Im Rauschen der Kohn-Sham-Energie des Systems ist dies nicht zu beobachten.

In Tabelle 3.8 sind die Mittelwerte der in Abbildung 3.28 gezeigten Bindungsabstände aufgelistet. Das Brechen der S–S-Bindung äußert sich auch an den kürzeren C–S- und C–C-Bindungen.

Tabelle 3.8: Mittelwerte (Å) der S–S-, C–S- und C–C-Bindungsabstände für die in Abbildung 3.28 gezeigte Simulation bei 200 K mit einer Zuggeschwindigkeit von 44 ms⁻¹. Die Bindungslänge der gebrochenen bzw. noch nicht neu gebildeten Bindungen ist kursiv angegeben.

Bindung	Bereich / Å		
	8.0–8.27	8.27–8.45	8.45–9.0
S–S	2.23	<i>2.72</i>	<i>3.70</i>
C–S	2.04/2.02	1.92/1.92	1.85/1.85
N–S	<i>3.80</i>	<i>2.82</i>	1.74
C–C	1.62/1.62	1.59/1.58	1.54/1.53

Die mittlere Bindungslänge von 1.75 Å für die N–S-Bindung des neutralen C₂H₅SNH₂-Moleküls stimmt mit dem in den statischen Rechnungen ermittelten Wert von 1.77 bzw. 1.76 Å (entsprechend des gewählten Basissatzes) überein. Gleiches gilt für die C–S- und C–C-Bindungsabstände.

Ammoniak als Nucleophil: Angriff am Kohlenstoffatom

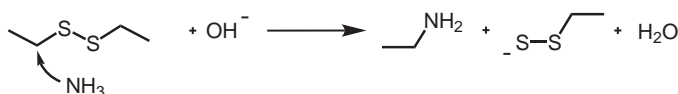
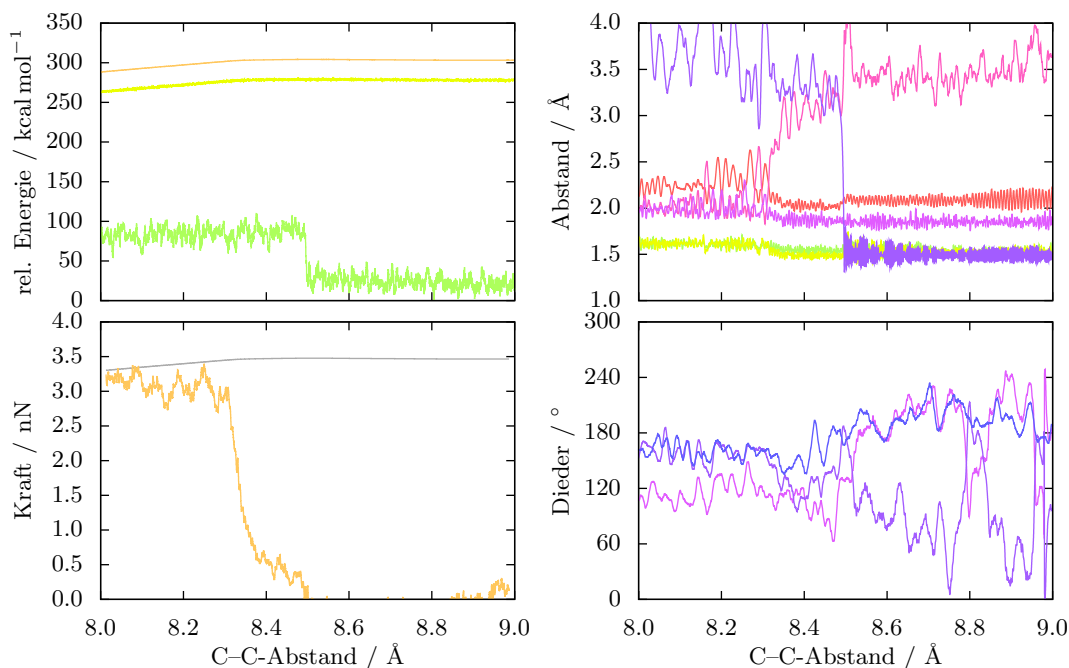


Abbildung 3.29: Gegen den Abstand $d_{C\alpha C\alpha}$ (\AA) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S-, C-C- und N-S-Abstände (\AA , oben rechts) und Diederwinkel ($^\circ$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 11 m s^{-1} , Temperatur 200 K. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6, die neue N-S-Bindung ist violett.

Abbildung 3.29 zeigt den Angriff eines Lösemittelmoleküls (NH_3) an einem dem Schwefelatom benachbarten Kohlenstoffatom. Während das Disulfid ausgehend von 8.0 \AA um 0.3 \AA gestreckt wird, verändern sich die dargestellten Werte wenig. Die Gesamtenergie steigt geradlinig an, die Kraft liegt, von Fluktuationen abgesehen, konstant bei 3 nN . Die C-S-Bindungen und die CCSS-Diederwinkel schwanken um einen konstanten Wert. Der Wert des CSSC-Diederwinkels steigt von ursprünglich 110° auf 130° . Die Amplituden der Schwingung der S-S-Bindung werden größer, der Bindungsabstand selbst jedoch nicht.

Wenn das Molekül auf 8.35 \AA gestreckt wurde, findet ein homolytischer Bindungsbruch statt: Die Kraft fällt auf etwa 0.5 nN ab, eine der beiden C-S-Bindungen weitet

sich auf 3 Å auf, die zweite C–S-Bindung sinkt und die S–S-Bindung verringert sich (vgl. Tabelle 3.9). Wenn die beiden ehemaligen Enden des Disulfids um weitere 0.15 Å auf 8.5 Å auseinander gezogen sind, wird eine N–S-Bindung ausgebildet: ein Lösemittelmolekül greift das Kohlenstoffatom des CH₃CH₂-Fragments an. Die Kraft beträgt nun 0 nN. Während die verbliebene C–S-Bindung praktisch unverändert bleibt, verlängert sich die S–S-Bindung. Simultan zur Ausbildung der neuen N–C-Bindung erfolgt der Protonentransfer vom Stickstoffatom zu einem der vier im System vorliegenden Hydroxidationen.

Aus dem Verlauf der Kraft und den Bindungslängen folgt, dass bei einem Abstand von 8.35 Å der Bruch einer der beiden C–S-Bindungen erfolgt, wobei die beiden Fragmente noch attraktiv miteinander wechselwirken. Bei einem Abstand von 8.5 Å wird die N–C-Bindung ausgebildet. In dem Zeitraum dazwischen liegen zwei Radikale vor. Erst nach dem Ausbilden der neuen N–C-Bindung sind wieder alle Elektronen gepaart und das endständige Schwefelatom besitzt eine negative Ladung. Darauf deutet die Kraft von 0.5 nN, die noch immer aufgebracht werden muss um den Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ zu vergrößern und die auffällige Oszillation des C–S-Bindungsabstandes in diesem Zeitraum zwischen Bindungsbruch der C–S-Bindung und Bildung der neuen N–C-Bindung (rosa Linie in Abbildung 3.29). Während der Mittelwert des C–S-Abstandes größer wird, oszilliert er mit, im Vergleich zu den sonstigen Schwingungen im System, großer Amplitude und großer Phase. Eine solche Oszillation ist in Abbildung 3.30 nochmals zu sehen. Der Wert, um dem sich der C–S-Abstand im Mittel bewegt, liegt bei 3 Å.

Tabelle 3.9: Mittelwerte (Å) der S–S- und C–S-Bindungsabstände für die in Abbildung 3.29 gezeigte Simulation bei 200 K mit einer Zuggeschwindigkeit von 11 m s⁻¹. Kursiv ist der Abstand der gebrochenen bzw. noch nicht ausgebildeten Bindungen angegeben.

Bindung	Bereich / Å		
	8.0–8.35	8.35–8.5	8.5–9.0
S–S	2.25	2.03	2.09
C–S	2.12/1.99	<i>3.14</i> /1.87	<i>3.48</i> /1.85
N–C	<i>3.74</i>	<i>3.21</i>	1.50
C–C	1.61/1.60	1.49/1.54	1.53/1.53

Der Vergleich der Bindungslängen in Tabelle 3.9 mit denen in Tabelle 3.5 zeigt, dass die C–S-Bindung homolytisch bricht und erst durch die Reaktion mit dem Ammoniakmolekül ein anionisches Produkt entsteht: Der Mittelwert der S–S-Bindung beträgt nach dem C–S-Bindungsbruch 2.03 Å. Für das radikalische C₂H₅SS[•] ergibt die statische Rechnung einen Wert von 2.02 Å, während es im anionischen C₂H₅SS⁻ 2.14 Å sind. Dieser Wert wird in der hier betrachteten Simulation nicht erreicht, doch steigt der mittlere S–S-Bindungsabstand nach dem nucleophilen Angriff des Ammoniakmoleküls auf 2.09 Å

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

und erhöht sich damit deutlich. Die C–C-Bindungslänge im C₂H₅-Fragment ist mit 1.49 Å im Mittel gleich dem Wert, der sich aus der statischen Rechnung für das radikalische C₂H₅[·] ergibt. Dieser Bindungsabstand verlängert sich auf 1.53 Å, sobald das Nucleophil eine neue Bindung ausgebildet hat. Aus der statischen Rechnung ergibt sich für die C–C-Bindung im C₂H₅NH₂ der gleiche Wert.

Bildung von Ethylen

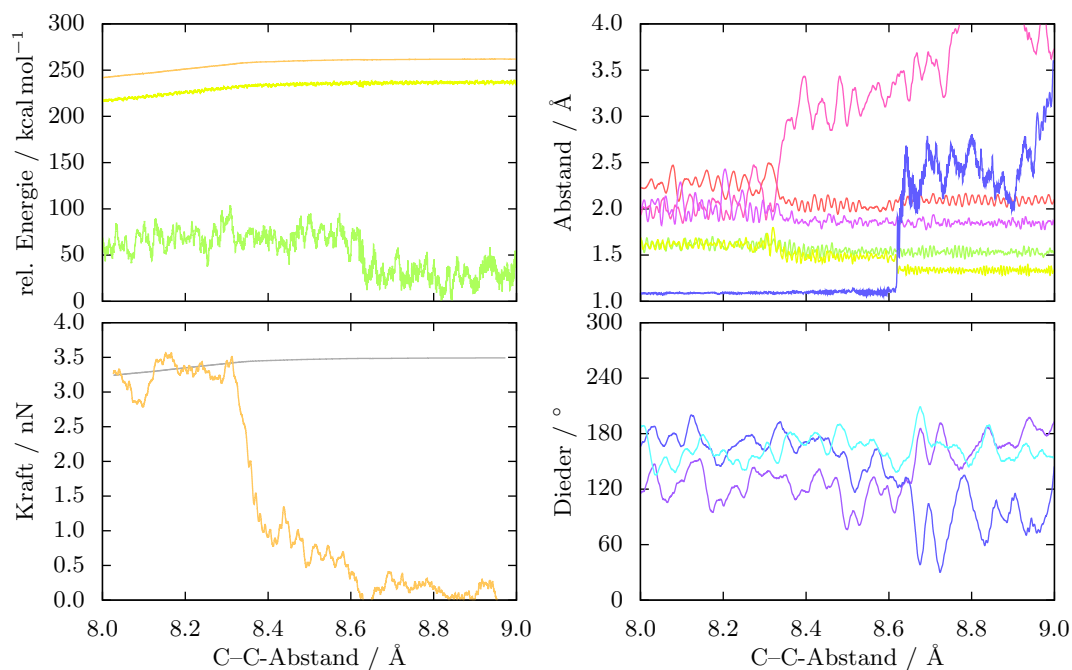


Abbildung 3.30: Gegen den Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S-, und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^\circ$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 22 m s^{-1} , Temperatur 240 K. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6. Zusätzlich zu den S-S-, C-S- und C-C-Bindungsabständen ist der C-H-Bindungsabstand der gebrochenen C-H-Bindung (dunkelblau) gezeigt.

Zu Beginn der Moleküldynamiksimulation, während das Disulfid gestreckt wird, bleiben die in Abbildung 3.30 gezeigten Werte unverändert. Die Gesamtenergie des Systems steigt geradlinig an, die aus ihr resultierende Kraft beträgt 3.3 nN. Die S-S-, C-S- und C-C-Bindungen bleiben in diesem Abschnitt der Simulation konstant. Auch die Diederwinkel verändern sich nicht. Sobald das Disulfid auf 8.35 \AA gestreckt ist weitet sich eine der beiden C-S-Bindungen auf. Die zweite C-S-Bindung, die S-S-Bindung und die C-C-Bindung des nun entstandenen CH_3CH_2 -Fragmentes werden kürzer. In den folgenden 1.3 ps wird der Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ des Disulfids auf 8.62 \AA vergrößert. Dann reagiert eines der Hydroxidationen als Base und deprotoniert das CH_3CH_2 -Fragment. Die S-S-

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

Tabelle 3.10: Mittelwerte (Å) der S–S- und C–S-Bindungsabstände für die in Abbildung 3.30 gezeigte Simulation bei 240 K mit einer Zuggeschwindigkeit von 22 m s^{-1} .

Bindung	Bereich / Å		
	8.0–8.35	8.35–8.63	8.63–9.0
S–S	2.27	2.04	2.09
C–S	2.08/2.02	3.15/1.87	3.99/1.85
C–C	1.62/1.61	1.48/1.55	1.34/1.53

Bindung wird länger, während die kürzere C–C-Bindung noch kürzer wird. In Tabelle 3.10 sind die Mittelwerte der entsprechenden Bindungen aufgeführt.

Abbildung 3.30 und die dazugehörigen Werte in Tabelle 3.10 zeigen deutlich die homolytische Spaltung des Disulfids. Der S–S-Bindungsabstand fällt nach Bruch der C–S-Bindung auf 2.04 Å . Nach der Deprotonierung des C_2H_5 -Fragmentes und dem damit verbundenen Protonentransfer steigt er auf 2.09 Å . Die statischen Rechnungen für das $\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}^\cdot$ -Radikal ergeben einen S–S-Bindungsabstand von 2.02 Å . Im $\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}^-$ -Anion verlängert sich die S–S-Bindung auf 2.14 Å . Im $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ -Radikal ist der C–C-Bindungsabstand mit 1.50 Å etwas kürzer als im C_2H_5^- -Anion mit 1.53 Å . Der mittlere C–C-Abstand des C_2H_5 -Fragmentes der hier beschriebenen Simulation beträgt 1.48 Å , es liegt also ein $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ -Radikal vor. Nach der Deprotonierung sinkt er auf 1.34 Å . Es entstehen somit erst zwei Radikale, bis ein durch die Deprotonierung induzierten Protonentransfer erfolgt. Wenn die Deprotonierung stattfindet und Ethen gebildet wird, wird ein Elektron auf das $\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}^\cdot$ -Radikal übertragen, so dass dieses anionisch wird.

Bindungsbruch ohne Neubildung einer Bindung

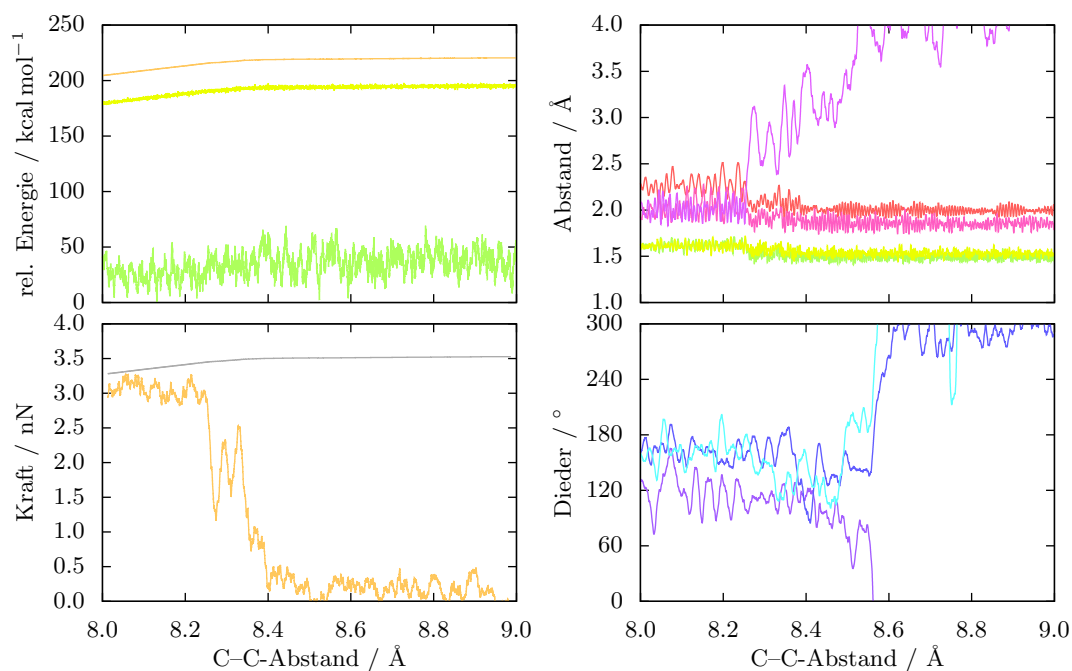


Abbildung 3.31: Gegen den Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ (Å) sind die relativen Energien (kcal mol^{-1} , oben links), die aus der Gesamtenergie resultierende Kraft (nN, unten links, orange), S-S-, C-S-, und C-C-Abstände (Å, oben rechts) und Diederwinkel ($^\circ$, unten rechts) im Disulfid aufgetragen. Zuggeschwindigkeit 11 m s^{-1} , Temperatur 240 K. Die Farben der Abstände und Diederwinkel entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Bei den 18 CP-Moleküldynamiksimulationen mit Zuggeschwindigkeiten größer 0 m s^{-1} fand lediglich in sieben Fällen ein Bruch der S-S- oder einer der beiden C-S-Bindungen statt. Dieser ist homolytisch, es entstehen zwei radikalische Fragmente. In Abbildung 3.31 ist stellvertretend für diese Simulationen der Bindungsbruch einer C-S-Bindung gezeigt.

Wie bei den Simulationen, bei denen eine Reaktion eintritt, steigt die Gesamtenergie zu Beginn an. Aus der Gesamtenergie ergibt sich für die Kraft, die notwendig ist, das Molekül weiter zu strecken, auch hier 3 nN. Sowohl die in Abbildung 3.31 gezeigten Bindungsabstände als auch die Diederwinkel bleiben zu Beginn der Simulation unverändert.

In der hier besprochenen Simulation bricht bei einem Abstand $d_{C_\alpha C_\alpha}$ von 8.25 \AA eine der beiden C-S-Bindungen. Die Kraftverlaufskurve fällt ab. Sie sinkt jedoch nicht auf 0 nN sondern schwankt anfänglich zwischen 1.5 und 2.5 nN , bis das Disulfid auf

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

8.35 Å gestreckt wurde. Erst danach sinkt sie, bis sie knapp über 0 nN liegt. Sobald die C–S-Bindung bricht, werden die restlichen Bindungsabstände kleiner. Die Diederwinkel bleiben von dem Bindungsbruch anfangs unbeeinflusst. Das Disulfid behält seine gewinkelte Konformation also weiterhin bei. Erst wenn die Kraft auf knapp über 0 nN fällt, bewegen sich die beiden Fragmente voneinander weg. Dies äußert sich darin, dass die Diederwinkel beliebige Werte annehmen. Auch der C–S-Abstand der gebrochenen C–S-Bindung, der zuvor noch um einen steigenden Wert schwankte, wird in diesem Moment deutlich weiter. Die restlichen Bindungsabstände verändern sich hingegen unwesentlich.

Tabelle 3.11: Mittelwerte (Å) der S–S- und C–S-Bindungsabstände für die in Abbildung 3.31 gezeigte Simulation bei 240 K mit einer Zuggeschwindigkeit von 11 m s^{-1} .

Bindung	Bereich / Å		
	8.0–8.25	8.25–8.55	8.55–9.0
S–S	2.27	2.04	2.00
C–S	2.03/2.01	1.89/3.14	1.85/4.16
C–C	1.62/1.61	1.50/1.55	1.49/1.53

Für die in Abbildung 3.31 gezeigten Abstände sind in Tabelle 3.11 deren Mittelwerte angegeben. Der Vergleich mit den Werten aus Tabelle 3.5 zeigt den radikalischen Charakter der Produkte dieser Simulation: Der S–S-Abstand des $\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}$ -Fragmentes sinkt nach Aufweiten der C–S-Bindung auf 2.04 Å. Aus den statischen Rechnungen für das radikalische $\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}^\cdot$ ergibt sich für den S–S-Abstand 2.02 Å, während dieser im anionischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{SS}^-$ mit 2.14 Å deutlich größer ist. In der zweiten Hälfte der Simulation, wenn der schon aufgeweitete C–S-Abstand länger als 3.5 Å wird, sinkt der mittlere Wert für den S–S-Abstand auf 2.00 Å, so dass der Vergleich mit der statischen Rechnung für ein radikalische Molekül spricht. Der mittlere C–C-Bindungsabstand des C_2H_5 -Fragmentes sinkt erst auf 1.50 Å und dann in der zweiten Hälfte der Simulation auf 1.49 Å. Aus dem Vergleich mit den statischen Rechnungen (Tabelle 3.5) für das radikalische und das anionische C_2H_5 -Fragment folgt auch für diesen Teil, dass es sich um ein Radikal handelt.

3.4.3 Einfluss verschiedener Faktoren auf das Eintreten der Reaktion

Abstand der Nucleophile zur Disulfidbindung

Von den vier im System vorhandenen Hydroxidationen sind nur zwei an den Reaktionen beteiligt. Zudem wird in allen Reaktionen, an denen ein Schwefelatom beteiligt ist, immer das gleiche Schwefelatom angegriffen. Aus dieser Beobachtung ergibt sich die Frage nach dem Grund hierfür. Um diese Frage aufzuklären, wurden zum einen die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der vier Hydroxidationen und den beiden Schwefelatomen der Disulfidbindung zu Beginn der jeweiligen Simulation betrachtet (Tabelle 3.12). Zum anderen wurden die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Hydroxidationen und den Natriumkationen (Abbildung 3.32) ermittelt.

Tabelle 3.12: Abstände (Å) am Ende der Äquilibration zwischen den beiden Schwefelatomen S1 und S2 und den Sauerstoffatomen der vier potentiellen Nucleophilen O3, O4, O5 und O6 sowie zwischen den beiden Schwefelatomen und den Stickstoffatomen N7 und N8 der beiden Ammoniakmoleküle, die als Nucleophile reagieren. Unterstrichene Werte: nucleophiler Angriff in einer der drei auf die Äquilibration folgenden Moleküldynamiksimulationen. Fette Schrift: Hydroxidation agierte nicht als Nucleophil sondern als Base. Kursiv: Angriff eines Ammoniaks am Kohlenstoffatom.

Äquili- brierung	Abstand / Å											
	1-3	2-3	1-4	2-4	1-5	2-5	1-6	2-6	1-7	2-7	1-8	2-8
1	6.51	4.27	6.22	4.73	6.23	7.15	4.12	4.44	5.37	<u>4.32</u>	6.69	6.12
2	6.83	4.78	6.39	5.39	6.14	6.73	4.96	4.59	5.37	3.92	7.78	<i>6.91</i>
3	6.09	3.93	6.68	5.74	6.58	6.97	4.02	<u>4.00</u>	5.37	3.99	6.34	5.75
4	6.33	<u>4.68</u>	7.11	6.69	6.47	6.83	4.16	<u>3.38</u>	5.31	3.42	6.84	5.99
5	5.85	<u>3.64</u>	6.38	5.20	6.42	7.31	4.21	<u>4.05</u>	5.40	3.96	6.53	5.89
6	7.01	4.95	6.35	5.44	5.97	7.23	5.21	<u>4.91</u>	5.04	3.49	6.62	5.63

Neben den Abständen zwischen den vier Hydroxidationen und den beiden Schwefelatomen sind in Tabelle 3.12 auch die Abstände zwischen den beiden Stickstoffatomen der Ammoniakmoleküle, die an den Reaktionen beteiligt sind und eine neue Bindung zu einem der beiden Schwefelatome bzw. einem Kohlenstoffatom bilden, und den beiden Schwefelatomen aufgeführt. Die neun Reaktionen, bei denen ein Hydroxidation oder ein Ammoniakmolekül zu einem Schwefelatom eine neue Bindung ausbildet, sind durch Unterstreichungen gekennzeichnet. Jede Unterstreichung in Tabelle 3.12 bedeutet, dass in einer Simulation ausgehend von der entsprechenden Äquilibration ein nucleophiler Angriff stattfand. Der Mittelwert dieser Zahlen ist 4.01 Å. In einer Simulation wirkte das Hydroxidation nicht als Nucleophil sondern als Base. Dies wird durch die fette Schrift gekennzeichnet. Für die elfte Reaktion, den nucleophilen Angriff eines Ammoniaks an ein dem Schwefelatom benachbartes Kohlenstoffatom, wurden ebenfalls die N-S-Abstände

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

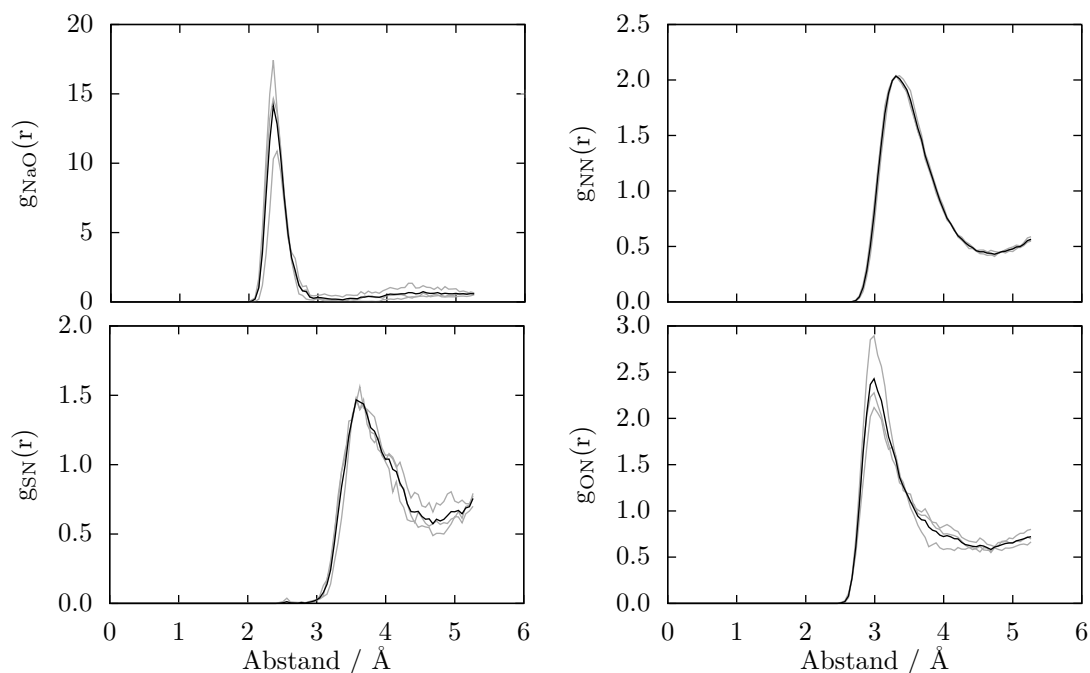


Abbildung 3.32: Radiale Verteilungsfunktionen $g(r)$ verschiedener Elemente für die Moleküldynamiksimulationen bei einer Zuggeschwindigkeit von 0 ms^{-1} . Die drei grauen Linien entsprechen den Simulationen bei den drei Temperaturen 200, 220 und 240 K, die schwarze Linie ist der daraus gebildete Mittelwert.

am Ende der Äquilibration angegeben (kursiv).

Eine genaue Betrachtung der Abstände zwischen den Hydroxidationen und den beiden Schwefelatomen zeigt, dass bei allen acht Reaktionen immer der kleinere der beiden S–O-Abstände am Ende der Äquilibration zur Reaktion führt.

Weiterhin ist festzustellen, dass alle Abstände zwischen den Atomen kleiner als 5 \AA sind. Dies gilt auch für den Abstand zwischen S2 und N7, die eine neue Bindung bilden. Der Abstand von N8 zu den beiden Schwefelatomen ist zu Beginn der Simulationen mit $7,8 \text{ \AA}$ bzw. $6,9 \text{ \AA}$ deutlich größer als 5 \AA , aber der Abstand zwischen N8 und dem später attackierten Kohlenstoffatom beträgt $5,05 \text{ \AA}$.

Eine graphische Darstellung verschiedener Abstände ist in Abbildung 3.32 gezeigt: die radialen Verteilungsfunktionen (RDF, *engl.* radial distribution function) von Natrium und Sauerstoff $g_{\text{NaO}}(r)$, den Stickstoffatomen untereinander $g_{\text{NN}}(r)$, Schwefel und Stickstoff $g_{\text{SN}}(r)$ sowie Sauerstoff und Stickstoff $g_{\text{ON}}(r)$ für die drei Temperaturen 200, 220 und 240 K. Die schwarze Linie ist der Mittelwert der Kurven bei den drei Temperaturen. Der Peak zeigt, in welchem Bereich die Bindungsabstände zwischen benachbarten Atomen liegen. Die Werte für die S–O-Abstände aus Tabelle 3.12 sind nicht gezeigt, da für

einen glatten Kurvenverlauf ausreichend viele Werte notwendig sind. Für zwei Schwefel- und vier Sauerstoffatome ist die Länge der Simulationen, aus denen die RDFs erstellt wurden, jedoch nicht ausreichend, da zu wenig Daten zur Verfügung stehen. Das äquilibrierte System umfassten 94 490 Schritte. Die Darstellung wurde aus den Simulationen bei 0 m s^{-1} Zuggeschwindigkeit erstellt.

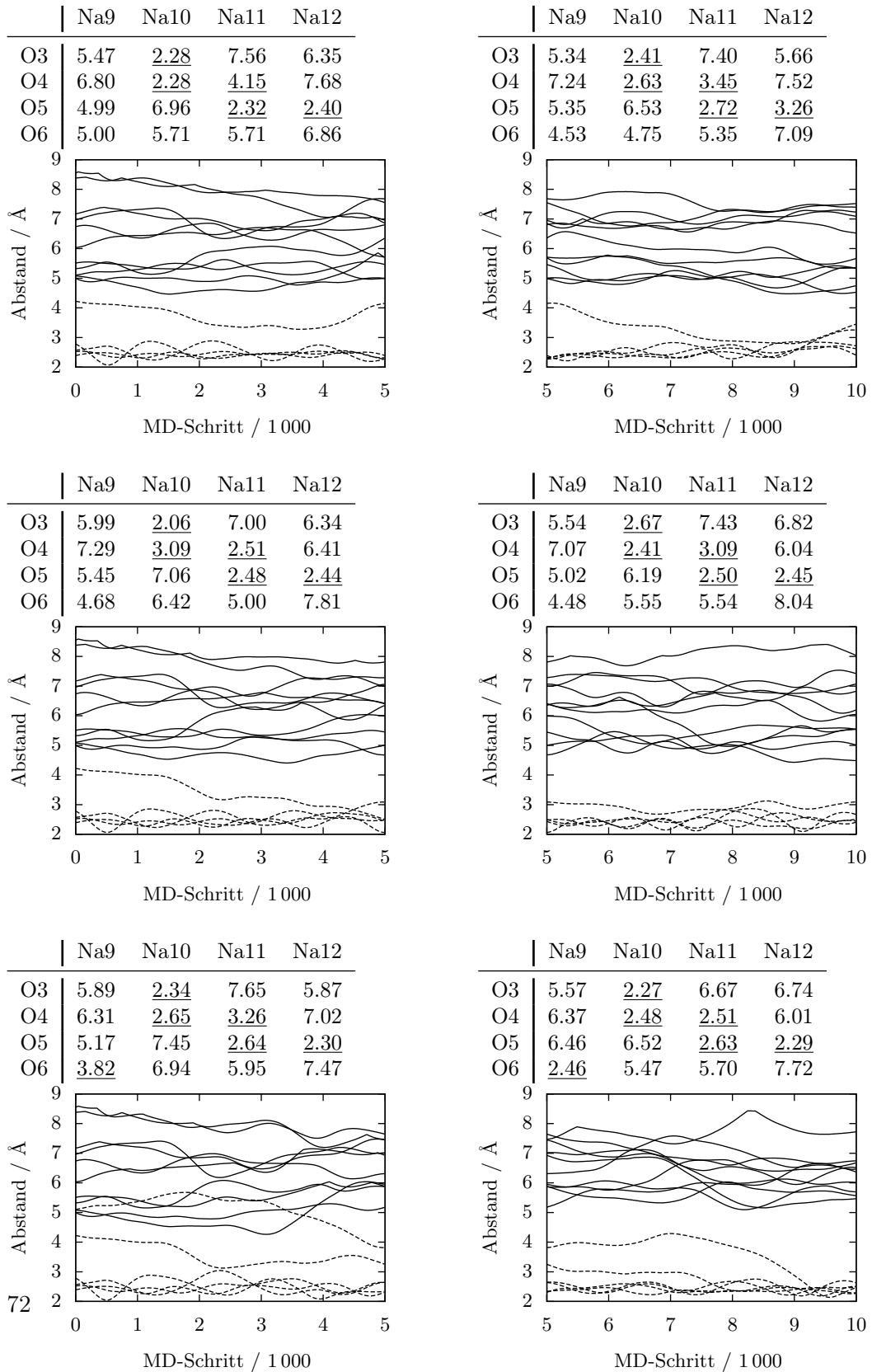
Oben rechts in Abbildung 3.32 ist die radiale Verteilungsfunktion für die Stickstoffatome untereinander $g_{\text{NN}}(r)$ gezeigt. Der häufigste Abstand zwischen einem beliebigen Stickstoffatom und dem nächsten benachbarten Stickstoffatom beträgt 3.3 \AA . Der typische Abstand zwischen einem der vier Hydroxidationen und dem nächsten Stickstoffatom ist kleiner und liegt bei 3.0 \AA (Abbildung 3.32 unten rechts). Größer dagegen ist der Abstand zwischen einem der beiden Schwefelatome der Disulfidbindung und seinen nächsten benachbarten Stickstoffatomen. Er liegt bei 3.6 \AA (Abbildung 3.32 unten links). Fügt man die Beobachtung aus Tabelle 3.12 und Abbildung 3.32 zusammen, folgt: Eine notwendige aber nicht hinreichende Voraussetzung für eine erfolgreiche Reaktion innerhalb des simulierten Zeitraums ist die räumliche Nähe des Nucleophils zur Disulfidbindung. Alle Abstände zwischen den Atomen, die im Laufe der Simulation eine neue Bindung ausbilden sind zu Beginn 4.5 \AA oder kleiner. Damit befindet sich das Nucleophil, ob Hydroxidation oder Ammoniakmolekül, innerhalb der ersten Koordinationssphäre um ein Schwefelatom (Abbildung 3.32 unten links). Moleküle, die sich weiter entfernt befinden, können im Zeitrahmen der hier durchgeführten Simulationen nicht an Reaktionen teilnehmen. Eine kurze Entfernung von 4.5 \AA oder weniger führt allerdings nicht zwangsläufig zu einer Reaktion (vgl. Tabelle 3.12). Das zeigen diejenigen Werte in Tabelle 3.12, die kleiner als 4.5 \AA sind und dennoch nicht zu einer Reaktion führen.

Verfügbarkeit der Nucleophile

Nicht nur die räumliche Nähe des potentiellen Nucleophils sondern auch dessen Mobilität tragen zu seiner Fähigkeit bei, Reaktionen eingehen zu können. Tabelle 3.13 listet alle Na–O-Abstände am Ende der jeweiligen Äquilibrierung auf. Die beigefügten Abbildungen zeigen die Entwicklung dieser Na–O-Abstände während der Äquilibrierung. Alle Abstände, die am Ende der Äquilibrierung kleiner 4.5 \AA sind, sind in der Tabelle unterstrichen und in den Abbildungen gestrichelt dargestellt. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass sich einige der Na–O-Abstände zwischen 2 und 3 \AA bewegen, im Bereich zwischen 3 und 5 \AA kaum Abstände vorliegen, erst wieder ab 5 \AA und länger. Die RDF aus Abbildung 3.32 oben links ($g_{\text{NaO}}(r)$), erstellt aus drei auf die Äquilibrierung folgenden Simulationen, bei denen es im System zu keinen Reaktionen kam, zeigt einen Peak bei 2.4 \AA . Zusammen mit den Daten aus Tabelle 3.13 folgt, dass sich die Natriumkationen und die Hydroxidationen auf 2.4 \AA nähern und diese Distanz, einmal

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

Tabelle 3.13: Na–O-Abstände am Ende der Äquilibrationen bei 200, 220 und 240 K. Der Verlauf der Na–O-Abstände ist in den Abbildungen gezeigt. In der Abbildung gestrichelt, in der Tabelle unterstrichen: Abstände, die am Ende kleiner als 4.5 Å sind.



erreicht, beibehalten. Es bilden sich in der hier vorliegenden Zeitspanne keine Cluster sondern Ketten. In Abbildung 3.33 ist eine solche Na–O-Kette zur Verdeutlichung schematisch dargestellt. Am Ende jeder der drei Äquilibrierungen hat sich eine Kette aus drei Natriumkationen und drei Hydroxidationen formiert.

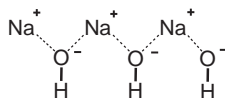


Abbildung 3.33: Kette aus Natriumkationen und Hydroxidationen.

Kein Hydroxidation, das zwei Natriumkationen als unmittelbare Nachbarn (d. h. Abstand kleiner 4 Å) hat, reagiert als Nucleophil. Es ist also notwendig aber nicht hinreichend für eine Reaktion, dass das Nucleophil vollkommen „frei“ oder maximal an ein Kation gebunden ist.

Aus der Betrachtung der Abstände zwischen Schwefelatomen und Hydroxidationen einerseits und Natriumkationen und Hydroxidationen andererseits lässt sich folgern, dass die Nucleophile zu Beginn der Simulation in der ersten Koordinationssphäre sein müssen und gleichzeitig Kontakt zu höchstens einem Gegenion haben dürfen.

In den Simulationen bilden sich Na–O-Ketten, deren Na–O-Abstände bei 2.4 Å liegen. Dies ist konsistent mit experimentellen Beobachtungen. Tabelle 3.15 listet für verschiedene NaOH-Hydrate die Na–O-Abstände auf. Diese sind im Mittel 2.4 Å. Tabelle 3.14 gibt die Löslichkeit von NaOH in NH₃ und zur Veranschaulichung die von NaOH in H₂O, von NaCl in NH₃ und in H₂O an: Natriumhydroxid ist in flüssigem Ammoniak bei –40°C um vier Größenordnungen weniger gut löslich als Kochsalz. Die Löslichkeit beträgt 0.00025 Gew.-% bei –40 °C (\cong 233 K). Die Löslichkeit beider Verbindungen in Wasser bei 25°C liegt dagegen in der gleichen Größenordnung. Diese schlechte Löslichkeit von Natriumhydroxid in Ammoniak und der mittlere Na-O-Abstand in kristallinem NaOH von 2.4 Å deutet darauf hin, dass CPMD das Verhalten von Na⁺ und OH[–] in Ammoniak qualitativ adäquat wiedergibt. Im mit CPMD untersuchten System liegen 17.6 Gew.-% NaOH vor.

Tabelle 3.14: Löslichkeit von NaOH und zum Vergleich von NaCl in Wasser bzw. in flüssigem Ammoniak. Werte aus *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds* [36].

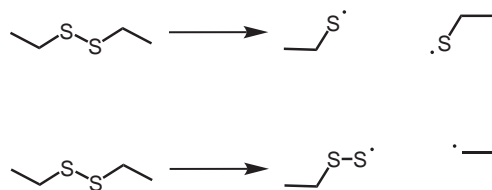
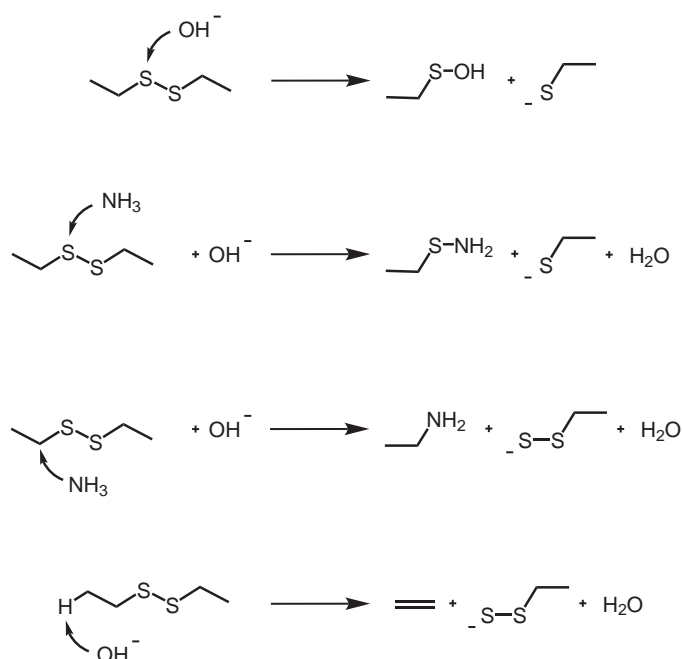
Verbindung in LM	T / °C	Menge / Gew.-%
NaOH in NH ₃	–40	0.00025
NaCl in NH ₃	–40	2.10
NaOH in H ₂ O	25	51.53
NaCl in H ₂ O	25	26.43

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

Tabelle 3.15: Na–O-Abstände (Å) verschiedener Natriumhydroxid-Hydrate.

Verbindung	Na-O-Abstände / Å	Mittelwert / Å	Literatur
α -NaOH · 4 H ₂ O	2.38, 2.35, 2.36, 2.36, 2.36	2.36	[37]
α -NaOH · 4 H ₂ O	2.36, 2.39, 2.38, 2.36, 2.38	2.37	[38]
β -NaOH · 4 H ₂ O	2.392, 2.373, 2.405, 2.438, 2.336, 2.386	2.388	[39]
NaOH · 3.5 H ₂ O	2.403, 2.403, 2.353, 2.503, 2.518, 2.372 2.391, 2.346, 2.418, 2.388, 2.322, 2.673	2.424	[40]
NaOH · 7 H ₂ O	2.405, 2.349, 2.412, 2.365, 2.431, 2.404	2.394	[40]

3.4.4 Skizzierung der beobachteten Reaktionen

**Abbildung 3.34:** Beobachtete C-S- und S-S-Bindungsbrüche.**Abbildung 3.35:** Beobachteten Reaktionen. Neben dem erwarteten nucleophilen Angriff des Hydroxidations (ganz oben) wurden weitere Reaktionen beobachtet.

In den durchgeführten Moleküldynamiksimulationen konnten verschiedene Reaktionen beobachtet werden. Wie erwartet fanden Reaktionen von Hydroxid mit einem Schwefelatom der Disulfidbindung statt. Daneben wurden auch Reaktionen von Lösemittelmolekülen mit der Disulfidbindung beobachtet. In einem Fall war es ein Ammoniakmolekül, das zu einem Schwefelatom des Disulfids eine neue Bindung ausbildete. In einem weiteren Fall fand die Reaktion zwischen dem Stickstoffatom des Ammoniaks und einem an ein Schwefelatom benachbartes Kohlenstoffatom statt. In einer Moleküldynamiksimulation kam es zu einer Deprotonierung eines CH_3CH_2 -Fragmentes, so dass Ethylen gebildet wurde.

Der Vergleich der in den Moleküldynamiksimulationen beobachteten Bindungslängen und deren Änderung mit in statischen Einzelpunktrechnungen ermittelten Werten für die entsprechenden Moleküle ermöglicht Aussagen über die Ladung der in den Simulationen entstehenden Spezies. Demnach erfolgen die S–S- und C–S-Bindungsbrüche homolytisch. Die ionischen Produkte entstehen erst, wenn ein Nucleophil an einem der beiden Fragmente angreift. Wenn keine neue Bindung gebildet wird, dann liegen die beiden Fragmente am Ende der Simulation noch immer als Radikale vor.

3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Experimentelle Untersuchungen von Disulfidbrücken in Polypeptidketten haben gezeigt, dass die häufigste Konformation von Disulfidbindungen in Proteinen die linksgängige helikale Struktur ist ($\theta_{CCSS} = -60^\circ$, $\theta_{CSSC} = -90^\circ$, $\theta_{SSCC} = -60^\circ$).

Ausgehend von der rechtsgängigen helikalen Konformation (aus Symmetriegründen gleichwertig mit der linksgängigen Konformation) erfolgten statische Rechnungen zu den Potentialflächen entlang des Abstandes $d_{C_\alpha C_\alpha}$ der terminalen Kohlenstoffatome sowie CP-Moleküldynamiksimulationen, bei denen das isolierte Disulfid gestreckt wurde. Die Änderung der Diederwinkel und Abstände bei großen Auslenkungen ist für die mit Gaussian 03 gerechneten Kurven stärker ausgeprägt als für die mit CPMD gerechneten Kurven. Möglicherweise sind die Orbitale durch die Beschreibung des Systems mit ebenen Wellen zu stark ausgedehnt. Für die Moleküldynamiksimulation bedeutete dies, dass die Bindungslängen im Molekül bei großen Auslenkungen länger dargestellt werden als es der Realität entspricht. Daraus resultiert für die Berechnung mit CPMD bei hohen Auslenkungen die um weniger als 1 nN größere Kraft für den Bruch der S–S-Bindung. Sowohl bei den statischen Einzelpunktrechnungen als auch bei den bei niedrigen Temperaturen durchgeführten Moleküldynamiksimulationen zeigt sich, dass bei kleinen Auslenkungen ein lokales Maximum überwunden wird. Aus den statischen Rechnungen folgt, dass hierfür eine Kraft von 310 bis 430 pN notwendig ist (je nach Programm und Funktional). Dabei erfolgt eine Konformationsänderung des Disulfids, das von der ursprünglichen helikalen Konformation in eine gewinkelte Konformation übergeht. Die Energiebarriere für diesen Übergang liegt zwischen 1.9 und 2.3 kcal mol⁻¹.

Im Protein sind die beiden Enden der Disulfidbindung über eine Aminosäurekette miteinander verbunden. Die Länge und dreidimensionale Struktur dieser Kette lassen die Annahme plausibel erscheinen, dass sich die Disulfidbindung im Protein nicht so frei bewegen kann wie im isolierten Molekül. Wird die Beweglichkeit im Modellsystem eingeschränkt, indem die Rotation der Methylgruppen verhindert wird, so verliert das

System die Möglichkeit, dem äußeren Zwang nachzugeben, die Struktur zu ändern und so von der helikalen Konformation in eine gewinkelte überzugehen. Die Struktur, die das Disulfid bei von außen angelegter Kraft annimmt, ähnelt derjenigen, wie sie bei Übergangszustandsrechnungen gefunden wurde.

Die Schlussfolgerung ist, dass die Disulfidbindung durch das Ziehen am Polypeptid eine Struktur annimmt, die derjenigen ähnlich ist, wie sie in den Rechnungen zu den Übergangszustandsstrukturen gefunden wird. Während das isolierte Disulfid seine Konformation ändert, um dem äußeren Zwang zu entweichen, ist dies der Disulfidbindung im Protein auch bei höheren Auslenkungen nicht möglich. Die Kraft, die notwendig ist, um das Disulfid soweit zu strecken, dass die dem Übergangszustand ähnliche Struktur erreicht wird, ergibt sich aus den statischen Rechnungen als 3 nN. Aus den CP-Moleküldynamiksimulationen ergibt sich ebenfalls eine Kraft von 3 nN.

Aufgrund der guten Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 0.5 nN ist der vorgestellte Mechanismus eine plausible Erklärung für das im Experiment beobachtete Phänomen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Kraft ansteigt, bis diese Kraft 0.5 nN erreicht und anschließend mit einer geringeren Steigung weiter verläuft.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der angewendeten äußeren Kraft über 500 pN hinaus kann durch die in den Simulationen beobachteten Nebenreaktionen erklärt werden. Zusätzlich zu der Hauptreaktion (das Nucleophile greift am Schwefelatom der Disulfidbindung an), können auch Kohlenstoffatome der Disulfidbindung durch Hydroxidationen oder andere in der Lösung vorhandene Moleküle angegriffen werden. Auch Eliminierungsreaktionen sind möglich. Homolytischer Bindungsbruch, wie in den CP-Moleküldynamiksimulationen beobachtet, ist unwahrscheinlich, da die Reaktionspartner im Experiment ausreichend Zeit haben einander zu treffen.

Garcia-Manyes *et al.* [27] stellen in ihrer Arbeit drei Hypothesen auf, die das Abknicken der Reaktionsgeschwindigkeit erklären sollen. Als wahrscheinlichste Erklärung schlagen die Autoren eine abrupte Konformationsänderung vor: Bei der Kraft von 500 pN soll sich die zuvor gewinkelte Konformation des Disulfids in eine trans-Konformation ändern. Deren Struktur liegt näher an der des Übergangszustandes. Möglich sei auch ein Energieprofil mit zwei Energiebarrieren, von denen die „äußere“ höher als die „innere“ und somit geschwindigkeitsbestimmend ist. Zudem ist die äußere Barriere von der Kraft abhängig. Mit Zunahme der von außen angelegten Kraft wird die äußere Barriere immer weiter abgesenkt, bis sie, ab einer Kraft von 500 pN, kleiner ist als die innere Barriere. Schließlich könnten auch weitere Reaktionen, die neben der nucleophilen Substitution der Disulfidbindung auftreten, z. B. Reaktionen, an denen mehr als zwei Moleküle be-

3 Diethyldisulfid unter mechanischer Belastung

teiligt sind oder Bindungsbruch der C–S-Bindung.

Die plötzliche Konformationsänderung (insbesondere die zu $\theta_{\text{CSSC}} = 180^\circ$) kann ausgeschlossen werden. In keiner der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zu den Potentialkurven wurde ein θ_{CSSC} von 180° beobachtet. Bei den Simulationen bei hohen Temperaturen wird dieser Wert zwar einige Male erreicht, aber nur aufgrund thermischer Bewegung. Deshalb nicht dauerhaft, da er kein energetisch günstiger Zustand ist. Die einzige, abrupte Konformationsänderung, die beobachtet wird, ist der Übergang von der helikalen zur gewinkelten Konformation. Zudem sollte eine plötzliche Konformationsänderung einen Sprung in der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben, denn von zwei verschiedenen Übergangszuständen würden verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten erwartet.

Der zweite Vorschlag, den „Knick“ zu erklären, erscheint ebenfalls wenig plausibel. Zum einen werden in den Simulationen nicht zwei Übergangszustände beobachtet. Wenn sich das Nucleophil auf die Disulfidbindung zubewegt, dann aus der ersten Koordinationsphäre. Zum anderen wird dem System durch die von außen angelegte Kraft Energie zugeführt. Die Energie der Edukte sollte folglich ansteigen. Die Lebensdauer des Übergangszustandes liegt idealerweise bei einer Molekülschwingung. In dieser Zeit kann das Rasterkraftmikroskop nicht auf stattfindende Reaktionen reagieren (feedback response $\sim 3\text{--}5$ ms). Vielmehr scheint es plausibel, dass die Verhinderung der Konformationsänderung von helikal zu gewinkelt für den im Experiment beobachteten Kurvenverlauf verantwortlich ist: Mit zunehmender Kraft wird die Disulfidbindung immer weiter gestreckt. Dadurch nähert sich die Geometrie des Disulfids immer mehr derjenigen des Übergangszustandes an. Bei einer Kraft von 500 pN ist diese Geometrie erreicht. Trotz höherer Kräfte kann sich die Geometrie nicht mehr nennenswert ändern, da die Aminosäurekette dies verhindert. Die zusätzliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch zunehmende Nebenreaktionen und zunehmende Destabilisierung der S–S-Bindung erreicht.

4 Redoxchemie von Wasser und Nitrat

4.1 Elektrolyse von Wasser

Die schon lange bekannte Wasserelektrolyse ist ein Paradebeispiel für die elektrolytische Zersetzung. Wasser wird hierbei durch elektrischen Strom zersetzt, der zwischen zwei Elektroden fließt. An der Anode findet die Oxidation statt. Elektronen werden dem System entzogen. Dabei wird molekularer Sauerstoff O_2 gebildet. Die Elektronen werden von der Anode zur Kathode transportiert und dort dem System wieder zugeführt. An der Kathode findet die Reduktion statt und molekularer Wasserstoff H_2 wird gebildet.

Einsicht in die Grundkonzepte elektrochemischer Reaktionen wird durch Kenntnis des Reaktionsmechanismus auf molekularer Ebene erlangt. Mit modernen quantenchemischen Methoden ist es heute möglich, die Bewegung von Elektronen und Kernen während chemischer Reaktionen zu verfolgen.

Mit dem CPMD-Programmpaket wurden bereits die Eigenschaften von flüssigem Wasser untersucht [41–46]. Das BLYP-Funktional erwies sich hierbei als geeignet, die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Wasser zu beschreiben [46, 47].

In der vorliegenden Arbeit, über die in [48] berichtet wurde, sollen elementare Reaktionsschritte der Elektrolyse von Wasser gefunden und dokumentiert werden. Um die Vorgänge bei der Wasserelektrolyse vollumfänglich zu beschreiben, wäre es notwendig, ein sehr großes System einschließlich der Elektroden, der Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen und des Elektrolyten zu beschreiben. Um einen Kurzschluss zwischen den Elektroden zu vermeiden, müsste die Elektrolytschicht ausreichend dick sein. Die Oberfläche der Elektroden müsste groß genug sein, um Fehlorderungen und Verunreinigungen zu berücksichtigen. Ein derart großes und komplexes System konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht zufriedenstellend beschrieben werden. Arbeiten, bei denen Elektroden berücksichtigt wurden, beschränken sich auf die Chemie an Einkristalloberflächen von Metallen wie Gold oder Platin [49–51].

Experimentell wurde gezeigt, dass Elektronen über Entfernungen von bis zu 20 Å von der Elektrode tunneln [52]. In diesen Experimenten wurden Elektroden aus Gold mit isolierenden Monoschichten aus ω -Hydroxythiolen bedeckt, die die Redoxspezies

von der Oberfläche abhielten. Ein direkter Kontakt zwischen Elektrode und dem zu reduzierenden Molekül ist für den Elektronentransfer nicht notwendig. Deshalb liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Chemie in der wässrigen Lösung, abseits der Elektrodenoberfläche. Um das System einfach zu halten und um sich auf die wesentlichen Reaktionen zu konzentrieren, werden weder der Elektrolyt noch die Elektroden und deren katalytische Rolle berücksichtigt. Außerdem werden die Vorgänge im Anoden- und Kathodenraum getrennt behandelt. Einen ähnlichen Ansatz findet man bei Tavernelli *et al.* und Blumberger *et al.* [53, 54]. In diesen Arbeiten wurde die freie Energie von Redoxreaktionen in Lösungen ermittelt. Während dabei der Elektronentransfer an sich untersucht wurde, werden hier die Reaktionen in Folge des bereits vollendeten Elektronentransfers betrachtet.

Das in diesem Teil der Arbeit zugrunde liegende Modell ist in Abbildung 4.1 graphisch dargestellt. Im neutralen Wasser liegen wegen der Autodissoziation des Wassers, die in

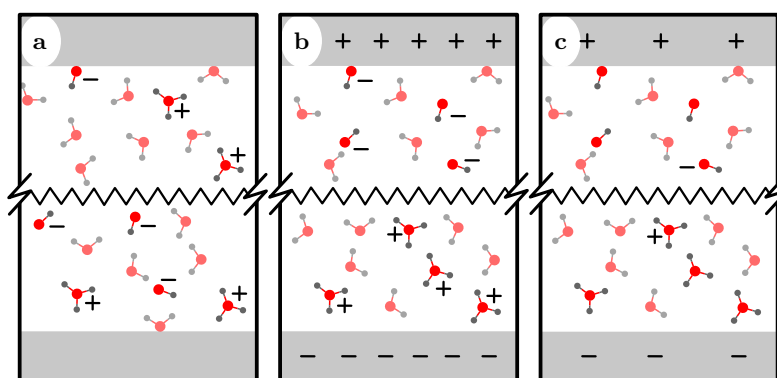
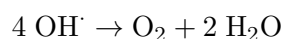


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des zugrunde liegenden Modells der im Anodenraum vorliegenden $\text{OH}\cdot$ -Radikale und im Kathodenraum vorliegenden $\text{H}_3\text{O}\cdot$ -Radikale in reinem Wasser. Die grauen Balken stellen die Elektroden dar (Anode oben, Kathode unten), die roten und die grauen Kugeln Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Die schwarzen gezackten Linien deuten an, dass der Bereich zwischen Anoden- und Kathodenraum nicht gezeigt ist.

verschiedenen CPMD-Studien [43, 55] beschrieben wurde, Oxoniumkationen und Hydroxidradikale vor (Abbildung 4.1 a). Das Anlegen eines Feldes an die Elektroden bewirkt, dass Anionen zur positiv geladenen Anode wandern, so dass sich deren Konzentration im Anodenraum erhöht (Abbildung 4.1 b). In räumlicher Nähe zu den Elektroden werden die Hydroxidradikale entladen, so dass sie als Hydroxylradikale vorliegen (Abbildung 4.1 c). Gleiches gilt für die Oxoniumkationen, die zur Kathode wandern und dort entladen werden. $\text{H}_3\text{O}\cdot$ lässt sich in der Gasphase experimentell durch Ionenstrahlspektroskopie [56], in kondensierter Phase durch γ -Radiolyse von Wasser [57] bilden. Seine Lebensdauer wird für die Gasphase mit 10^{-6} s angegeben. Theoretische Arbeiten zum

Oxoniumradikal zeigen, dass metastabiles H_3O^\cdot wegen der geringen Energiebarriere gegenüber dem Zerfall in H_2O und H^\cdot in der Gashase unwahrscheinlich ist [58]. In Lösung entsteht durch Ladungstrennung H_3O^+ und solvatisiertem Elektron e_{aq} [59–61].

Um den Effekt der Elektroden, die hier nicht berücksichtigt wurden, zu simulieren, wurde das System so gestaltet, dass die reaktiven, neutralen Verbindungen schon von Beginn an vorliegen. In dieser Arbeit wurden Reaktionen simuliert, die aus acht OH^\cdot und vier H_3O^\cdot -Spezies resultieren. Das ist die doppelte Anzahl an Molekülen, die nach den Gleichungen



zur Bildung von molekularem Sauerstoff bzw. Wasserstoff notwendig sind. Es wurden 15 Simulationsläufe bei drei verschiedenen Temperaturen (je 5 Simulationen bei 300, 325 und 350 K) sowohl für den anodischen als auch für den kathodischen Elektrodenraum durchgeführt. Die Zahl der Wassermoleküle im System betrug für die Simulationen zur Sauerstoffbildung 69, für die Simulationen zur Wasserstoffbildung 73. Um die Änderung der elektronischen Struktur beobachten zu können, wurden exemplarisch bei einigen der Simulationen während der Moleküldynamik die Zentren der Wannierorbitale der überzähligen Elektronen (kathodische Reaktion) und die Spindichte (anodische Reaktion) durch das verwendete Programm berechnet. Im Folgenden werden die Zentren der Ladungsdichte der lokalisierten Orbitale, die sogenannten Wannierzentren, als Elektronen bezeichnet.

4.1.1 Sauerstoffbildung

In den 15 Moleküldynamiksimulationen des Anodenraums kam es, ausgehend von acht OH^\cdot -Radikalen in reinem Wasser, zur Bildung von Wasserstoffperoxid, Oxoniumkationen, Hydroxylanionen, Wasser und, wie angestrebt, molekularem Sauerstoff. Exemplarisch für die verschiedenen beobachteten Reaktionen, bei denen molekularer Sauerstoff gebildet wird, folgt die Schilderung eines dieser Simulationsläufe bei 350 K. In diesem entstehen zwei Triplet-Sauerstoffmoleküle und vier Moleküle Wasser aus acht Hydroxylradikalen.

Auf die Bildung der beiden Sauerstoffatome dieser Simulation wird nacheinander eingegangen. Im Anschluss daran folgen Beobachtungen, die auch die weiteren Moleküldynamiksimulationen umfassen. Für jedes der beiden Sauerstoffatome sind die relevanten Reaktionsschritte in einer Abbildung gezeigt (Abbildungen 4.2 für das erste Sauerstoff-

molekül und Abbildung 4.4 für das zweite Sauerstoffmolekül). In einer zweiten Abbildung sind Momentaufnahmen aus der Simulation dargestellt (Abbildungen 4.3 **a**, **b**, **c** und **d** für das erste Sauerstoffmolekül und Abbildung 4.5 **a**, **b**, **c** und **d** für das zweite Sauerstoffmolekül). Sie zeigt, neben den beteiligten Molekülen, die aus ungepaarten Elektronen resultierende Spindichte des Systems. Die Spindichte für Elektronen mit Spin $+1/2$

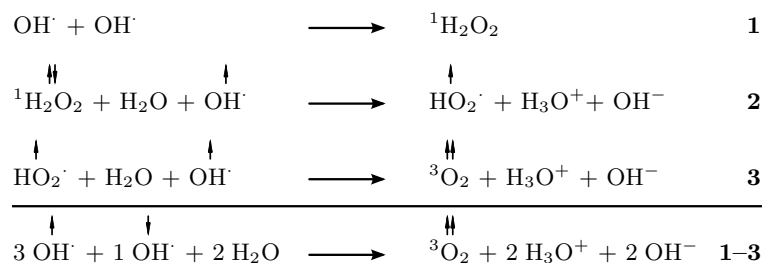


Abbildung 4.2: Beispiel einer Reaktionssequenz, die in einer der simulierten anodischen Reaktionen beobachtet wurde und zur Bildung von einem ${}^3\text{O}_2$ führt.

und mit Spin $-1/2$ ist in blauer und grüner Farbe dargestellt. Die Spindichte der vier OH^\cdot -Radikale hat eine hantelförmige Gestalt. Das Singulett-Wasserstoffperoxid besitzt keine Spindichte, während die Spindichte im Triplett-Sauerstoffatom ringförmig an beiden Sauerstoffatomen vorliegt. Im Triplett-Wasserstoffperoxid oszilliert die Spindichte an beiden Sauerstoffatomen des Moleküls während der Simulation zwischen Hantel- und Ringform (in blau, oben rechts in Abbildung 4.3 **a**, **b** und **c**).

Während der ersten 0.4 ps der Moleküldynamiksimulation dimerisieren zwei Hydroxylradikale und Singulett-Wasserstoffperoxid wird gebildet. Etwa 0.8 ps später wird ein Proton vom Singulett-Wasserstoffperoxid zu einem benachbarten Wassermolekül übertragen und gleichzeitig ein Elektron zu einem der vier OH^\cdot -Radikale, das sich etwa 8 Å entfernt befindet. Das ungepaarte Elektron des HO_2^\cdot zeigt sich an den hantelförmigen blauen Orbitalen, die sich an beiden Sauerstoffatomen befinden (Abbildung 4.3 **b**). Die Änderung der Spindichte als Ergebnis des Elektronentransfers vom Singulett-Wasserstoffperoxid zum OH^\cdot -Radikal lässt sich durch den Vergleich der Abbildungen 4.3 **b** und **c** erkennen. In Abbildung 4.3 **a** ist das Orbital deutlich sichtbar, in Abbildung 4.3 **c** besitzt das ehemalige OH^\cdot -Radikal keine Spindichte mehr (unten links in der Abbildungen). Im dritten Schritt wird das zweite Proton des HO_2^\cdot -Moleküls zu einem benachbarten Wassermolekül transferiert, während ein Elektron zu einem weiteren OH^\cdot -Radikal übertragen wird. Die hantelförmige blaue Spindichte an beiden Sauerstoffatomen ändert seine Form zu zwei Ringen, wie der Vergleich zwischen den Abbildungen 4.3 **c** und **d** zeigt. Die resultierende Spezies sind ein Oxoniumkation, ein Hydroxidion und das Triplett-Sauerstoffmolekül.

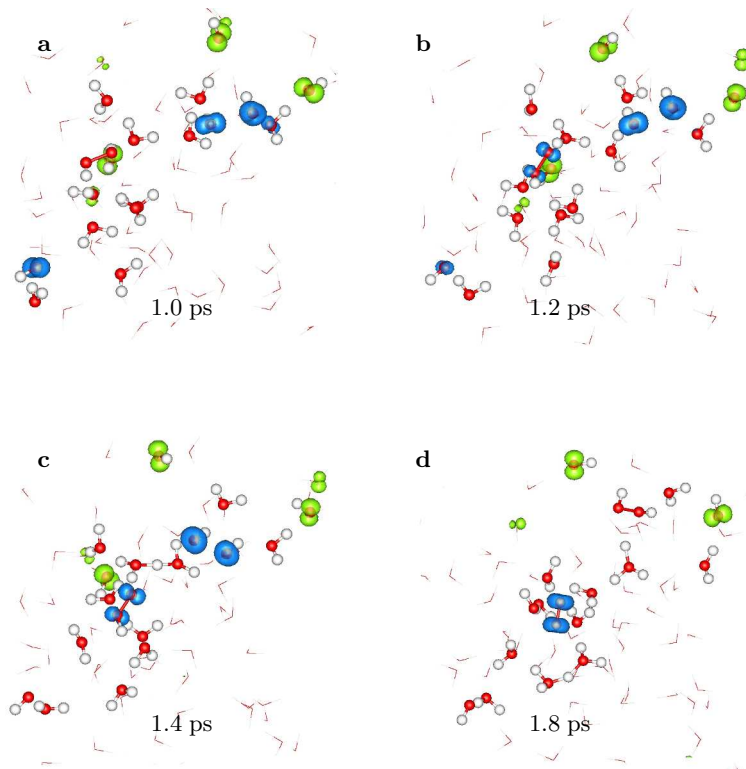


Abbildung 4.3: Momentaufnahmen aus einer der Moleküldynamiksimulationen für den Anodenraum. Gezeigt sind die direkt an der Bildung der beiden $^3\text{O}_2$ beteiligte Moleküle (O-Atome als rote, H-Atome als weiße Kugeln) sowie die Spindichte des Systems (grüne und blaue Orbitale) zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation. Nicht direkt beteiligte Wassermoleküle sind stäbchenförmig dargestellt.

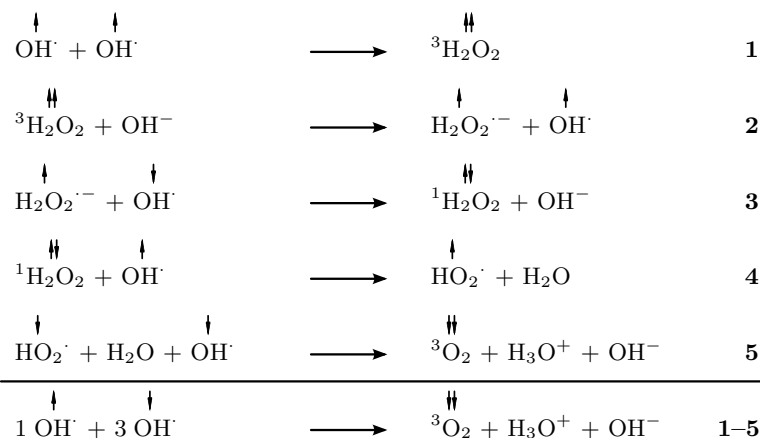


Abbildung 4.4: Beispiel einer Reaktionssequenz, die in einer der simulierten anodischen Reaktionen beobachtet wurde und zur Bildung des zweiten ${}^3\text{O}_2$ im System führt.

Die Bildung des zweiten Sauerstoffmoleküls beginnt 0.8 ps nach dem Start mit der Entstehung eines Wasserstoffperoxidmoleküls im Triplettzustand. Dieses Triplett-Wasserstoffperoxid erhält von einem Hydroxidation ein Elektron. Die Spindichte am $\text{H}_2\text{O}_2^{\cdot-}$ nimmt ab, wie der Vergleich oben rechts in Abbildung 4.5 **a** mit Abbildungen 4.3 **a**, **b** und **c** zeigt, während das OH unten links in Abbildung 4.5 **a** Spindichte entwickelt. Im nächsten Schritt wird aus dem $\text{H}_2\text{O}_2^{\cdot-}$ Singulett-Wasserstoffperoxid, indem ein Elektron an ein weiteres OH^\cdot -Radikal abgegeben wird. 2.0 ps nach Beginn der Moleküldynamiksimulation wird ein Wasserstoffatom vom Singulett-Wasserstoffperoxid an ein benachbartes OH^\cdot -Radikal übertragen. Im letzten Reaktionsschritt wird ein Proton an ein benachbartes Wassermolekül übertragen, ein Elektron an das letzte verbliebene OH^\cdot -Radikal. Am Ende werden die entstandenen Ionen durch aufeinanderfolgende Protonentransfers neutralisiert, so dass die Lösung aus zwei Triplett-Sauerstoffmolekülen, in Wasser gelöst, besteht.

Die Bildung der beiden Sauerstoffmoleküle kann auch am Verlauf der O–O-Abstände verfolgt werden. Abbildung 4.6 zeigt die O–O- und H–O-Abstände der Atome, die an der Bildung der beiden Sauerstoffmoleküle, in den Abbildungen 4.2 bis 4.5 gezeigt, beteiligt sind. Am Verlauf der schwarzen Linie ist deutlich zu erkennen, dass nach etwa 0.4 ps ein Singulett-Wasserstoffperoxid gebildet wurde. Der O–O-Abstand $d_{\text{O-O}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ beträgt im Mittel 1.53 Å. 1.2 ps nach Beginn der Moleküldynamiksimulation wird das erste der beiden Wasserstoffatome abgegeben. Die schwarz-gepunktete Linie zeigt das Aufbrechen der H–O-Bindung an.

Das resultierende HO_2^\cdot hat einen etwas kürzeren O–O-Bindungsabstand $d_{\text{O-O}}(\text{HO}_2^\cdot)$ von 1.37 Å und dieser oszilliert weniger stark als im Wasserstoffperoxid. Nach wei-

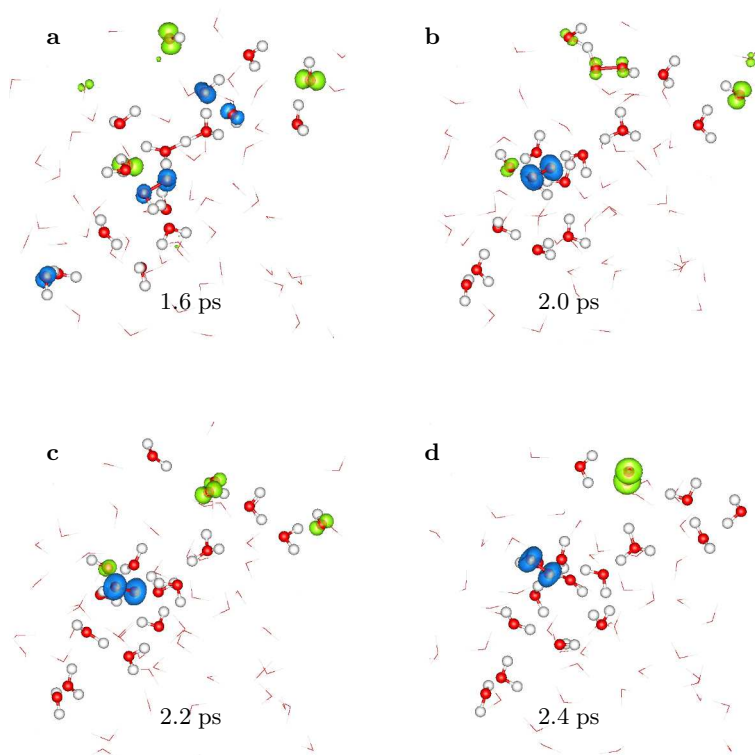


Abbildung 4.5: Momentaufnahmen aus einer der Moleküldynamiksimulationen für den Anodenraum. Gezeigt sind die direkt an der Bildung der beiden ${}^3\text{O}_2$ beteiligte Moleküle (O-Atome als rote, H-Atome als weiße Kugeln) sowie die Spindichte des Systems (grüne und blaue Orbitale) zu verschiedenen Zeitpunkten der Simulation. Nicht direkt beteiligte Wassermoleküle sind stäbchenförmig dargestellt.

teren 0.6 ps wird das zweite Wasserstoffatom abgegeben, der O–O-Bindungsabstand $d_{\text{O–O}}({}^3\text{O}_2)$ verkürzt sich nochmals auf 1.24 Å, während sich der H–O-Abstand sehr schnell vergrößert. Für das zweite Sauerstoffmolekül, das gebildet wird, werden die gleichen Beobachtungen gemacht. Zusätzlich ist die Bildung des Triplett-Wasserstoffperoxids zu erkennen: Nach etwa 0.8 ps nimmt der O–O-Abstand $d_{\text{O–O}}({}^3\text{H}_2\text{O}_2)$ einen Wert von etwa 2.19 Å an, um den die Bindung ungleichmäßig schwankt. Etwa 1.7 ps nach Beginn der Moleküldynamiksimulation erfolgen die Reaktionen **2** und **3** (Abbildung 4.4), und das Triplett-Wasserstoffperoxid reagiert zu Singulett-Wasserstoffperoxid. Die Änderung der O–O-Bindungslänge nach den beiden Protonentransfers ist auch hier deutlich zu sehen.

Eine Übersicht über die in allen Moleküldynamiksimulationen beobachteten Reaktionen ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Allgemein startet die Reaktionssequenz mit der

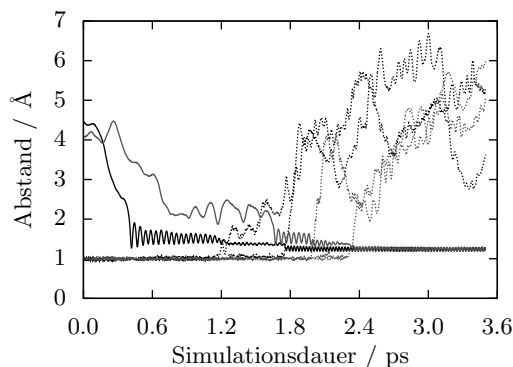


Abbildung 4.6: Zu den in den Abbildungen 4.2 bis 4.5 gezeigten Moleküldynamiksimulationen sind die beiden O–O-Abstände der Sauerstoffatome, die die beiden O₂-Moleküle ausbilden, in schwarz und dunkelgrau gegen die Simulationsdauer in ps aufgetragen. Die H–O-Abstände, die im Verlauf der Moleküldynamiksimulation gebrochen werden, sind gepunktet gezeigt. Schwarz sind die beiden H–O-Abstände, die zu der O–O-Bindung gehören, die in schwarz dargestellt ist, für die dunkelgrauen Linien gilt das entsprechende.

Rekombination zweier Hydroxylradikale, was zur Bildung von entweder Singulett- oder Triplett-Wasserstoffperoxid führt (Reaktionen **1 a** und **1 b** in Abbildung 4.7). Singulett- und Triplett-Wasserstoffperoxid werden etwa im gleichen Verhältnis gebildet. In den durchgeführten Simulationen wird die Bildung von 13 Singulett und 10 Triplett Wasserstoffperoxidmolekülen. Die zu Beginn geformten Triplett-Wasserstoffperoxide werden dann in Singulett-Wasserstoffperoxid umgewandelt. Zwei verschiedene Mechanismen werden für diese Spin-Flip-Reaktion beobachtet. Der vorherrschende Mechanismus besteht in einem Elektronenaustausch zwischen einem Triplett-Wasserstoffperoxid und einer anderen Spezies. In der reaktiven Lösung gibt es drei Spezies mit ungepaarten Spins, nämlich HO₂[·], OH[·] und ³H₂O₂. Die beiden letzteren gehen Spin-Flip-Reaktionen mit Triplett-Wasserstoffperoxid ein (Reaktionen **2 a** und **2 b** in Abbildung 4.7). Direkter Kontakt zwischen den Reaktionspartnern ist dabei nicht notwendig. Der Austausch kann vielmehr durch verbrückende Spezies wie H₂O, Singulett-Wasserstoffperoxid oder OH[·] vermittelt werden. Der zweite Mechanismus wird in der Gegenwart von Hydroxidationen beobachtet, die die Spin-Flip-Reaktion durch die intermediäre Bildung von H₂O₂^{·-} katalysieren können (Reaktion **3** in Abbildung 4.7).

Als wichtige Zwischenprodukte entstehen aus Wasserstoffperoxid HO₂[·]-Radikale (Reaktionen **4 a** und **4 b** in Abbildung 4.7). Auch durch die Deprotonierung von H₂O₂^{·+} kann HO₂[·] gebildet werden (Reaktion **5** in Abbildung 4.7).

In allen Simulationen, die zur Bildung von molekularem Sauerstoff führen, wurde dieses HO₂[·] als Precursor beobachtet und scheint deshalb essentiell für die Bildung von mo-

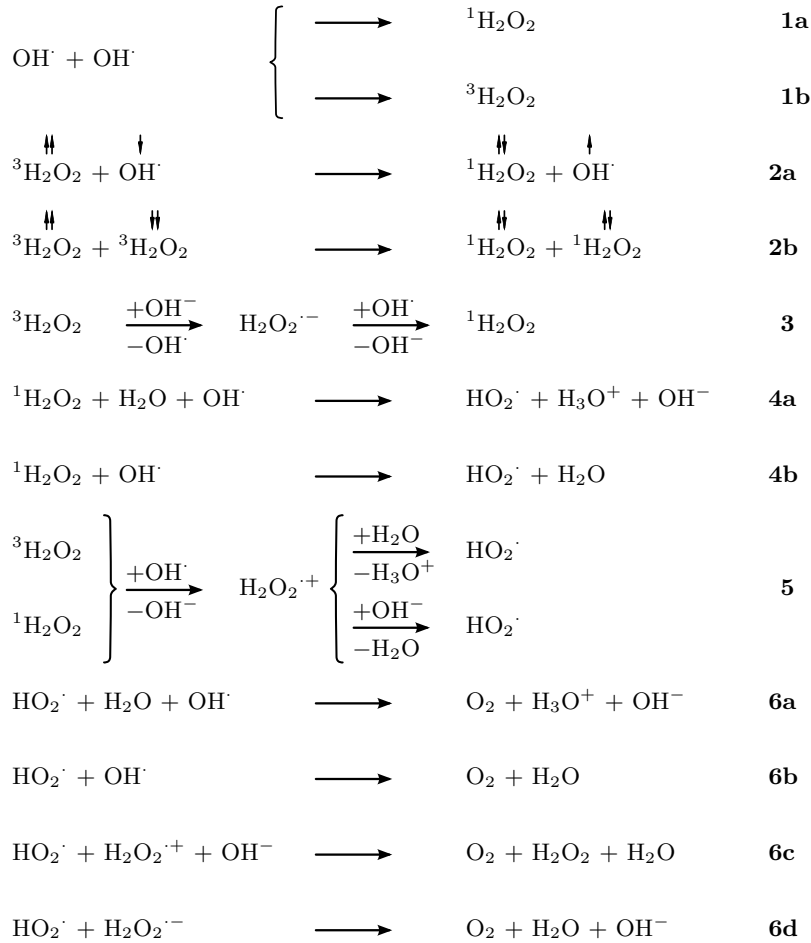


Abbildung 4.7: Alle Elementarreaktionen, die in den Car-Parrinello-Simulationen der anodischen Reaktionen beobachtet wurden. Die senkrechten Pfeile über den Molekülen bezeichnen die α - bzw. β -Elektronen. Reaktionen **1–3** führen zur Bildung von Wasserstoffperoxid aus zwei Hydroxyradikalen. In den Reaktionen **4** und **5** wird das HO_2^\cdot gebildet, das in Reaktion **6** zu molekularem Sauerstoff weiterreagiert.

lekularem Sauerstoff zu sein. Der gleichzeitige Transfer eines Protons und eines Elektrons zu einem Radikal führt zum endgültigen Produkt O_2 (Reaktionen **6 a** bis **6 d** in Abbildung 4.7). Innerhalb von 0.7 ps nach ihrer Bildung sind zwölf von 16 HO_2^\cdot Radikalen zu O_2 abgereagert, die vier verbliebenen reagieren innerhalb von 2.3 ps. Acht der Sauerstoffmoleküle sind im Triplettzustand gebildet worden, während acht Sauerstoffmoleküle als Singulett gebildet wurden. Eine Umwandlung von ${}^1\text{O}_2$ zu ${}^3\text{O}_2$ wurde in den durchgeführten Moleküldynamiksimulationen nicht beobachtet. Die Lebensdauer beobachteter Spezies ist in Tabelle 4.1 aufgelistet. Tabelle 4.2 listet alle am Ende der jeweiligen Moleküldynamiksimulation vorliegenden Moleküle auf. Die Simulationen sind entsprechend

Tabelle 4.1: Lebensdauer (ps) einiger in den Moleküldynamiksimulationen beobachteter Verbindungen. Wasserstoffperoxid in seinem Singulettzustand liegt in einigen Simulationsläufen bis zum Ende vor.

Verbindung	(durchschnittliche) Lebensdauer	/ ps
$^3\text{H}_2\text{O}_2$	0.8	
$^1\text{H}_2\text{O}_2$	> 1.8	
H_2O_2^+	0.1	
HO_2^\cdot	0.7	
$\text{H}_2\text{O}_2^{\cdot-}$	0.3	
H_3O_2^+	0.1	

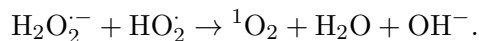
der verwendeten Temperatur und innerhalb derer nach Anzahl der Simulationsschritte geordnet. Dabei ist zu beachten, dass sich die Systeme in den meisten Fällen noch nicht im Gleichgewicht befanden, da noch reaktive Verbindungen vorliegen. Die Simulationen wurden so lange fortgeführt, bis keine HO_2^\cdot -Radikale mehr vorhanden waren. In

Tabelle 4.2: Übersicht über Art und Anzahl der Moleküle am Ende der jeweiligen Moleküldynamiksimulation. Geordnet nach der Temperatur (K) und der Länge der Simulation (Schritte, ps).

Temperatur	Länge der Simulation		Moleküle am Ende der MD
	# Schritte	Dauer / ps	
300	36 170	3.50	69 H_2O , 1 OH^- , 1 H_3O^+ , 2 OH^\cdot , 1 H_2O_2 , 1 $^1\text{O}_2$
	36 170	3.50	69 H_2O , 4 OH^\cdot , 2 H_2O_2
	56 170	5.43	73 H_2O , 2 $^3\text{O}_2$
	56 170	5.43	71 H_2O , 4 OH^\cdot , 1 $^3\text{O}_2$
	56 170	5.43	71 H_2O , 2 OH^\cdot , 1 H_2O_2 , 1 $^3\text{O}_2$
325	36 170	3.50	69 H_2O , 6 OH^\cdot , 1 H_2O_2
	36 170	3.50	71 H_2O , 2 OH^\cdot , 1 H_2O_2 , 1 $^3\text{O}_2$
	38 170	3.69	71 H_2O , 1 OH^- , 1 H_3O^+ , 2 $^1\text{O}_2$
	42 606	4.12	71 H_2O , 1 OH^- , 1 H_3O^+ , 2 $^1\text{O}_2$
	62 010	6.00	73 H_2O , 2 $^1\text{O}_2$
350	36 170	3.50	71 H_2O , 4 OH^\cdot , 1 $^1\text{O}_2$
	36 170	3.50	69 H_2O , 6 OH^\cdot , 1 H_2O_2
	36 170	3.50	73 H_2O , 2 $^3\text{O}_2$
	51 977	5.03	69 H_2O , 4 OH^\cdot , 2 H_2O_2
	71 170	6.89	71 H_2O , 4 OH^\cdot , 1 $^3\text{O}_2$

Tabelle 4.3 sind für die in den Moleküldynamiksimulationen beobachteten Reaktionen die Reaktionsenergien in der Gasphase angegeben. Neben dem Dichtefunktionalen BLYP (in den Moleküldynamiksimulationen verwendet) wurde B3LYP als Referenz angegeben. Die Energien wurden mit Gaussian 03 berechnet, der verwendete Basissatz war in allen

Fällen 6-311++G(d,p). Die mit den beiden DFT-Funktionalen berechneten Reaktionsenergie der in den Moleküldynamiksimulation beobachteten Reaktionen sind exotherm. Ausnahme ist die 11. Reaktion in Tabelle 4.3,



Hier nimmt die Zahl der Teilchen zu, also kann die Zunahme der Entropie die Triebkraft für die Reaktion sein.

Die beiden Dichtefunktionale UBLYP und UB3LYP stimmen in ihrer Aussage darüber, ob eine Reaktion endo- oder exotherm ist, überein. Sie unterscheiden sich im Mittel um $4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und maximal um $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Eine Ausnahme stellt hierbei die Bildungsenergie von Triplett-Wasserstoffperoxid dar, die mit dem BLYP-Funktional als um $14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler berechnet wird als mit dem B3LYP-Funktional. Der experimentelle Wert für die Dissoziation von Wasserstoffperoxid ist $48.75 \text{ kcal mol}^{-1}$ [62] und stimmt mit dem Wert für UB3LYP von $48.53 \text{ kcal mol}^{-1}$ gut überein. Mit UBLYP wird für die Dissoziation von Wasserstoffperoxid ein um 6 kcal mol^{-1} größerer Wert von $54.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt.

Tabelle 4.3: Gasphasenreaktionsenergien (kcal mol^{-1}) für die Reaktionen, die in den Moleküldynamiksimulationen des wässrigen Systems beobachtet wurden (\checkmark) oder denkbar sind, jedoch in den Simulationen nicht auftreten ($-$). Der verwendete Basissatz ist 6-311++G(d,p).

Nettoreaktion	UBLYP Reaktionsenergie / kcal mol^{-1}	UB3LYP Reaktionsenergie / kcal mol^{-1}	in den Simulationen beobachtet
$2 \text{ OH} \cdot \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{O}_2$	-54.87	-48.53	\checkmark
$2 \text{ OH} \cdot \rightarrow {}^3\text{H}_2\text{O}_2$	-23.31	-8.58	\checkmark
${}^3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{O}_2$	-31.57	-39.95	\checkmark
$\text{OH}^- + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^-$	-42.16	-35.13	\checkmark
${}^3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^- + \text{OH} \cdot$	-18.85	-26.55	\checkmark
${}^1\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^- + \text{OH} \cdot$	12.71	13.40	-
$\text{H}_2\text{O}_2^- + \text{OH} \cdot \rightarrow {}^3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	18.85	26.55	-
$\text{H}_2\text{O}_2^- + \text{OH} \cdot \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$	-12.71	-13.40	\checkmark
$\text{H}_2\text{O}_2^- + 2 \text{ OH} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	-47.27	-46.05	\checkmark
$\text{H}_2\text{O}_2^- + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow {}^3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	-27.64	-32.94	-
$\text{H}_2\text{O}_2^- + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow {}^1\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	8.83	5.63	\checkmark
${}^3\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O}$	-66.12	-72.59	-
${}^1\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O}$	-34.56	-32.64	\checkmark
$\text{HO}_2 \cdot + \text{OH} \cdot \rightarrow {}^3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-69.80	-68.07	\checkmark
$\text{HO}_2 \cdot + \text{OH} \cdot \rightarrow {}^1\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-33.33	-29.50	\checkmark
$\text{H}_2\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{H}_3\text{O}^+$	-8.86	-11.21	\checkmark
$\text{H}_3\text{O}_2^+ + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot + \text{H}_3\text{O}^+$	-40.77	-39.13	\checkmark

4.1.2 Wasserstoffbildung

Wie für die Bildung der Sauerstoffatome wird exemplarisch für alle Moleküldynamiksimulationen eine bei 300 K durchgeführte Simulation beschrieben.

In den Simulationen mit den neutralisierten Oxoniumionen in flüssigem Wasser waren die Orbitale der zusätzlichen Elektronen nach der Wellenfunktionsoptimierung zu Beginn der Moleküldynamiksimulation nicht auf den H_3O -Resten lokalisiert. Stattdessen wurde die Bildung von Paaren solvatisierter Elektronen im Raum zwischen den Lösemittelmolekülen beobachtet. Offensichtlich ist H_3O^\cdot in Wasser nicht stabil.

Nur zwei der vier H_3O -Einheiten im System reagierten auf der Zeitskala der Simulationen (1.45 ps). Die H–H-Bindung wurde nach durchschnittlich 0.7 ps ausgebildet. Die H_2 -Bildung scheint durch das attraktive Potential, das aus der negativen Ladung dieser solvatisierten Elektronen resultiert, bestimmt zu werden. Diese Beobachtung stimmt mit theoretischen Arbeiten [59–61] überein. In Abbildung 4.8 sind Momentaufnahmen der

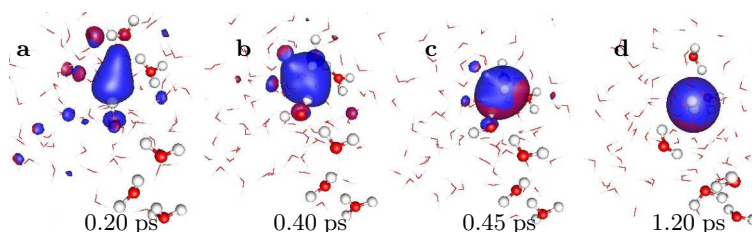


Abbildung 4.8: Momentaufnahmen zu verschiedenen Zeitpunkten einer Moleküldynamiksimulation bei 300 K. In blau und violett sind die Wannierorbitale der beiden Elektronen gezeigt, die die neue H–H-Bindung ausbilden. Die direkt an der H_2 -Bildung beteiligten Atome sind als Kugeln dargestellt (Sauerstoff rot, Wasserstoff weiß), die nicht direkt beteiligten bzw. unbeteiligten Atome stäbchenförmig (Sauerstoff rot, Wasserstoff weiß).

Moleküldynamiksimulation zu vier verschiedenen Zeitpunkten gezeigt. Neben den Molekülen sind die Wannierorbitale der beiden an der H_2 -Bildung beteiligten Elektronen gezeigt. Abbildung 4.8 **a** zeigt, wie nach 0.20 ps zwei H_3O^+ vorliegen und die Wannierorbitale der beiden Elektronen über das gesamte System delokalisiert sind. Innerhalb der nächsten 0.25 ps lokalisieren die beiden Wannierorbitale (Abbildung 4.8 **b** und **c**). Dann erfolgt ein Protonentransfer von den beiden H_3O^+ -Kationen in Richtung der beiden Elektronen. Aus den Wasserstoffatomen zweier Wassermoleküle wird molekularer Wasserstoff gebildet (Abbildung 4.8 **d**).

Obwohl die Bildung des ersten Wasserstoffmoleküls in kurzer Zeit stattfand, konnte auch beim Verlängern einer der Simulationen auf 8.7 ps die Bildung des zweiten Wasserstoffmoleküls nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde die Bildung einer $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ -

Einheit beobachtet. Diese Struktur (Abbildung 4.9 links) stabilisiert offensichtlich das

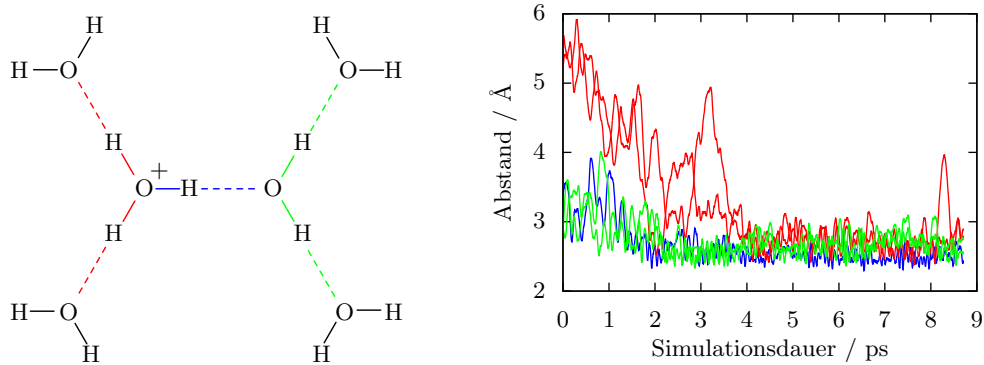


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ -Struktur (links). Die durchgezogenen Linien sind O–H-Bindungen. Die farbige gekennzeichneten Linien (durchgezogen und gestrichelt) sind die O–O-Abstände (\AA), die im rechten Teil der Abbildung mit den entsprechenden Farben gegen die Simulationsdauer (ps) aufgetragen sind.

Kation und verhindert so einen weiteren Protonentransfer der zur Bildung von H_2 führen könnte. Der rechte Teil in Abbildung 4.9 zeigt die O–O-Abstände, die in der im linken Teil der Abbildung gezeigten Struktur farblich gekennzeichnet sind. Hier werden zwei Aspekte deutlich: Bereits zu Beginn nähern sich die beteiligten Moleküle einander, bis sie einen Wert von etwa $2,7 \text{\AA}$ erreicht haben. Die gezeigten Bindungsabstände werden kleiner. Zudem bleibt die Struktur nach ihrer Bildung über den gesamten Simulationszeitraum stabil.

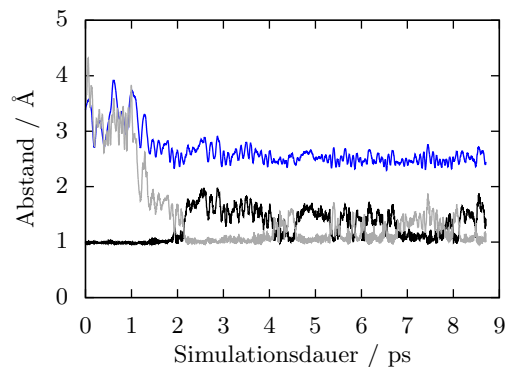


Abbildung 4.10: Der in blau gekennzeichnete O–O-Abstand (\AA) der Struktur aus Abbildung 4.9 und die beiden H–O-Abstände (\AA) zwischen den beiden Sauerstoffatomen, die diesen O–O-Abstand bilden und dem dazwischen liegenden Wasserstoffatom in schwarz und grau gegen die Simulationsdauer (ps) aufgetragen.

Stoyanov *et al.* haben diese $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ -Struktur mit IR-Spektroskopie als dritte mögliche Struktur von H^+ in Wasser neben Zundel- und Eigen-Ion identifiziert [63]. In ihrer

Arbeit finden sie einen außergewöhnlich langen zentralen O–O-Abstand. Der zentrale O–O-Abstand in Zundel-Ionen beträgt zwischen 2.34 Å und 2.42 Å. Der zentrale, in den Abbildungen 4.9 und 4.10 blau dargestellte O–O-Abstand der hier präsentierten Moleküldynamiksimulation ist nach 1.5 ps im Mittel 2.54 Å, und damit deutlich länger als für ein Zundel-Ion erwartet. Die in Abbildung 4.10 dargestellten graue und schwarze Linien sind die H–O-Abstände zwischen dem zentralen Wasserstoff und den beiden umgebenden Sauerstoffatomen. Der Verlauf dieser Abstände zeigt, dass das Proton während der Simulation zwischen den beiden Sauerstoffatomen fluktuiert und nicht etwa in der Mitte zwischen den beiden Sauerstoffatomen verharret.

4.1.3 Zusammenfassung

Als Nebenprodukt für die Bildung von molekularem Sauerstoff wurde Singulettwasserstoffperoxid. Triplett-Wasserstoffperoxid wird durch Spin-Flip-Reaktionen schnell in den Singulett-Grundzustand umgewandelt. Zwischenprodukte sind Triplett-Wasserstoffperoxid und das $\text{HO}_2\cdot$ -Radikal. Die Bildung von molekularem Sauerstoff erfolgt ebenfalls im Pikosekundenbereich, jedoch weniger schnell als die des Wasserstoffs. Bei der Bildung von molekularem Wasserstoff betrug die durchschnittliche Dauer bis das erste H_2 entstanden war, 0.70 ps, wobei die längste 1.42 ps betrug. Die Bildung von stabilen $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$ -Strukturen stabilisierte anscheinend die Oxoniumkationen und verhinderte so, dass ein zweites Molekül H_2 gebildet wurde. Abbildung 4.11 zeigt schematisch die

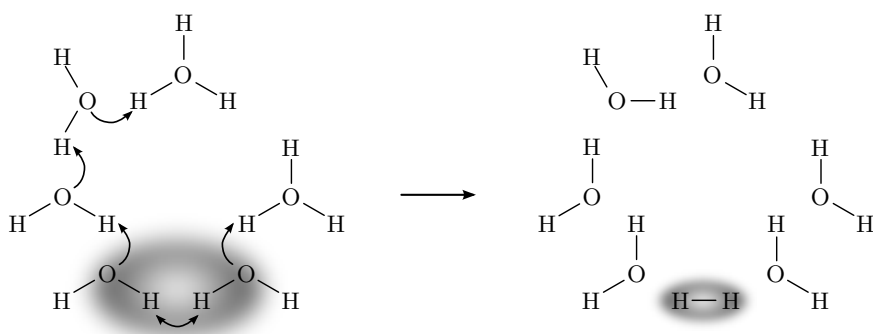


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der beobachteten H_2 -Bildung. Neben den beteiligten Wassermolekülen und Oxoniumkationen sind die Orbitale der beiden Elektronen als graue Wolke gezeigt (im linken Teil der Abbildung delokalisiert, im rechten lokalisiert).

Bildung von H_2 . Das anfänglich delokalisierte Elektronenpaar (diffuse graue Wolke auf der linken Seite) lokalisierte sich im Laufe der Moleküldynamiksimulation. Dann erfolgte ein Wasserstofftransfer, ausgehend von den Oxoniumkationen zum Ort der höchsten Elektronendichte. Dort wurde aus von Wassermolekülen stammenden Wasserstoffatomen molekularer Wasserstoff H_2 gebildet.

Die beobachteten Reaktionen, ausgehend von den zu Beginn vorliegenden Radikalen, liefen innerhalb weniger Pikosekunden ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sollte die Diffusion der beteiligten Moleküle und Ionen sowie der Elektronentransfer sein.

Weder die H_2 - noch die O_2 -Bildungsreaktionen waren im untersuchten Temperaturbereich (300–350 K) von der Temperatur abhängig.

4.2 Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin

Wasserlösliche Nitrate sind ubiquitär und haben ein schon lange bekanntes Anion. Bereits 1834 führte Faraday Versuche zur Nitratreduktion durch [64]. Trotzdem ist es noch immer ein Forschungsschwerpunkt. Später stand die Korrosion von Metallen durch Salpetersäure und die Synthese verschiedener Verbindungen wie Hydroxylamin im Mittelpunkt des Interesses. Die Darstellung von Hydroxylamin durch Reduktion aus höheren Oxidationsstufen des Stickstoffs (NO , NO_2^- , NO_3^-) unter anderem durch elektrischen Strom ist bekannt [34]. Heute gilt die Aufmerksamkeit dem Einfluss des Nitrats auf die Umwelt. Nitrat selbst ist, verglichen mit seinen Stoffwechselprodukten (z. B. Nitrit, Nitrosamine) ungiftig. Diese können jedoch für den menschlichen Organismus lebensbedrohlich werden und die Umwelt schädigen. Nitrit oxidiert Hämoglobin zu Methämoglobin [65], das keinen Sauerstoff transportieren kann. Diese sogenannte Methämoglobinämie kann zur Hypoxämie (erniedrigter Sauerstoffgehalt im arteriellen Blut) führen, für die besonders Säuglinge anfällig sind [66,67]. Nitrosamine werden endogen aus Nitrat und Nitrit gebildet und können zur Bildung eines Magenkarzinoms führen [68]. Eine erhöhte Nitratkonzentration in Gewässern kann deren Eutrophierung zur Folge haben. Nitrat wird vom Menschen überwiegend über Gemüse und das Trinkwasser aufgenommen [68]. Die Quelle hierfür ist oft die Landwirtschaft, wie regelmäßig wiederkehrenden Medienberichten entnommen werden kann. Aber auch in Abwässern industrieller Prozesse können hohe Nitratkonzentrationen vorhanden sein.

Darum ist es wichtig, Nitrat sowohl aus Grundwasser als auch aus Abwässern zu entfernen. Allerdings ist es nicht einfach, dies durch chemische Reaktionen zu erreichen. Katalysatoren oder eine Energiequelle sind notwendig, um die kinetisch kontrollierten Reaktionen durchzuführen [69]. Es gibt hierfür bereits verschiedene Techniken. Üblich sind Umkehrosmose, Ionenaustausch, Elektrodialyse und biologische Denitrifikation [70]. Auf der Suche nach kostengünstigen Methoden, um Nitratrückstände aus Abwässern, die nicht mit biologischen Methoden behandelt werden können, zu entfernen, erfährt die elektrochemische Reduktion von Nitrat zu molekularem Stickstoff steigende Aufmerksamkeit [71], besonders in der vergangenen 30 Jahren [72]. Dabei wurden beispielsweise amorphe monometallische Elektroden wie Zinn [73], Bismut [72], Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium [74], amorphe bimetallische Elektroden wie Kupfer/Zink [75], Platin/Rhodium [76] und einkristalline Elektroden aus Platin [77] und Kupfer [78] verwendet.

Die bisherige (praktische) Forschung hat zu verschiedenen möglichen Reaktionsmechanismen geführt. Diese Mechanismen hängen von den experimentellen Bedingungen

ab. Um weitere Einblicke in die Reduktion von Nitrat zu erlangen, erscheint es sinnvoll, First-Principles-Moleküldynamiksimulationen zu nutzen. Das Modellsystem sollte hierfür möglichst einfach gehalten werden, um die wesentlichen Reaktionsschritte beobachten zu können. Wegen dieser Vielzahl an möglichen Elektrodenmaterialien (monometallisch, Legierungen) und Oberflächenstrukturen (amorph, einkristallin), die alle einen Einfluss auf den Reaktionsablauf nehmen können, werden die Wechselwirkungen mit Elektrodenmaterialien und -oberflächen im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

First-Principles-Moleküldynamik wurde schon genutzt, um beispielsweise die Oxidation des Nitrit-Anions zum Nitrat-Anion in Sodalith [79] und die Solvation des Nitrat-Anions an Luft-Wasser-Grenzflächen zu untersuchen [80]. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen sollen Mechanismen der Reduktion von Nitrat-Anionen in Lösung gefunden und mit bisher bekannten Reaktionen verglichen werden. Dabei soll die Oxidationsstufe des Stickstoffatoms von +V möglichst weit herabgesetzt werden.

Im Unterschied zu den Moleküldynamiksimulationen zum Disulfid handelt es sich in diesem Teil der Arbeit nicht um eine einzelne Moleküldynamiksimulation, die die Reaktion von den Edukten bis zu den Produkten beschreibt, sondern um eine Folge einzelner Moleküldynamiksimulationen. Diese einzelnen Simulationen laufen für jeweils 4000 Schritte, was einer Zeit von 0.39 ps entspricht, und beschreiben die Veränderungen im System nach Zugabe eines Elektrons. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.1 geschilderten Simulationen, in denen dem System alle Elektronen zu Beginn der Simulation entzogen (Sauerstoffbildung) bzw. zugefügt (Wasserstoffbildung) waren, wurden die Elektronen in diesem Teil der Arbeit schrittweise zugegeben. Um den Effekt einer Kathode zu simulieren, erfolgte diese Zugabe eines Elektrons durch den Austausch eines Moleküls Ammoniak, NH_3 , durch ein H_3O^+ . Da die Ladung des gesamten Systems unverändert neutral bleibt, befand sich somit mit jeder neuen Simulation ein zusätzliches Elektron im System. Die Geometrie sowie die Geschwindigkeiten der Kerne wurden hierbei von der vorhergehenden Moleküldynamiksimulation übernommen.

Abbildung 4.12 zeigt die Energieverläufe sowie die fiktive kinetische Energie der Elektronen $T_{\text{fik}}(e^-)$ für die einzelnen Simulationen. Mit jedem NH_3 -Molekül, das durch ein H_3O^+ ersetzt wird, sinken die Energien (grüne und orangene Linien). Die fiktive kinetische Energie der Elektronen nimmt im Lauf der einzelnen Moleküldynamiksimulationen zu, abhängig von der Bewegung der Elektronen im System. Um die Veränderung der elektronischen Struktur zu verfolgen, wurden alle 1000 Schritte die Zentren der lokalisierten Wellenfunktionen (Zentren der Wannierfunktionen) berechnet und ausgegeben. Für die Zeiträume zwischen diesen Punkten dienten die Bindungslängen als Indikator für den Ladungszustand der Moleküle.

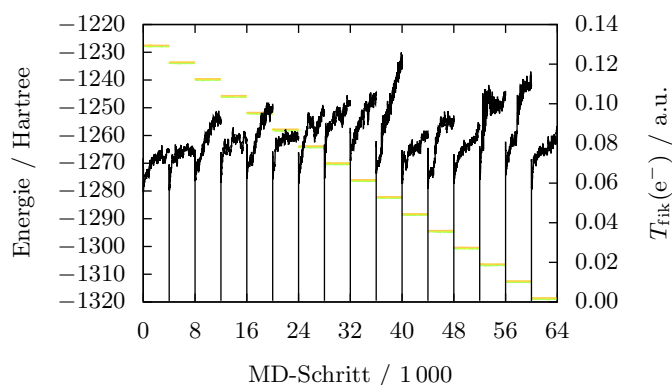


Abbildung 4.12: Kohn-Sham-Energien, klassische Energien und Gesamtenergien (Hartree, dunkel-, hellgrün, orange, linke Ordinate) sowie die fiktive kinetische Energie der Elektronen (a.u., schwarz, rechte Ordinate) für die einzelnen Moleküldynamiksimulationen.

Im Nitrat-Anion besitzt das Stickstoffatom die Oxidationsstufe +V. Im Ammoniak ist sie –III. Um beide Nitrat-Anionen um 8 Oxidationsstufen reduzieren zu können, sind somit 16 Elektronen notwendig. Im System befanden sich zu Beginn neben den beiden Nitrat-Anionen zwei Ammonium-Kationen, so dass das Gesamtsystem neutral vorlag. Um schrittweise 16 Elektronen zuführen zu können, befanden sich 16 Ammoniakmolekülen neben 52 Wassermolekülen im System. Letztere dienten als Lösemittel. Beide Nitrat-Anionen wurden im Verlauf der Moleküldynamiksimulationen über Stickstoffdioxid zu Hydroxylamin reduziert. Ausgehend vom Nitrit-Anion verlief der weitere Weg über jeweils unterschiedliche Intermediate. Als Nebenreaktion wurden zwei Moleküle H_2 gebildet.

4.2.1 Postulierte Reaktionsmechanismen zur Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin

Das Nitrat-Anion kann zu verschiedenen stabilen Produkten wie NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , H_2NOH und NH_3 reduziert werden [81]. Da in den hier durchgeführten Moleküldynamiksimulationen als Produkt lediglich Hydroxylamin entsteht, werden die Verbindungen N_2O , N_2 und NH_3 in der weiteren Ausführung nicht weiter behandelt.

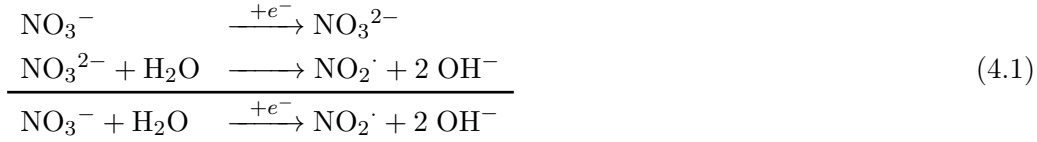
Eine Liste von Arbeiten, die zur elektrokatalytischen Reduktion des Nitrat-Anions auf Platin in saurer Lösung durchgeführt worden sind, ist bei de Groot und Koper [81] zu finden. Dort werden auch mögliche Reaktionsmechanismen geschildert, die im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden können.

Der Weg vom Nitrat-Anion zum Hydroxylamin verläuft über das Nitrit-Anion. Als

4.2 Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin

Zwischenprodukt kann $\text{NO}_2\cdot$ gebildet werden.

Mögliche Reaktionsmechanismen [82] für den ersten Schritt der Reduktion des Nitrat-Anions sind die Reaktion mit einem Elektron [83], gefolgt von einer Protonierung und Abspaltung eines Hydroxids [83, 84]:



Reduktion und Protonierung können auch simultan erfolgen [85]:



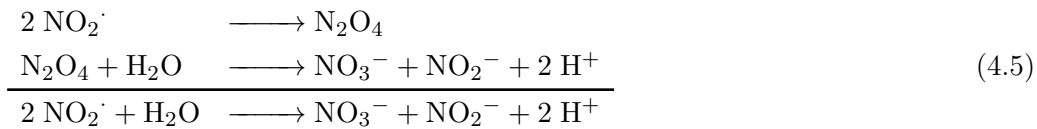
(Analog mit H_3O^+ oder NH_4^+ als Protonenquelle). Außerdem ist die Reaktion mit an der Oberfläche von Elektroden adsorbierten Wasserstoffatomen H_{ads} möglich [86]:



Das so gebildete $\text{NO}_2\cdot$ kann durch eine einfache Reduktion zu NO_2^- reduziert werden [83]:



Finden zwei $\text{NO}_2\cdot$ -Moleküle zusammen, können sie zu N_2O_4 dimerisieren [81] und im Anschluss disproportionieren [81, 83]:



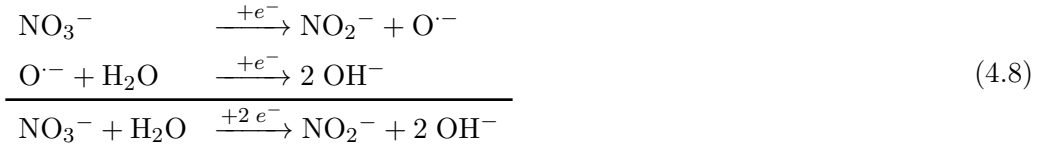
Nach Hydrogenierung durch ein adsorbiertes Wasserstoffatom H_{ads} und Reaktion mit H_2O steht Salpetrige Säure im Gleichgewicht mit NO^+ [87]:



Einen weiteren Weg zum Nitrit-Anion, ohne das Zwischenprodukt $\text{NO}_2\cdot$, schlagen Bhat *et al.* [88] vor. Das Nitrat-Anion wird durch ein Elektron reduziert, gefolgt von der

4 Redoxchemie von Wasser und Nitrat

Abspaltung von $\text{O}^{\cdot-}$. Dieses wird ebenfalls reduziert und bildet mit H_2O zwei Hydroxidationen:



Die Nettoreaktionsgleichung ist ähnlich der in Gleichung 4.1. Allerdings wurde hier ein Elektron mehr zugeführt, so dass am Ende NO_2^- statt NO_2^{\cdot} vorliegt.

Der Weg vom Nitrit-Anion zu Hydroxylamin verläuft über die beiden Zwischenprodukte NO^{\cdot} und HNO .

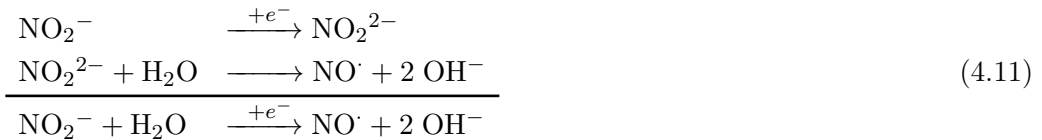
Für die Bildung des ersten Zwischenprodukts NO^{\cdot} werden verschiedene Reaktionswege postuliert [82]. Simultaner Transfer eines Elektrons und eines Protons:



Oder elektrochemische Hydrogenierung durch ein adsorbiertes Wasserstoffatom H_{ads} :



Die Reduktion durch ein Elektron und anschließender Protonierung können auch schrittweise erfolgen: erst wird das Nitrit-Anion NO_2^- zu NO_2^{2-} reduziert, dann protoniert, so dass NO^{\cdot} und OH^- entstehen [89]:



Neben dieser schrittweisen Reduktion ist auch eine Reaktion denkbar, bei der das Elektron und das Proton gleichzeitig auf das Nitrit-Anion übertragen werden:



Oder durch die Reaktion mit einem adsorbierten Wasserstoffatom H_{ads} . In stark sauren Lösungen ist ein Reaktionsmechanismus über das Nitrosooxonium H_2NO_2^+ und das Nitrosonium NO^+ , die miteinander im Gleichgewicht stehen, möglich. Aus dem Nitrosonium entsteht dann durch Reduktion NO^{\cdot} .

Aus dem ersten Zwischenprodukt NO^{\cdot} wird durch Reduktion durch ein Elektron und

4.2 Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin

anschließende Protonierung HNO. Der Mechanismus hierfür ist noch nicht aufgeklärt [82]:

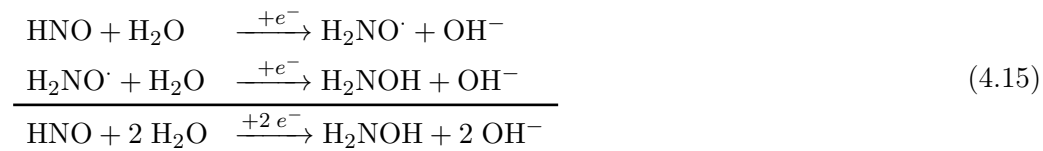


Ebenso möglich ist die Reduktion mit einem adsorbierten Wasserstoffatom H_{ads} .

Das Produkt H_2NOH wird durch Reduktion von HNO durch zwei Elektronen und nachfolgende Protonierung erreicht [90]. Diese Reaktion kann in einem Schritt stattfinden,



aber auch ein weiteres Zwischenprodukt $\text{H}_2\text{NO}^\cdot$ wird vorgeschlagen [91]:



4.2.2 Statische Rechnungen

In Tabelle 4.4 sind für verschiedene Moleküle, die in den Simulationen auftreten oder auftreten könnten, Werte für Bindungsabstände und Bindungswinkel aufgeführt. Für Moleküle, deren Stickstoffatom mindestens drei benachbarte Atome besitzt, ist zusätzlich die Pyramidalisierung nach Nelsen *et al.* P_N [92] angegeben. Dieser Pyramidalisierungswinkel P_N ist die Abweichung des Mittelwertes der drei Bindungswinkel von den 120° eines planaren Atoms. Für ein planares Molekül ist P_N Null Grad, für ein perfekt tetraedrisches 10.5° . Neben solchen Molekülen und Ionen, die in den Moleküldynamiksimulationen beobachtet wurden, enthält die Tabelle auch Verbindungen, die in den Simulationen nicht aufgetreten sind, deren Bildung aber denkbar ist. Für NO_3H^- , NO_2H^{2-} und HNO_2H^- ließen sich die Geometrien nicht optimieren. In diesen Fällen wurde OH^- abgespalten.

Tabelle 4.4: Geometrien (Abstände (\AA), Winkel ($^\circ$)) verschiedener mit Gaussian 03 (BLYP/6-311++G(d,p)) berechneter Moleküle. P_N ($^\circ$) ist die Pyramidalisierung am Stickstoffatom (nach Nelsen *et al.*). [92]

Molekül	$d_{\text{NO}} / \text{\AA}$	$d_{\text{N-OH}} / \text{\AA}$	$\alpha_{\text{ONO}} / ^\circ$	$\alpha_{\text{HNO}} / ^\circ$	$P_N / ^\circ$
NO_3^-	1.28	–	120	–	0.00
NO_3^{2-}	1.37	–	116	–	3.66
$\text{NO}_2\cdot$	1.28	–	102	–	–
NO_2^-	1.28	–	117	–	–
NO_2^{2-}	1.40	–	114	–	–
NO_2^{3-}	1.56	–	110	–	–
cis- NO_2H^-	1.24	1.92	110	–	–
trans- NO_2H^-	1.22	1.96	109	–	–
cis- NO_2H	1.19	1.47	114	–	–
trans- NO_2H	1.17	1.52	111	–	–
$\text{NO}\cdot$	1.16	–	–	–	–
NO^-	1.27	–	–	–	–
NO^{2-}	1.40	–	–	–	–
HNO	1.22	–	–	109	–
HNO^-	1.35	–	–	107	–
HNO^{2-}	1.43	–	–	111	–
HNO_2^-	1.33	–	123	112	4.29
HNO_2^{2-}	1.32	–	123	115	2.71
NH_3	–	–	–	–	12.6
NH_4^+	–	–	–	–	10.5
H_2NOH	–	1.48	–	–	16.1
$\text{H}_2\text{NO}\cdot$	1.29	–	–	–	0.436
$\text{HNOH}\cdot$	1.40	–	–	–	–
HNOH^-	1.61	–	–	–	–
H_3O^+	–	–	–	–	7.10
$\text{H}_3\text{O}\cdot$	–	–	–	–	9.81

4.2.3 Durchführung der Moleküldynamiksimulationen

Bildung des Nitrit-Anions

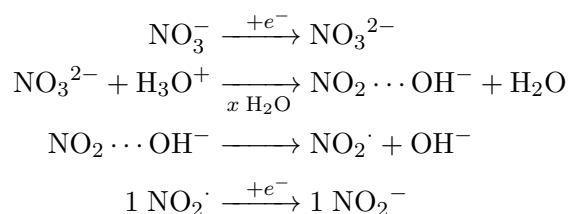
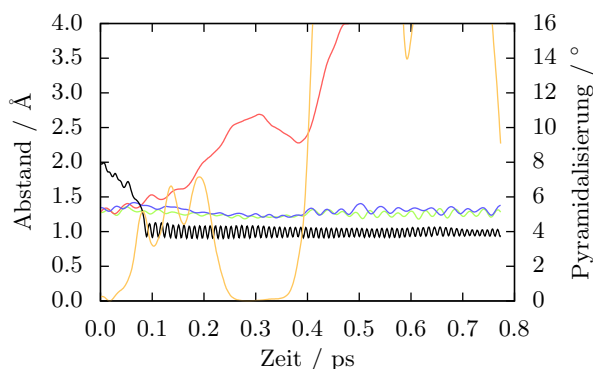


Abbildung 4.13: Die drei N–O-Abstände und der O–H-Abstand der neu gebildeten O–H-Bindung sind in rot, blau, grün und schwarz gegen die Zeit aufgetragen (linke Ordinate). Die Pyramidalisierung am Stickstoffatom P_N ist in orange dargestellt (rechte Ordinate).

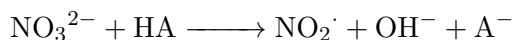
In den CP-Moleküldynamiksimulationen ist ein erstes Zwischenprodukt auf dem Weg vom Nitrat-Anion zum Hydroxylamin das Nitrit-Anion. Das Nitrat-Anion wird durch die sukzessive Zugabe zweier Elektronen mit zwischenzeitlicher Protonierung und unter Abspaltung eines Hydroxidansions über das neutrale $\text{NO}_2\cdot$ zum Nitrit-Anion reduziert. Abbildung 4.13 zeigt für die Reduktion eines der beiden Nitrat-Anionen die drei N–O-Abstände im Nitrat-Anion (rote, grüne und blaue Linien), den O–H-Abstand der neu ausgebildeten O–H-Bindung (schwarze Linie) sowie die Pyramidalisierung P_N am Stickstoffatom (orange Linie) gegen die Zeit aufgetragen. Die Reaktionsgleichungen in Abbildung 4.13 zeigen die einzelnen Schritte der Reaktionssequenz, die im Folgenden detailliert diskutiert wird. Die beiden Elektronen werden bei 0.00 ps und 0.39 ps zugegeben.

Nach Zugabe des ersten der beiden Elektronen (zum Zeitpunkt $t = 0.00$ ps) ändert sich die mittlere Länge der N–O-Bindungen von 1.30 \AA auf 1.37 \AA . Das zuvor trigonalplanare Nitrat-Anion pyramidalisiert, wie das Ansteigen der orangenen Linie zeigt. Beide Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen der statischen Rechnungen in Tabelle 4.4

für den N–O-Bindungsabstand im Nitrat-Anion $d_{\text{NO}}(\text{NO}_3^-) = 1.28 \text{ \AA}$ und in NO_3^{2-} $d_{\text{NO}}(\text{NO}_3^{2-}) = 1.37 \text{ \AA}$ überein. Die Pyramidalisierung P_{N} für NO_3^{2-} ist 3.66° .

Gleichzeitig zur Änderung der Geometrie wird eines der Sauerstoffatome des Nitrat-Anions protoniert (schwarze Linie in Abbildung 4.13). Für beide NO_3^{2-} erfolgt die Protonierung nicht direkt durch ein benachbartes H_3O^+ , sondern über eine Brücke von einem bzw. drei Wassermolekülen. Der erste der zielgerichteten Protonentransfers erfolgt dabei sofort, wenn das Nitrat-Anion seine zusätzliche negative Ladung erhalten hat. In der Folge weitet sich die N–OH-Bindung $d_{\text{N–OH}}$ (rote Linie in Abbildung 4.13) noch weiter auf als die N–O-Bindungen d_{NO} (blaue und grüne Linie in Abbildung 4.13) und bricht schließlich innerhalb von 0.1 ps. Die beiden verbliebenen N–O-Bindungslängen d_{NO} verkürzen sich auf im Mittel 1.21 \AA und 1.23 \AA . Nach Zugabe des zweiten Elektrons (zum Zeitpunkt $t = 0.39 \text{ ps}$) wird die Schwingungsamplitude der beiden N–O-Bindungen größer.

Das Aufweiten der N–OH-Bindung $d_{\text{N–OH}}$, die schließlich bricht, und die Protonierung des Sauerstoffatoms erfolgen in den durchgeführten Simulationen gleichzeitig. Dies lässt die intuitive Interpretation zu, dass ein Protonentransfer von einem Molekül der Lösung zum NO_3^{2-} stattfindet, unmittelbar gefolgt von der Abspaltung von OH^- . Cook *et al.* [84] schlagen dagegen vor, die Reaktion



besser als O^{2-} -Transfer mit konzertierter Protonierung statt als Protonentransfer zum Sauerstoffatom gefolgt von der Abspaltung von OH^- zu beschreiben. Diesen Vorschlag des O^{2-} -Transfers mit gleichzeitiger Protonierung entspricht der gemachten Beobachtung. Der N–O-Abstand weitet sich schon vor der Protonierung des Sauerstoffatoms durch H^+ auf. Sobald der O–H-Abstand kleiner und die O–H-Bindung ausgebildet wird, steigt der N–O-Bindungsabstand an. Die beiden anderen N–O-Bindungsabstände werden gleichzeitig kürzer.

Es gelang in der vorliegenden Arbeit nicht, die Geometrie von NO_3H^- mit statischen Rechnungen (UBLYP/6-311++G(d,p)) zu bestimmen. Beim Versuch dies zu tun, zerfiel das Molekül wegen Konvergenzproblemen in die beiden Fragmente NO_2 und OH . In wässriger Lösung zerfällt dieses Molekül in NO_2 und OH^- , so wie es auch in den Simulationen beobachtet wird. Cook *et al.* [84] gelang es, die Geometrie dieses Moleküls mit MP2(full)/6-31G* zu optimieren. In NO_3H^- beträgt der N–OH-Bindungsabstand laut Cook *et al.* $d_{\text{N–OH}}(\text{NO}_3\text{H}^-) = 1.59 \text{ \AA}$.

Bildung von Hydroxylamin über HNO_2^-

Ausgehend vom Nitrit-Anion kann der erste Schritt der weiteren Reduktion zu Hydroxylamin die Protonierung am Stickstoffatom oder an einem der beiden verbliebenen Sauerstoffatome sein.

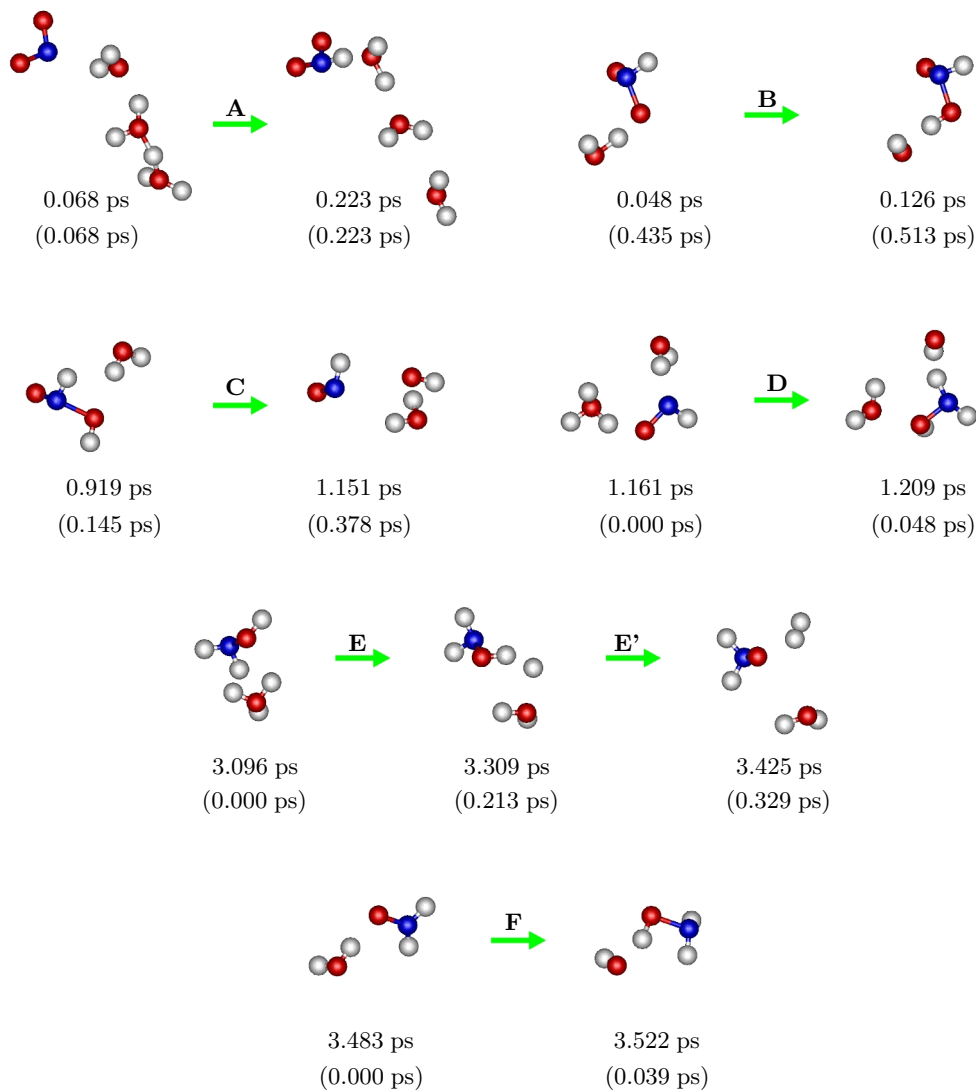


Abbildung 4.14: Bildung von Hydroxylamin aus dem Nitrit-Anion durch schrittweise Reduktion. Gezeigt sind Momentaufnahmen der Moleküldynamiksimulationen mit den beteiligten Molekülen. Die angegebene Zeit bezieht sich auf die gesamte Simulationsdauer, in Klammern ist die Zeit angegeben, die nach Zugabe des jeweiligen Elektrons vergangen ist. Stickstoffatome sind in blau, Sauerstoffatome in rot und Wasserstoffatome in weiß gezeigt.

Die Reduktion des ersten der zwei Nitrit-Anionen zu Hydroxylamin erfolgt in den hier

beschriebenen CP-Moleküldynamiksimulationen in vier Schritten. Dabei wird das Stickstoffatom von der Oxidationsstufe +III über +II, +I und 0 zu –I reduziert. Diese vier Schritte **A–D** sind in Abbildung 4.14 gezeigt und werden im Folgenden einzeln erläutert.

Im ersten Schritt (**A** in Abbildung 4.14) wird das Nitrit-Anion reduziert und im Anschluss am Stickstoffatom protoniert:



Das zusätzliche Elektron befindet sich nach der Wellenfunktionsoptimierung zunächst auf dem neu im System vorliegenden H_3O . Die N–O-Abstände $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^-/\text{NO}_2^{2-})$ steigen nach etwa 0.048 ps von 1.26 Å bzw. 1.29 Å auf 1.32 Å bzw. 1.37 Å (Tabelle 4.5). Nach den statischen Rechnungen betragen $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^-) = 1.28 \text{ \AA}$ und $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$ (Tabelle 4.4). Die Verlängerung der N–O-Bindungsabstände lässt darauf schließen, dass sich das Elektron nach 0.048 ps auf dem Nitrit-Anion befindet (NO_2^{2-}). Unmittelbar nachdem das Dianion entstanden ist, beginnt die Protonierung, die über zwei Wassermoleküle hinweg stattfindet. Der Protonentransfer vom H_3O^+ zu NO_2^{2-} ist innerhalb von 0.15 ps abgeschlossen und HNO_2^- liegt vor. Die N–O-Abstände $d_{\text{NO}}(\text{HNO}_2^-)$ betragen im Mittel 1.34 Å bzw. 1.36 Å. Die statischen Rechnungen ergeben einen Abstand $d_{\text{NO}}(\text{HNO}_2^-)$ von 1.33 Å (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.5: Mittelwerte der N–O-Bindungsabstände (Å) während der Simulation nach Zugabe eines Elektrons.

Zeitraum / ps	$\text{NO}_2^-/\text{NO}_2^{2-}/\text{HNO}_2^-$	
	$d_{\text{NO1}} / \text{Å}$	$d_{\text{NO2}} / \text{Å}$
0–0.048	1.26	1.29
0.048–0.203	1.32	1.37
0.203–0.387	1.34	1.36

Im nächsten Schritt (**B** in Abbildung 4.14) wird das HNO_2^- reduziert und an einem der beiden Sauerstoffatome protoniert:



Das Elektron befindet sich nach der Wellenfunktionsoptimierung innerhalb von 0.1 ps auf dem HNO_2^- , das also zweifach negativ geladen ist: HNO_2^{2-} . Die Protonierung des Anions durch ein benachbartes Wassermolekül beginnt schon 0.05 ps nach Start der Moleküldynamiksimulation und ist 0.1 ps nach Beginn der Simulation abgeschlossen. Das Produkt dieses zweiten Reduktionsschrittes **B** ist HNO_2H^- . Die N–O-Bindungsabstände

4.2 Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin

$d_{\text{NO}}(\text{HNO}_2\text{H}^-)$ konnten durch statische Rechnungen nicht bestimmt werden. Bei dem Versuch dies zu tun, kam es zur Spaltung des Anions in die beiden Fragmente HNO und OH. Dieses Verhalten deutet sich auch in der Moleküldynamiksimulation an: Die N–O-Bindung $d_{\text{N–OH}}(\text{HNO}_2\text{H}^-)$ zwischen Stickstoffatom und OH-Gruppe ist mit 1.53 Å um 0.10 Å länger als die N–O-Bindung $d_{\text{NO}}(\text{HNO}_2\text{H}^-)$ zwischen Stickstoff und nicht protoniertem Sauerstoffatom mit 1.43 Å. Tabelle 4.6 zeigt die mittleren Bindungsabstände der N–O-Bindungen für den Bereich von 0 ps bis 0.098 ps und von 0.098 ps bis zum Ende der Simulation.

Tabelle 4.6: Mittelwerte der N–O(H)-Bindungsabstände (Å) während der Simulation nach Zugabe eines Elektrons.

Zeitraum / ps	HNO ₂ ²⁻ /HNO ₂ H ⁻	
	$d_{\text{N–OH}} / \text{Å}$	$d_{\text{NO}} / \text{Å}$
0–0.098	1.43	1.47
0.098–0.387	1.53	1.43

Erst in der folgenden Simulation (**C** in Abbildung 4.14), nach Zugabe des dritten Elektrons, wird das Hydroxid anion abgespalten:



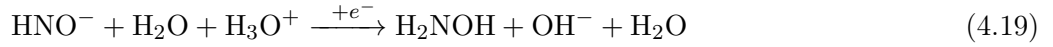
Das zusätzliche Elektron befindet sich zu Beginn auf dem neu im System vorliegenden H₃O und bewegt sich innerhalb der ersten 0.1 ps zum zweiten im System vorhandenen Nitrit-Anion. Dieses liegt einige Zeit als NO₂²⁻ vor, bis es gegen Ende der Simulation das Elektron an das zwischenzeitlich neu gebildete HNO[·] überträgt. Entsprechend verlängern sich die N–O-Bindungsabstände $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^-) = 1.30 \text{ Å}$ bzw. 1.27 Å auf $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^{2-}) = 1.44 \text{ Å}$ bzw. 1.33 Å , wie es in der rechten Spalte von Tabelle 4.7 angegeben ist. Das HNO[·] entsteht aus dem HNO₂H⁻, das 0.13 ps nach Beginn der Simulation zu HNO[·] und OH⁻ zerfällt. Der N–O-Bindungsabstand $d_{\text{NO}}(\text{HNO}^\cdot)$ sinkt nach Abspalten des Hydroxid anions auf einen mittleren Wert von 1.33 Å und verlängert sich nach Reduktion auf 1.36 Å (nach der statischen Rechnung ist $d_{\text{NO}}(\text{HNO}^\cdot) = 1.22 \text{ Å}$ und $d_{\text{NO}}(\text{HNO}^-) = 1.35$).

Die Abspaltung des Hydroxids OH⁻ erfolgt erst deutlich nach der Protonierung des Sauerstoffatoms. Das HNO₂H⁻ ist in der betrachteten Moleküldynamiksimulation für mehr als 0.4 ps stabil. Diese Hydroxidabspaltung lässt sich somit nicht als O²⁻-Transfer mit gleichzeitiger Protonierung beschreiben.

Im vierten Schritt (**D** in Abbildung 4.14) wird das HNO-Fragment reduziert und

4 Redoxchemie von Wasser und Nitrat

gleichzeitig durch ein benachbartes Wassermolekül und ein ebenfalls benachbartes Oxoniumkation zweifach protoniert:



Das neue Elektron ist gleich zu Beginn am HNO^- , so dass dieses zweifach negativ geladen vorliegt: HNO^{2-} . Innerhalb von 0.056 ps ist dieses Dianion protoniert, wobei beide Protonen gleichzeitig übertragen werden. Die N–O-Bindungslänge $d_{\text{NO}}(\text{HNO}^{2-}/\text{H}_2\text{NOH})$ steigt von durchschnittlich 1.36 Å in der vorangegangenen Simulation auf im Mittel 1.53 Å. Die statischen Einzelpunktrechnungen haben als N–O-Bindungslänge im Hydroxylamin 1.48 Å ergeben.

Tabelle 4.7: Mittelwerte der N–O(H)-Bindungsabstände (Å) während der Simulation nach Zugabe eines Elektrons.

Zeitraum / ps	$\text{HNO}_2\text{H}^-/\text{HNO}^\cdot/\text{HNO}^-$		$\text{NO}_2^-/\text{NO}_2^{2-}$	
	$d_{\text{N-OH}} / \text{Å}$	$d_{\text{NO}} / \text{Å}$	$d_{\text{NO1}} / \text{Å}$	$d_{\text{NO2}} / \text{Å}$
0–0.077	–	–	1.30	1.27
0–0.126	1.51	1.42	–	–
0.077–0.310	–	–	1.44	1.33
0.126–0.310	–	1.33	–	–
0.310–0.387	–	1.36	1.30	1.26

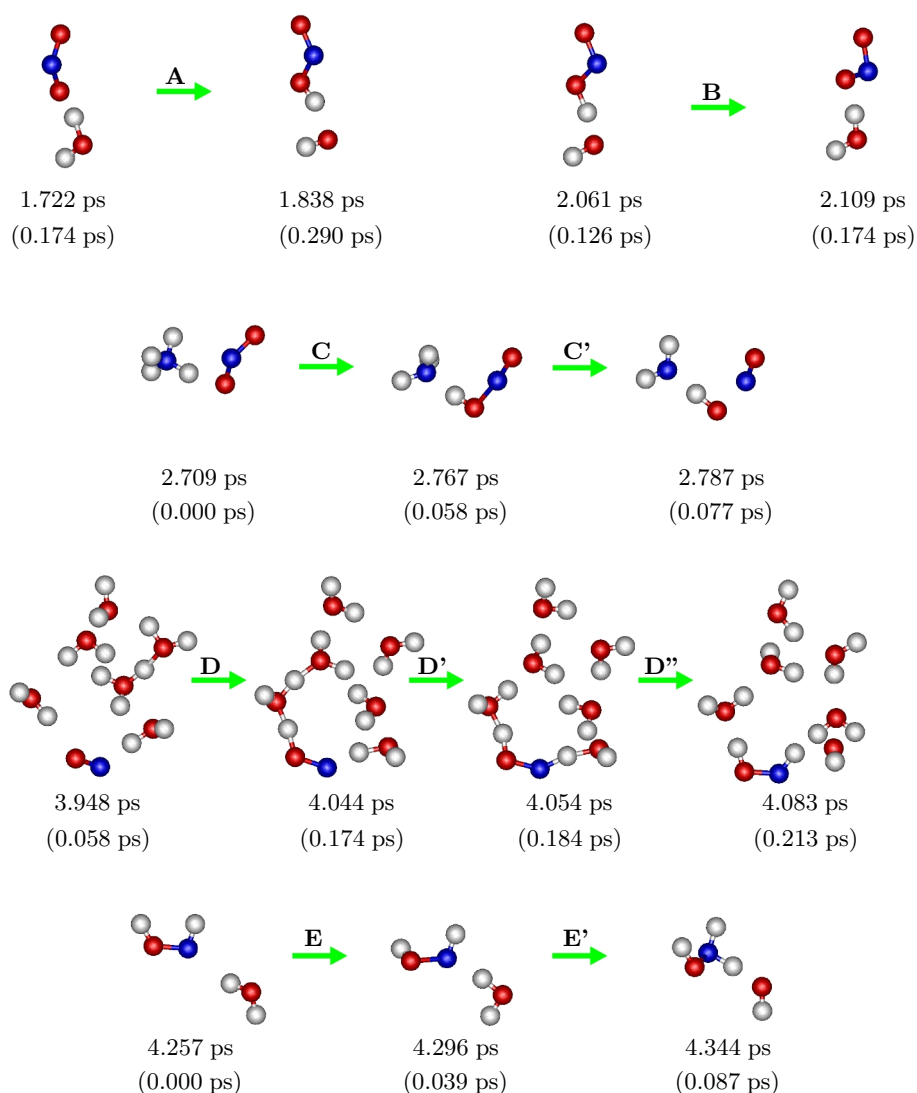
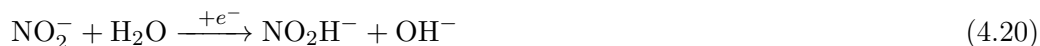
Bildung von Hydroxylamin über NO_2H^- 

Abbildung 4.15: Bildung von Hydroxylamin aus dem Nitrit-Anion durch schrittweise Reduktion. Gezeigt sind Momentaufnahmen der Moleküldynamiksimulationen mit den beteiligten Molekülen. Die angegebene Zeit bezieht sich auf die gesamte Simulationsdauer, in Klammern ist die Zeit angegeben, die nach Zugabe des jeweiligen Elektrons vergangen ist. Stickstoffatome sind in blau, Sauerstoffatome in rot und Wasserstoffatome in weiß gezeigt.

Die Reduktion des zweiten Nitrit-Anions erfolgt in drei Schritten. Dabei ändert sich auch hier die Oxidationsstufe des Stickstoffatoms von +III über +II und 0 zu -I. Die Oxidationsstufe +II wird übersprungen.

Im ersten Schritt (A in Abbildung 4.15) wird das Nitrit-Anion nach Reduktion durch

das dem System zugeführte Elektron durch ein benachbartes Wassermolekül protoniert.

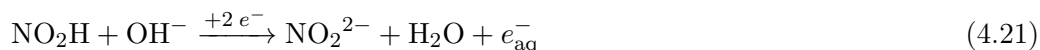


Nach der Wellenfunktionsoptimierung zu Beginn der Simulation befindet sich das zusätzliche Elektron auf dem H_3O -Fragment. Nach 0.1 ps ist die Wellenfunktion des Elektrons etwa zu gleichen Teilen auf dem H_3O -Fragment und dem Nitrit-Anion delokalisiert. Nach 0.14 ps wird das Nitrit-Anion durch ein benachbartes Wassermolekül protoniert. Dieses Wassermolekül bewegt sich sofort nach Beginn der Simulation auf das Nitrit-Anion zu und verringert den Abstand von 2.8 Å innerhalb von 0.14 ps auf 1.8 Å. Die Protonierung erfolgt hier nicht am Stickstoffatom, so wie im Fall des ersten Nitrit-Anions, sondern an einem der beiden Sauerstoffatome. Der N–O-Abstand $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2\text{H}^-)$ steigt in Folge der Protonierung von 1.28 Å auf 1.31 Å. Der N–O-Abstand $d_{\text{N–OH}}(\text{NO}_2\text{H}^-)$ zum nun protonierten Sauerstoffatom beträgt 1.45 Å. Für einen kurzen Zeitraum von 0.04 ps wird das Proton zurück an sein Wassermolekül übertragen. Danach sind die beiden N–O-Abstände $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2\text{H}^-)$ und $d_{\text{N–OH}}(\text{NO}_2\text{H}^-)$ im Mittel 1.31 Å und 1.51 Å lang. Die statischen Rechnungen ergaben für den N–O-Bindungsabstand $d_{\text{NO}} = 1.22$ Å und für den N–OH-Bindungsabstand $d_{\text{N–OH}} = 1.96$ Å (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.8: Mittelwerte der N–O(H)-Bindungsabstände (Å) während der Simulation nach Zugabe eines Elektrons.

Zeitraum / ps	$\text{NO}_2^-/\text{NO}_2\text{H}^-$	
	$d_{\text{NO}}/d_{\text{N–OH}} / \text{Å}$	$d_{\text{NO}} / \text{Å}$
0–0.135	1.30	1.28
0.135–0.252	1.45	1.31
0.290–0.387	1.51	1.31

Im nächsten Schritt (**B** in Abbildung 4.15) wird das Molekül deprotoniert. Am Ende der Simulation liegt ein Nitrit-Anion mit einem zusätzlichen Elektron vor. Außerdem ist ein weiteres Elektron vorhanden, dessen Wellenfunktion über mehrere Moleküle delokalisiert ist. Dieses Elektron befand sich am Ende der vorangegangenen Simulation (Gleichung 4.20) auf dem NO_2H^- , das nach der Wellenfunktionsoptimierung zu Beginn dieses Schrittes neutral vorliegt.



Nach der Wellenfunktionsoptimierung des Systems nach Zugabe des nächsten Elektrons

4.2 Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin

liegt das NO_2H neutral vor. Zwei gepaarte Elektronen befinden sich auf mehreren Wassermolekülen des Systems verteilt. Nach 0.1 ps befindet sich eines dieser beiden Elektronen auf dem NO_2H . Dort bleibt es bis zum Ende der Simulation. Das zweite Elektron befindet sich nach 0.1 ps auf dem H_3O , das somit neutral ist. 0.2 ps nach Beginn der Simulation befindet es sich zwischen einem Wassermolekül und dem inzwischen aus dem ersten Nitrit-Anion gebildeten Hydroxylamin. Nach 0.3 ps ist es über mehrere Moleküle des Systems delokalisiert.

Nach 0.14 ps wird das Proton, das in der vorangegangenen Simulation das Nitrit-Anion protoniert hat, wieder an das benachbarte Hydroxidation zurückübertragen. Es entsteht also NO_2^{2-} . Die beiden N–O-Abstände $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2\text{H}^-)$ und $d_{\text{N–OH}}(\text{NO}_2\text{H}^-)$ sind bis dahin im Mittel 1.32 Å bzw. 1.49 Å. Nach dem Protonentransfer steigt der N–O-Bindungsabstand $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^{2-})$ auf 1.37 Å während der ehemalige N–OH-Abstand $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^{2-})$ auf 1.38 Å sinkt. Die statischen Rechnungen für das NO_2^{2-} in Tabelle 4.4 geben einen Abstand $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^{2-})$ von 1.40 Å an.

Tabelle 4.9: Mittelwerte der N–O(H)-Bindungsabstände (Å) während der Simulation nach Zugabe eines Elektrons.

Zeitraum / ps	$\text{NO}_2\text{H}^-/\text{NO}_2^{2-}$	
	$d_{\text{N–OH}}/d_{\text{NO}}$ / Å	d_{NO} / Å
0–0.135	1.49	1.32
0.135–0.387	1.38	1.37

Zwischen den Schritten **B** und **C/C'** in Abbildung 4.15 erfolgt die Bildung von molekularem Wasserstoff H_2 , auf die später eingegangen wird. In Schritt **C** und **C'** ist gezeigt, wie im Anschluss daran das NO_2^- nach Reduktion durch zwei Elektronen durch ein benachbartes Ammoniumkation protoniert wird und ein OH^- abspaltet, so dass NO^- gebildet wird:



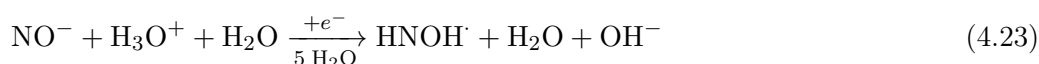
Nach der Zugabe des nächsten Elektrons liegt das NO_2^- wieder einfach negativ geladen vor. Das zusätzliche Elektron und jenes, das am Ende von Schritt **B** (Gleichung 4.21) auf dem NO_2^{2-} vorlag, sind nach der Wellenfunktionsoptimierung über mehrere Moleküle im System delokalisiert. Die Koordinaten der Schwerpunkte ihrer Ladungen sind identisch und die beiden Elektronen besitzen einen entgegengesetzten Spin. Innerhalb der ersten 0.1 ps bewegen sie sich auf das NO_2^- . Nach 0.039 ps wird eines der beiden Sauerstoffatome durch ein benachbartes Ammoniumkation protoniert. Da die Wannier-

zentren auch während der Protonierung die gleiche Koordinaten besitzen, liegt es nahe, dass beide Elektronen zeitgleich auf das NO_2^- gelangen. Die Oxidationsstufe des Stickstoffatoms ändert sich hier also von +III direkt zu +I. Gleichzeitig wird die N–O-Bindung gebrochen, so dass OH^- abgespalten wird. Das Aufweiten der N–O-Bindung und die Protonierung des Sauerstoffs erfolgen gleichzeitig. Bei diesem Vorgang handelt es sich somit um einen O^{2-} -Transfer mit gleichzeitiger Protonierung. Der Abstand der N–O-Bindung, die gebrochen wird, $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^{3-})$, beträgt vor der Protonierung 1.39 Å, der zweite N–O-Bindungsabstand $d_{\text{NO}}(\text{NO}_2^{3-})$ ist 1.34 Å. Nach der Abspaltung des Hydroxidations sinkt er auf im Mittel 1.29 Å. Die statische Rechnung ergibt einen N–O-Bindungsabstand $d_{\text{NO}}(\text{NO}^-)$ von 1.27 Å für NO^- . Das gebildete NO^- liegt im Singulettzustand vor: $^1\text{NO}^-$. Das ist deshalb bemerkenswert, weil $^3\text{NO}^-$ mit zwei Elektronen mit parallelem Spin energetisch günstiger ist als $^1\text{NO}^-$ [93], bei dem alle Elektronen entgegengesetzten Spin besitzen. Der Grund liegt darin, dass dem System in den hier vorgestellten CP-Moleküldynamiksimulationen immer die niedrigst mögliche Multiplizität (Singulett bei gerader Elektronenzahl und Duplett bei ungerader Elektronenzahl) vorgegeben war.

Tabelle 4.10: Mittelwerte der N–O-Bindungsabstände (Å) während der Simulation nach Zugabe eines Elektrons.

Zeitraum / ps	$\text{NO}_2^{3-}/\text{NO}^-$	
	$d_{\text{NO}} / \text{Å}$	$d_{\text{NO}} / \text{Å}$
0–0.039	1.39	1.34
0.039–0.387	–	1.29

Im nächsten Schritt (**D** bis **D'** in Abbildung 4.15) wird das NO^- reduziert und an beiden Atomen, Sauerstoff und Stickstoff, gleichzeitig protoniert:



Das NO^- liegt zu Beginn der Simulation als Singulett vor. Das zusätzliche Elektron befindet sich auch nach 0.1 ps auf dem H_3O -Molekül. Nach 0.2 ps befindet es sich auf dem NO^- , das zu diesem Zeitpunkt bereits zweifach protoniert ist. Die beiden Protonierungen finden 0.17 ps nach Start der Simulation innerhalb von 0.01 ps und somit simultan statt. Der N–O-Abstand $d_{\text{NO}}(\text{NO}^-/\text{HNOH})$ verlängert sich dabei von 1.30 Å auf 1.40 Å. Aus den statischen Rechnungen ergibt sich der Wert von 1.40 Å für HNOH .

Im letzten Schritt (**E** und **E'** in Abbildung 4.15) wird das neutrale HNOH durch das neu hinzugefügte Elektron reduziert und im Anschluss durch ein benachbartes Wasser-

4.2 Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin

molekül protoniert:



Das zusätzliche Elektron befindet sich von Beginn der Simulation an auf dem HNOH^- , das somit als Anion HNOH^- vorliegt. Wegen der negativen Ladung steigt der N–O-Abstand $d_{\text{NO}}(\text{HNOH}^-)$ während der ersten 0.029 ps von 1.42 Å auf 1.58 Å. Der Abstand $d_{\text{NO}}(\text{HNOH}^-)$ ist laut statischer Rechnung 1.61 Å. Nach 0.054 ps findet die Protonierung durch ein benachbartes Wassermolekül statt. Der N–O-Abstand $d_{\text{NO}}(\text{H}_2\text{NOH})$ sinkt in der Folge auf im Mittel 1.50 Å. Für Hydroxylamin H_2NOH ist er nach statischen Rechnungen 1.48 Å.

Nebenreaktion Wasserstoffbildung

Neben der Bildung von zwei Molekülen Hydroxylamin H_2NOH entstehen in Nebenreaktionen zwei Moleküle Wasserstoff H_2 .



Die Bildung des ersten der beiden Wasserstoffmoleküle erfolgt zwischen den in Abbildung 4.15 **B** und **C/C'** gezeigten Reaktionen und läuft wie folgt ab: Nach der Wellenfunktionsoptimierung zu Beginn der Simulation befinden sich zwei Elektronen gepaart nahe dem H_3O . Eines der beiden Elektronen ist das dem System regulär zugeführte Elektron, das zweite ist das am Ende des Schrittes **B** (Gleichung 4.21) solvatisiert vorliegende Elektron. Sofort nach Beginn der Simulation entfernt sich eines der drei Wasserstoffatome vom H_3O auf eine Position zwischen Molekülen des Systems. Nach 0.1 ps befinden sich beide Elektronen auf diesem Wasserstoffatom, das also als Hydridion H^- vorliegt. 0.12 ps nach Beginn der Simulation wird die H–H-Bindung zu einem Wasserstoffatom eines benachbarten H_2O ausgebildet.

Das zweite der beiden Wasserstoffmoleküle findet unter Beteiligung eines bereits gebildeten Hydroxylamins statt (Reaktionen **E/E'** und **F** in Abbildung 4.14).



Im ersten dieser beiden Schritte **E/E'** befindet sich das zusätzliche Elektron nach der Wellenfunktionsoptimierung auf dem H_3O . Nach 0.048 ps gibt dieses ein Wasserstoffatom H^\cdot ab. Dieses befindet sich nahe dem Hydroxylamins H_2NOH . Nach 0.31 ps bildet sich aus dem H^\cdot und einem Wasserstoffatom des Hydroxylamins H_2 . In der Folge sinkt der N–O-Abstand des Hydroxylamins $d_{\text{N}-\text{OH}}(\text{H}_2\text{NOH}/\text{H}_2\text{NO}^\cdot)$ von 1.47 Å auf 1.32 Å. Für die beiden Moleküle H_2NOH und $\text{H}_2\text{NO}^\cdot$ sind die N–O-Abstände nach Tabelle 4.4 1.48 Å bzw. 1.29 Å. Das $\text{H}_2\text{NO}^\cdot$ wird in der nachfolgenden Simulation (**F** in Abbildung 4.14) reduziert.



Es liegt nach der Wellenfunktionsoptimierung als H_2NO^- vor. Nach 0.028 ps findet der Protonentransfer vom benachbarten Wassermolekül zum H_2NO^- statt. Der N–O-Abstand $d_{\text{NO}}(\text{H}_2\text{NOH})$ steigt entsprechend von anfänglich 1.37 Å innerhalb von 0.028 ps auf im Mittel 1.52 Å.

4.2.4 Zusammenfassung

Die standardisierte Methode, das System ausgehend vom Nitrat-Anion schrittweise zu reduzieren, führte zur Bildung von Hydroxylamin. Die beobachteten Zwischenprodukte stimmen teils mit aus Experimenten bekannten überein. Daneben wurden weitere Zwischenprodukte beobachtet. Die weitere Reduktion des Hydroxylamins zu etwa Ammoniak konnte nicht simuliert werden. Stattdessen kam es zur Bildung von molekularem Wasserstoff.

Die Reduktion des Nitrat-Anions zum Nitrit-Anion verlief für beide Ausgangsmoleküle über Stickstoffdioxid. Die Reduktion des Nitrit-Anions zu Hydroxylamin erfolgte dagegen über zwei unterschiedliche Reaktionssequenzen.

In Abbildung 4.16 sind der Weg vom Nitrat-Anion zum Nitrit-Anion und die beiden Sequenzen vom Nitrit-Anion zum Hydroxylamin sowie die dabei beobachteten Zwischenprodukte dargestellt. Die mit einem schwarzen Kasten umrandeten Verbindungen wurden auch in der vorgestellten Literatur als Zwischenprodukte angegeben, während die übrigen in den durchgeführten CP-Moleküldynamiksimulationen aufgetreten sind.

Bei der Bildung von Stickstoffdioxid aus dem Nitrat-Anion erfolgten der Transfer des Sauerstoffs nach Reduktion und dessen Protonierung simultan (O^{2-} -Transfer), wie von Cook *et al.* [84] postuliert wurde.

Gleiches gilt für die Reaktion des Nitrit-Anions zu NO^- . Hier wurde jedoch in einer Moleküldynamiksimulation das NO_2H^- als stabiles Zwischenprodukt beobachtet. Neben dem O^{2-} -Transfer vom Nitrit-Anion zu NO^- sollte somit auch der Zwischenschritt über NO_2H^- mit anschließender Abspaltung eines Hydroxids möglich sein.

Die Hydroxidabspaltung wurde in der zweiten Reaktionssequenz beobachtet. Ausgehend vom HNO_2^- bildete sich ein in der Moleküldynamiksimulation stabiles HNO_2H^- , das durch Abspaltung des Hydroxids in HNO überging. Da sich dieses Molekül in den durchgeführten statischen Rechnungen als instabil erwies, ist es denkbar, dass es auch einen direkten Reaktionsschritt von HNO_2^- zu HNO über den O^{2-} -Transfer gibt. Was tatsächlich eintritt, liegt von den Simulationsbedingungen ab.

Nachdem das erste der beiden Hydroxylaminmoleküle gebildet wurde, erfolgten noch weitere Reaktionen an der zweiten, verbliebenen Stickstoffverbindung. Ein Grund dafür, dass das Hydroxylamin nicht weiter reduziert wurde, könnte sein, dass dieses keine geeigneten Molekülorbitale zur Verfügung hat, die das zusätzliche Elektron besetzen könnte.

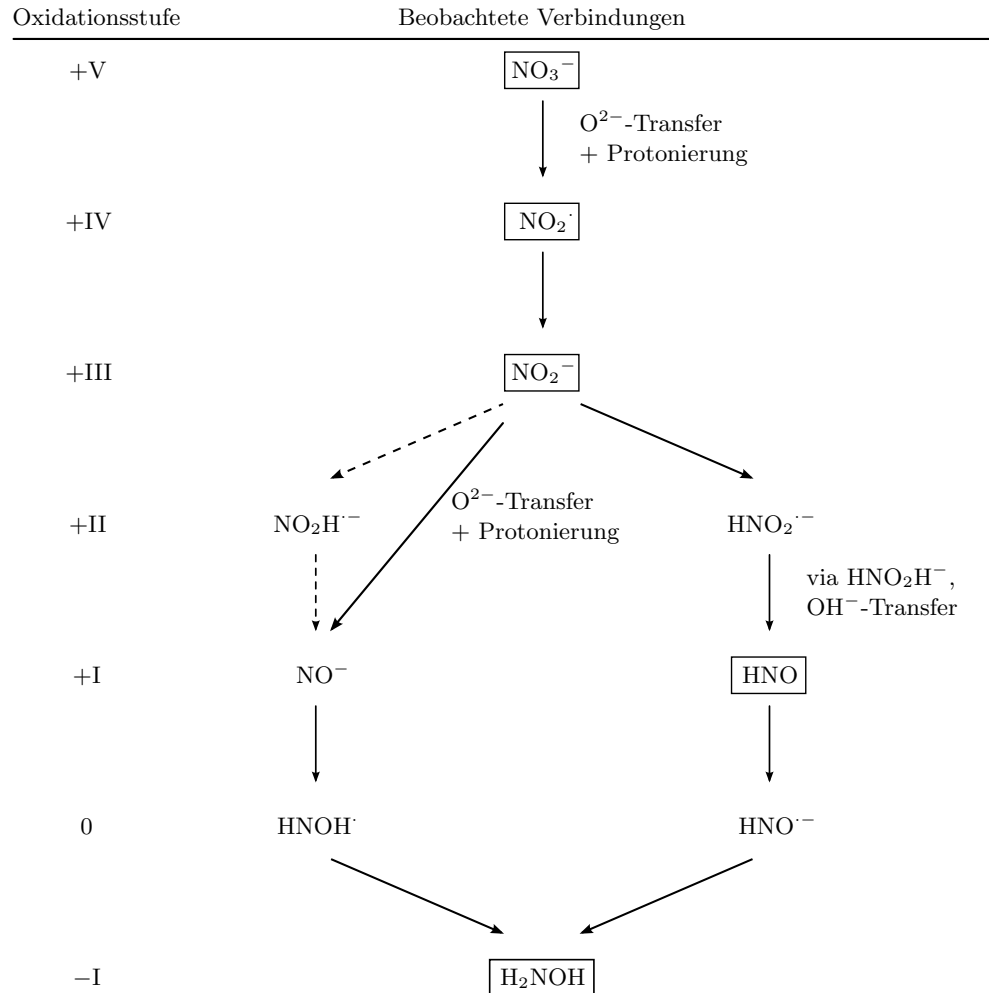


Abbildung 4.16: Die beobachteten Verbindungen in den CP-Moleküldynamiksimulationen. Die Oxidationsstufe des Stickstoffatoms der entsprechenden Verbindung ist in der linken Spalte angegeben. Die in der Literatur vorgeschlagenen Verbindungen sind mit einem schwarzen Kasten umrandet. Die durchgezogenen Pfeile geben den beobachteten Reaktionsweg an, die gestrichelten Pfeile eine dazu alternative Reaktionssequenz. In zwei Fällen erfolgt die Abspaltung des Sauerstoffatoms formal durch O^{2-} , während dieses simultan protoniert wird. In einem Fall erfolgt erst die Protonierung, dann geht ein OH^- ab.

4.3 Diskussion der Ergebnisse zur Redoxchemie von Wasser und Nitrat

Die gefundenen Mechanismen liefern interessante Einblicke in das Verhalten molekularer Systeme. Die Reaktionen sind im untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur. Dies wird auch für den gesamten Temperaturbereich, in dem Wasser flüssig ist, erwartet.

Elektrolyse von Wasser

Die Bildung von molekularem Sauerstoff in der Wasserelektrolyse kann durch die Reaktion von Radikalen in Lösung erklärt werden. Ein direkter Kontakt zwischen den Reaktionspartnern ist für die Reaktionsschritte, in denen Elektronentransfer stattfindet, nicht notwendig, da sich Elektronen in den Simulationen über Strecken von 8 Å von einem Molekül zum anderen bewegen können. Die Konzentration der reaktiven Hydroxylradikale zu Beginn der Simulationen ist höher, als es an realen Elektroden vermutlich der Fall ist. Deshalb scheint es wahrscheinlich, dass es neben den beobachteten Reaktionen noch weitere Reaktionen mit anderen Verbindungen in der Lösung gibt.

An der Bildung von molekularem Wasserstoff sind solvatisierte Elektronen beteiligt. Die im zugrunde liegenden Modell angenommenen H_3O^\cdot -Radikale trennen sich, wie in der Literatur bekannt, zu H_3O^+ und solvatisiertem Elektron auf. Die Simulationen zeigen, wie das Proton dem schnelleren Elektron im System über Protonentransfer folgt und letztlich molekularen Wasserstoff bildet. Dies ist in Übereinstimmung mit schon bekannten Ergebnissen, dass Elektronen an Defekten im Wasserstoffbrückennetzwerk des Wasser lokalisieren und Protonen vom H_3O^+ zu den Elektronen wandern, wo die Bildung von molekularem Wasserstoff erfolgt. Durch die nicht berücksichtigten Elektrodenoberflächen sollte der Mechanismus der Wasserstoffbildung stärker beeinflusst werden als der Mechanismus der Sauerstoffbildung. Der beobachtete Mechanismus in den Simulationen zur Wasserstoffbildung wird in der Realität nicht der Hauptmechanismus in der Nähe der Kathode sein. Stattdessen sollte die Adsorption von Wasserstoff bei den meisten Elektrodenmaterialien dominieren. Denn der gleiche Effekt, den die lokalisierten Elektronen auf die Protonen ausüben, sollte diese zu einer negativ geladenen Elektrode transportieren. Dort adsorbieren sie und es erfolgt die Bildung von molekularem Wasserstoff auf der Elektrodenoberfläche. Im Experiment ist neben den hier in den Moleküldynamiksimulationen beobachteten Bewegungen der Protonen durch den Raum auch ein Tunneln der Protonen möglich. Dies kann die Bildung von molekularem Wasserstoff unterstützen. In den Moleküldynamiksimulationen wird Tunneln nicht beschrieben. Dieser, in der Realität zusätzlich auftretende Effekt, ist in dem verwendeten Temperaturbereich, in dem die

Reaktion zügig abläuft, jedoch vernachlässigbar. Die Struktur $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$, die die positive Ladung eines Protons auf der Skala der durchgeführten Moleküldynamiksimulationen stabilisiert, ist in der Literatur bekannt. Ob die Ausbildung eines zweiten Wassermoleküls in den Simulationen tatsächlich durch diese Struktur verhindert wird oder eine Folge davon ist, dass das System vier freie Elektronen besitzt, sollte weiter untersucht werden.

Reduktion des Nitrat-Anions

Die für die Wasserelektrolyse verwendete Methode, sämtliche Elektronen gleich zu Beginn der Simulation dem System zuzuführen, ist hier wenig geeignet. Realistischer ist die schrittweise Zugabe der Elektronen durch Austausch von Atomen durch solche mit höherer Ordnungszahl, während gleichzeitig die Gesamtladung des Systems neutral bleibt, wie es in den Moleküldynamiksimulationen zur Reduktion des Nitrat-Anions geschehen ist.

Die Reduktion des Nitrat-Anions zu Hydroxylamin läuft in den hier durchgeführten Moleküldynamiksimulationen über Zwischenprodukte, die zum Teil mit Ergebnissen aus der praktischen Forschung übereinstimmen. Dies gilt insbesondere für die Reduktion des Nitrat-Anions zum Nitrit-Anion. Für die Reduktion des Nitrit-Anions zum Hydroxylamin wurden in dieser Arbeit zwei Wege gefunden. Dies wurde dadurch möglich, dass im System zu Beginn zwei Nitrat-Anionen vorlagen. Es scheint wahrscheinlich, dass es noch weitere Wege gibt. So ist beispielsweise die Protonierung von NO^- zu HNO denkbar, wurde jedoch nicht beobachtet. Diese Wege hängen von der Zahl der Protonen in der Lösung ab, also vom pH-Wert. Auch hier lohnt es sich, die einzelnen Reaktionsschritte im Detail zu untersuchen. Für die weitere Reduktion des zuerst gebildeten Hydroxylamins zu Ammoniak standen ausreichend Elektronen zur Verfügung. Dass stattdessen ein zweites Molekül Hydroxylamin gebildet wurde kann Zufall sein. Eine größere Zahl von Simulationen brächte weitere Erkenntnisse. Möglicherweise ist für die Reduktion von Hydroxylamin jedoch eine Oberfläche notwendig, an der das Hydroxylamin adsorbieren kann, so dass weitere Reaktionsschritte stattfinden können. In den während der Moleküldynamiksimulation entstandenen Stickstoffverbindungen mit Oxidationszahlen größer -1 bindet das Stickstoffatom an zwei oder mehr Sauerstoffatome. Im Hydroxylamin ist dies nicht mehr der Fall. Möglicherweise ist es deshalb, im Gegensatz zu den Verbindungen mit höheren Oxidationszahlen, nicht mehr in der Lage, ein zusätzliches Elektron aufzunehmen und so reduziert zu werden.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit modelliert die Situation in reinem Wasser. Die Methode, dem untersuchten System schrittweise Elektronen zuzuführen, erwies sich als erfolgreich. Ein nächster Schritt wäre, die Simulationen näher an realen Bedingungen zu modellieren. Dazu würden Elektroden in die Simulation einbezogen, die dem System ein Elektron zur Verfügung stellen. An diesen wären, neben den Reaktionen in Lösung, Oberflächenreaktionen möglich. Damit könnte die Brücke zu entsprechenden theoretischen Arbeiten geschlagen werden. Des weiteren sollten verschiedene Elektrolyte berücksichtigt werden. Weitere Reaktionen, die zur Bildung von Distickstoffoxid oder Hydrazin führen und die zwei Stickstoffverbindungen erfordern, sollten durch Anlegen entsprechender Randbedingungen, berücksichtigt werden. Auf die verhältnismäßig hohe Konzentration an reaktiven Spezies kann jedoch nicht verzichtet werden, wenn die Simulationen auf der bisherigen Zeitskala ablaufen sollen. Neben einem anderen Modellsystem sollten die einzelnen Reaktionsschritte, in Bezug auf die Reaktionsenergien, Übergangszustände und elektronische Struktur der beteiligten Moleküle, detailliert betrachtet werden. Besonders die elektronische Struktur des Hydroxylamins, im Vergleich zu den übrigen Verbindungen höherer Oxidationszahl, sollte näher betrachtet werden.

5 Methodische Vorgehensweise zur Durchführung der Simulationen

Die Car-Parrinello-Moleküldynamiksimulationen wurden mit dem CPMD-Code [28] durchgeführt. Das BLYP-Funktional [9, 10] wurde mit der lokalen Spindichte-Näherung (LSD, *engl.* local spin density) zur Beschreibung ungepaarter Elektronen benutzt. Der Zeitschritt und die fiktive Masse der Elektronen betragen 4 a.u. (0.097 fs) und 400 a.u. Zur Beschreibung der inneren Elektronen wurden Troullier-Martins Pseudopotentiale [14] verwendet. Die nicht-lokalen Teile der Pseudopotentiale wurden nach Kleinman-Bylander berechnet [94]. Die Valenzelektronen wurden durch ebene Wellen beschrieben. Der Cutoff für die Zahl der verwendeten ebenen Wellen war 85 Rydberg.

Zum Vergleich wurden statische Rechnungen mit Gaussian 03 [29] durchgeführt.

5.1 Diethyldisulfid

Geometrieoptimierung verschiedener Konformationen des Disulfids

Die Zellgröße für die Geometrieoptimierung der verschiedenen Konformationen des Disulfids betrug $10.58 \times 10.58 \times 13.23 \text{ \AA}^3$. Das Molekül war entlang der z-Achse ausgerichtet.

Potentialkurven des Disulfids

Die Zellgröße betrug $13.23 \times 7.94 \times 7.94 \text{ \AA}^3$. Das Molekül war entlang der x-Achse ausgerichtet. Im Falle der frei drehbaren Methylgruppen konnten die beiden endständigen Kohlenstoffatome C_α nur entlang der x-Achse bewegt werden. Bei den Simulationen mit den nicht frei drehbaren Methylgruppen galt dies zusätzlich für je ein an ein C_α gebundenes Wasserstoffatom. Der Abstand zwischen den beiden C_α wurde in Schritten von 0.1 Å bis auf 9.0 Å erhöht.

Disulfid in der Gasphase

Die Zelle maß $18.52 \times 13.23 \times 13.23 \text{ \AA}^3$. Das Molekül war entlang der x-Achse orientiert. Die beiden C_α konnten sich nur entlang der x-Achse bewegen. In den Moleküldynamik-

5 Methodische Vorgehensweise zur Durchführung der Simulationen

simulationen mit den nicht frei drehbaren Methylgruppen galt dies auch für je ein an ein C_α gebundenes Wasserstoffatom. Die Temperatur wurde während der Äquilibration eingestellt und während der darauf folgenden Simulation nicht beeinflusst.

Der Abstand zwischen den beiden C_α wurde mit Zuggeschwindigkeiten von 4, 11 und 22 m s^{-1} ($2 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ a.u.) konstant vergrößert, bis das Molekül auf 7.0 oder 9.0 Å gestreckt war.

Disulfid in Lösung

Die Größe der Zelle betrug $13.23 \times 10.58 \times 10.58 \text{ \AA}^3$. Das System wurde bei einem festgehaltenen Abstand der endständigen Kohlenstoffatome von 8.0 Å äquilibriert.

Das System bestand aus 4 Natrium-Kationen und 4 OH^- ($c_{\text{NaOH}} = 4.48 \text{ mol L}^{-1}$, 1 Diethyldisulfid-Molekül ($c_{\text{Disulfid}} = 1.12 \text{ mol L}^{-1}$) und 37 NH_3 -Molekülen. Die Dichte des Systems betrug 1.02 g cm^{-3} . Die Multiplizität des Systems war Singulett, die Gesamtladung null. Es wurden 21 Simulationen bei verschiedenen Temperaturen (200, 220 und 240 K) durchgeführt. Sowohl die Temperatur der Kerne als auch die der Elektronen wurde mit Nosé-Hoover-Ketten-Thermostate [15–17] konstant gehalten. Die Frequenz für die Kerne war 3300 cm^{-1} , die der Elektronen etwa dreimal so groß (10000 cm^{-1}). Die Simulationen wurden so lange durchgeführt, bis der Abstand der endständigen Kohlenstoffatome 9.0 Å betrug. Aus den drei verwendeten Zuggeschwindigkeiten 11, 22 und 44 m s^{-1} resultieren 94 490, 47 240 und 23 620 Simulationsschritte (entsprechen Simulationsdauern von 9.14, 4.57 und 2.29 ps). In drei Simulationen wurde der Abstand der endständigen Kohlenstoffatome für 94 490 Simulationsschritte konstant gehalten.

5.2 Elektrolyse von Wasser

Die Abmessungen der Zelle betragen $13.23 \times 13.23 \times 13.23 \text{ \AA}^3$. Die Startgeometrien wurden durch Äquilibration der wässrigen Lösungen von 8 OH^- bzw. 4 H_3O^+ erhalten. Die Simulationen wurden gestartet, indem die Gesamtladung des jeweiligen Systems gleich null gesetzt wurde.

Für die Simulation im Anodenraum war das System aus 69 H_2O und 8 OH^\cdot zusammengesetzt ($c_{\text{OH}} = 5.74 \text{ mol L}^{-1}$), was einer Dichte von 0.99 g cm^{-3} entspricht. Die Multiplizität des Systems war Singulett und die Gesamtladung null. Es lagen also 4 Hydroxylradikale mit α - und 4 Hydroxylradikale mit β -Spin vor. Sowohl die Temperatur der Kerne (300, 325 und 350 K) als auch die der Elektronen (0.08 a.u.) wurde mit Nosé-Hoover-Ketten-Thermostaten [15–17] festgehalten. Die Frequenz für den Kerntermostat war 3200 cm^{-1} , die für den Elektronthermostat war etwa dreimal so groß (10000 cm^{-1}). Die Simulationen wurden so lange durchgeführt, bis stabile Pro-

dukte vorlagen (36 000–72 000 Simulationsschritte, das entspricht einem Zeitraum von 3.5–7.0 ps).

Für die Simulation im Kathodenraum bestand das System aus 73 H₂O und 4 H₃O ($c_{\text{H}_3\text{O}} = 2.87 \text{ mol L}^{-1}$). Die Dichte dieses Systems betrug 1.00 g cm^{-3} . Auch hier war die Multiplizität des Systems ein Singulett und die Gesamtladung null. Die Temperatur der Kerne wurden auch hier konstant gehalten (300, 325 und 350 K) und die fiktive kinetische Energie der Elektronen (0.04 a.u.) mit Nosé-Hoover-Ketten-Thermostaten konstant gehalten. Die Frequenzen der Kern- und Elektronthermostate entsprachen denen für die Simulationen im Anodenraum. Die Länge der Simulationen betrug 15 000 Simulationsschritte (entspricht einem Zeitraum von 1.45 ps).

5.3 Reduktion des Nitrat-Anions

Die Zellgröße betrug $13.23 \times 13.23 \times 13.23 \text{ \AA}^3$. Die Multiplizität des Gesamtsystems war ein Singulett (gerade Anzahl an Elektronen) oder Duplett (ungerade Anzahl an Elektronen), die Gesamtladung null.

Das System bestand während der Äquilibration aus 52 H₂O, 16 NH₃, 2 NO₃⁻ und 2 NH₂⁺ ($c_{\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-} = 1.43 \text{ mol L}^{-1}$). Dem System wurden 16 Elektronen zugeführt, indem die Stickstoffatome der 16 NH₃ schrittweise durch Sauerstoffatome ersetzt wurden, jeweils gefolgt von einer Wellenfunktionsoptimierung. Auf diese folgte die Moleküldynamiksimulation von 4 000 Schritten (entspricht einem Zeitraum von 0.39 ps).

Literaturverzeichnis

- [1] I.N. Levine, Quantum Chemistry, Pearson Prentice Hall, 6. Auflage, 2009.
- [2] A. Szabo und N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications, Inc., 1996.
- [3] E. Engel und R.M. Dreizler, Density Functional Theory - An Advanced Course, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2011.
- [4] M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch und A. Caglar, Numerische Simulation in der Moleküldynamik, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2004.
- [5] D. Marx und J. Hutter, Ab Initio Molecular Dynamics - Basic Theory and advanced Methods, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [6] M. Born und R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Physik* 84 (1927) 457–484.
- [7] P. Hohenberg und W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 B (1964) 864–871.
- [8] W. Kohn und L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 A (1965) 1133–1138.
- [9] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [10] C. Lee, W. Yang und R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [11] A.D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377.
- [12] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.

- [13] R. Car und M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471–2474.
- [14] N. Troullier und J.L. Martins, Efficient Pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993–2006.
- [15] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* 52 (1984) 255–268.
- [16] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511–519.
- [17] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695–1697.
- [18] G.J. Martyna, M.L. Klein und M. Tuckerman, Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2635–2643.
- [19] M.E. Tuckerman und M. Parrinello, Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 1302–1315.
- [20] G.H. Wannier, The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals, *Phys. Rev.* 52 (1937) 191–197.
- [21] I.B. Baldus und F. Gräter, Mechanical Force Can Fine-Tune Redox Potentials of Disulfide Bonds, *Biophys. J.* 102 (2012) 622–629.
- [22] W. Li und F. Gräter, Atomistic Evidence of How Force Dynamically Regulates Thiol/Disulfide Exchange, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16790–16795.
- [23] F. Hofbauer und I. Frank, Disulfide Bond Cleavage: A Redox Reaction Without Electron Transfer, *Chem.–Eur. J.* 16 (2010) 5097–5101.
- [24] E.M. Lupton, F. Achenbach, J. Weis, C. Bräuchle und I. Frank, Molecular origins of adhesive failure: Siloxane elastomers pulled from a silica surface, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 125420-1–9.
- [25] J. Friedrichs, M. Lüsßmann und I. Frank, Conservation of Orbital Symmetry can be Circumvented in Mechanically Induced Reactions, *ChemPhysChem* 11 (2010) 3339–3342.

- [26] P. Dopieralski, J. Ribas-Arino und D. Marx, Force-Transformed Free-Energy Surfaces and Trajectory-Shooting Simulations Reveal the Mechano-Stereochemistry of Cyclopropane Ring-Opening Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 7105–7108.
- [27] S. Garcia-Manyes, J. Liang, R. Szoszkiewicz, T.-L. Kuo und J.M. Fernández, Force-activated reactivity switch in a bimolecular chemical reaction, *Nature Chem.* 1 (2009) 236–242.
- [28] CPMD-Version 3.13,
CPMD, <http://www.cpmc.org/>,
Copyright IBM Corp 1990–2008,
Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997–2001.
- [29] Gaussian 03, Revision D.01,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven,
K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann,
O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski,
P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [30] R. Bhattacharyya, D. Pal und P. Chakrabarti, Disulfide bonds, their stereospecific environment and conservation in protein structures, *Protein Eng., Des. Sel.* 17 (2004) 795–808.

- [31] S. Improta, A.S. Politou und A. Pastore, Immunoglobulin-like modules from titin I-band: extensible components of muscle elasticity, *Structure* 4 (1996) 323–337.
- [32] F. Hofbauer und I. Frank, CPMD simulation of a bimolecular chemical reaction: nucleophilic attack of a disulfide bond under mechanical stress, *Chem.–Eur. J.* 18 (2012) 16332–16338.
- [33] P.A. Fernandes und M.J. Ramos, Theoretical Insights into the Mechanism for Thiol/Disulfid Exchange, *Chem.–Eur. J.* 10 (2004) 257–266.
- [34] A.F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 101. Auflage (1995).
- [35] W.L. Jolly, *Inorganic Chemistry of Nitrogen*, W.A. Benjamin Inc., New York (1964).
- [36] H. Stephen und T. Stephen (Herausgeber), *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Band 1, Pergamon Press, Oxford (1963).
- [37] P.W. Hemily, Structures Cristallines des Hydrates de la Soude. I. Structure Cristalline de $\text{NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.* 10 (1957) 37–44.
- [38] G. Beurskens und G.A. Jeffrey, On the Ionic Hydration Polyhedra in the Crystal Structure of Sodium Hydroxide Tetrahydrate and the Hydrogen Bonding of the Hydroxide Ion, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 924–929.
- [39] D. Mootz und R. Seidel, Zum System Natriumhydroxid-Wasser Die Kristallstruktur der metastabilen Phase $\beta\text{-NaOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Z. anorg. allg. Chem.* 582 (1990) 162–168.
- [40] D. Mootz, H. Rütter und R. Wiskemann, Hydrate schwacher und starker Basen. XI. Die Kristallstrukturen von $\text{NaOH}\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Eine Präzisierung, *Z. anorg. allg. Chem.* 620 (1994) 1509–1513.
- [41] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello und R. Car, “Ab initio” liquid water, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 9080–9089.
- [42] P.L. Silvestrelli und M. Parrinello, Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 3572–3580.
- [43] P.L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter und M. Parrinello, Autoionization in Liquid Water, *Science* 291 (2001) 2121–2124.
- [44] B. Chen, I. Ivanov, M.L. Klein und M. Parrinello, Hydrogen Bonding in Water, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 215503-1–4.

- [45] I-F.W. Kuo, C.J. Mundy, M.J. McGrath, J.I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M.L. Klein, F. Mohamed, M. Krack und M. Parrinello, Liquid Water from First Principles: Investigation of Different Sampling Approaches, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12990–12998.
- [46] H.-S. Lee und M.E. Tuckerman, Structure of liquid water at ambient temperature from *ab initio* molecular dynamics performed in the complete basis set limit, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 154507-1–14.
- [47] S. Izvekov und G.A. Voth, Car-Parrinello molecular dynamics simulation of liquid water: New results, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 10372–10376.
- [48] F. Hofbauer und I. Frank, Electrolysis of Water in the Diffusion Layer: First-Principles Molecular Dynamics Simulation, *Chem.–Eur. J.* 18 (2012) 277–282.
- [49] Y. Wang und P.B. Balbuena, Ab Initio Molecular Dynamics Simulations of the Oxygen Reduction Reaction on a Pt(111) Surface in the Presence of Hydrated Hydronium $(\text{H}_3\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_2$: Direct or Series Pathway?, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14896–14907.
- [50] J. Rossmeisl, A. Logadottir und J.K. Nørskov, Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces, *Chem. Phys.* 319 (2005) 178–184.
- [51] J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, C.D. Taylor, M.J. Janik und M. Neurock, Calculated Phase Diagrams for the Electrochemical Oxidation and Reduction of Water over Pt(111), *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21833–21839.
- [52] C. Miller, P. Cuendet und M. Grätzel, Adsorbed ω -Hydroxy Thiol Monolayers on Gold Electrodes: Evidence for Electron Tunneling to Redox Species in Solution, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 877–886.
- [53] I. Tavernelli, R. Vuilleumier und M. Sprik, *Ab Initio* Molecular Dynamics for Molecules with Variable Numbers of Electrons, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 213002-1–4.
- [54] J. Blumberger und M. Sprik, Free Energy of Oxidation of Metal Aqua Ions by an Enforced Change of Coordination, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6529–6535.
- [55] M. Sprik, Computation of the $\text{p}K$ of liquid water using coordination constraints, *Chem. Phys.* 258 (2000) 139–150.

- [56] G.I. Gellene und R.F. Porter, Experimental evidence for metastable states of D_3O and its monohydrate by neutralized ion beam spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 5570–5576.
- [57] M. Kongshaug, H.B. Steen und B. Cercek, Evidence that $e_{\text{aq}}^- + H_3O_{\text{aq}}^+$ does not give H Atoms, and that the Major Fraction of the Residual Hydrogen in γ -Radiolysed Water is not H Atoms, *Nature Phys. Sci.* 234 (1971) 97–98.
- [58] K.S.E. Niblaeus, B.O. Roos und P.E.M. Siegbahn, Theoretical studies on the stability of the H_3O radical based on ab initio UHF-CI calculations, *Chem. Phys.* 25 (1977) 207–213.
- [59] A.L. Sobolewski und W. Domcke, Hydrated hydronium: a cluster model of the solvated electron?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4–10.
- [60] S.K. Chulkov, N.F. Stepanov und Y.V. Novakovskaya, Stationary States and Dissociation of H_3O Radical in Water Clusters, *Russ. J. Phys. Chem. A* 83 (2009) 798–808.
- [61] F. Uhlig, O. Marsalek und P. Jungwirth, From a localized H_3O radical to a delocalized $H_3O^+ \cdots e^-$ solvent-separated pair by sequential hydration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 14003–13009.
- [62] X. Luo, P.R. Fleming und T.R. Rizzo, Vibrational overtone spectroscopy of the $4\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{OH}'}$ combination level of $HOOH$ via sequential local mode–local mode excitation, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 5659–5667.
- [63] E.S. Stoyanov, I.V. Stoyanova und C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1484–1485.
- [64] M. Faraday, Experimental Researches in Electricity.–Seventh Series, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 124 (1834) 77–122.
- [65] P. Santamaria, Nitrate in vegetables: toxicity, content, intake and EC regulation, *J. Sci. Food Agric.* 86 (2006) 10–17.
- [66] S. Curry, Methemoglobinemia, *Ann. Emerg. Med.* 11 (1982) 214–221.
- [67] C.J. Johnson und B.C. Kross, Continuing Importance of Nitrate Contamination of Groundwater and Wells in Rural Areas, *Am. J. Ind. Med.* 18 (1990) 449–456.

- [68] P. Jakszyn und C.A. González, Nitrosamine and related food intake and gastric and oesophageal cancer risk: A systematic review of the epidemiological evidence, *World J. Gastroenterol.* 12 (2006) 4296–4303.
- [69] J.C. Fanning, The chemical reduction of nitrate in aqueous solution, *Coord. Chem. Rev.* 199 (2000) 159–179.
- [70] S. Ghafari, M. Hasan und M.K. Aroua, Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3965–3974.
- [71] D. Reyter, D. Bélanger und L. Roué, Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio, *Water Res.* 44 (2010) 1918–1926.
- [72] M. Dortsiou und G. Kyriacou, Electrochemical reduction of nitrate on bismuth cathodes, *J. Electroanal. Chem.* 630 (2009) 69–74.
- [73] I. Katsounaros und G. Kyriacou, Influence of nitrate concentration on its electrochemical reduction on tin cathode: Identification of reaction intermediates, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5477–5484.
- [74] G.E. Dima, A.C.A. de Vooy und M.T.M. Koper, Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 554–555 (2003) 15–23.
- [75] Z. Mácová und K. Bouzek, Electrocatalytic activity of copper alloys for NO₃[−] reduction in a weakly alkaline solution Part 1: Copper-zinc, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1203–1211.
- [76] M.C.P.M. da Cunha, J.P.I. De Souza und F.C. Nart, Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum–Rhodium Alloy Electrodes, *Langmuir* 16 (2000) 771–777.
- [77] G.E. Dima, G.L. Beltramo und M.T.M. Koper, Nitrate reduction on single-crystal platinum electrodes, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4318–4326.
- [78] S.-E. Bae, K.L. Stewart und A.A. Gewirth, Nitrate Adsorption and Reduction on Cu(100) in Acidic Solution, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10171–10180.
- [79] E. Fois, A. Gamba und G. Tabacchi, First-principles simulation of the intracage oxidation of nitrite to nitrate sodalite, *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000) 1–6.

- [80] P. Salvador, J.E. Curtis, D.J. Tobias und P. Jungwirth, Polarizability of the nitrate anion and its solvation at the air/water interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3752–3757.
- [81] M.T. de Groot und M.T.M. Koper, The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum, *J. Electroanal. Chem.* 562 (2004) 81–94.
- [82] G. Kyriacou und I. Katsounaros in *Electrolysis: theory, types and applications*, S. Kuai und J. Meng (Herausgeber), S. 327 ff., Nova Science Publ., New York (2010).
- [83] M. Fedurco, P. Kedzierzawski und J. Augustynksi, Effect of Multivalent Cations upon Reduction of Nitrate Ions at the Ag Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2569–2572.
- [84] A.R. Cook, N. Dimitrijevic, B.W. Dreyfus, D. Meisel, L.A. Curtiss und D.M. Camaioni, Reducing Radicals in Nitrate Solutions. The NO_3^{2-} System Revisited, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3658–3666.
- [85] E.E. Ferapontova und N.V. Fedorovich, Effect of cation adsorption on the kinetics of anion electroreduction Part I. Effect of the adsorption of inorganic cations in small concentrations on the kinetics of anion electroreduction with different elementary steps of discharge, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 26–36.
- [86] M. Machida, K. Sato, K. Ishibashi, M.A. Hasnat und K. Ikeue, Electrocatalytic nitrate hydrogenation over an H^+ -conducting solid polymer electrolyte membrane-modified cathode assembly, *Chem. Commun.* (2006), 732–734.
- [87] D. De, J.D. Englehardt und E.E. Kalu, Electroreduction of Nitrate and Nitrite Ion on a Platinum-Group-Metal Catalyst-Modified Carbon Fiber Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4573–4579.
- [88] M.A. Bhat, P.P. Ingole, V.R. Chaudhari und S.K. Haram, Mechanistic aspects of nitrate ion reduction on silver electrode: estimation of $\text{O}-\text{NO}_2^-$ bond dissociation energy using cyclic voltammetry, *New J. Chem.* 33 (2009) 207–210.
- [89] S.D. Babenko, V.A. Benderskii, YA.M. Zolotovskii und A.G. Krivenko, Photocurrent kinetics at the electron emission from a metal into electrolyte solution; Part II. Solutions without acceptors and solutions of N_2O , NO_2^- , NO_3^- , *J. Electroanal. Chem.* 76 (1977) 347–365.

Literaturverzeichnis

- [90] L.J.J. Janssen, Reduction of nitric oxide at a flow-through mercury plated nickel electrode, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 811–815.
- [91] A.C.A. de Vooy, G.L. Beltramo, B. van Riet, J.A.R. van Veen, M.T.M. Koper, Mechanisms of electrochemical reduction and oxidation of nitric oxide, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1307–1314.
- [92] S.F. Nelsen, H.Q. Tran, R.F. Ismagilov, M.T. Ramm, L.-J. Chen und D.R. Powell, Structural Information from Hydrazine Radical Cation Optical Absorption Spectra, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 2536–2543.
- [93] K.M. Miranda, The chemistry of nitroxyl (HNO) and implications in biology, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 433–455.
- [94] L. Kleinman und D.M. Bylander, Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 1425–1428.

Publikationen

Towards carbohydrate derivatives of the $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ fragment

M. Hinrichs, F.R. Hofbauer, P. Klüfers

Chemistry - A European Journal 12 (2006) 4675–4683

Oxacalix[3]arene complexes with the $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ fragment

M. Hinrichs, F.R. Hofbauer, P. Klüfers, M. Suhanji

Inorganic Chemistry 45 (2006) 6688–6693

Electrophilicity parameters for 2-benzylidene-indan-1,3-diones – a systematic extension of the benzhydrylium based electrophilicity scale

S.T.A. Berger, F.H. Seeliger, F. Hofbauer, H. Mayr

Organic & Biomolecular Chemistry 5 (2007) 3020–3026

Single-molecule mechanics: breaking bonds at a stretch

I. Frank, F. Hofbauer

Nature Chemistry 1 (2009) 180–181

Disulfide bond cleavage: a redox reaction without electron transfer

F. Hofbauer, I. Frank

Chemistry – A European Journal 16 (2010) 5097–5101

Electrolysis of Water in the Diffusion Layer: First-Principles Molecular Dynamics Simulation

F. Hofbauer, I. Frank

Chemistry – A European Journal 18 (2012) 277–282

CPMD simulation of a bimolecular chemical reaction: nucleophilic attack of a disulfide bond under mechanical stress

F. Hofbauer, I. Frank

Chemistry – A European Journal 18 (2012) 16332–16338

Lebenslauf

Florian Richard Hofbauer, geb. 6. März 1979 in München

- 1998 Allgemeinen Hochschulreife
 (Franz-Ludwig-von-Erthal-Gymnasium, Lohr am Main)
- 2000–2002 Ausbildung zum Biologisch-Technischen Assistenten
 (Europa Fachhochschule Fresenius, Idstein)
- 2002–2005 Studium Bachelor Chemie
 (Ludwig-Maximilians-Universität, München)
- 2005–2007 Studium Master Chemie
 (Ludwig-Maximilians-Universität, München)
- 2008–2012 Promotionsstudium
 (Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, Hannover)

Erklärung

Hierdurch erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 20. März 2013

Florian Hofbauer