

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Warum nichtionische Tenside?	1
1.2	Hydrophober Effekt	2
1.2.1	Hydrophobe Hydratation	2
1.2.2	Hydrophobe Wechselwirkung	6
1.3	Zu dieser Arbeit	8
2	Zur Technik der Molekulardynamik Simulation	11
2.1	Vorbemerkung	11
2.2	Das Wechselwirkungsmodell	12
2.3	Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen	15
2.3.1	Klassische Ewald-Summation	16
2.3.2	Particle-Mesh Ewald Algorithmus	19
2.4	Behandlung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen	22
2.5	Druck	22
2.6	MD-Simulation	24
3	Das Potentialmodell	27
3.1	Ein Potentialmodell für Fettalkoholethoxylate	27
3.1.1	United-Atom und All-Atom Modelle für Alkylgruppen	28
3.1.2	Die Polyoxyethylen-Kette	30
3.1.3	Ein ab initio Torsionspotential für β -oxy-ständige Hydroxylgruppen	34
3.1.4	Das HENKEL-Kraftfeld	36
3.2	Das Wassermmodell	42
4	MD-Simulationen	47
4.1	Aufbau der Simulationen	47
4.2	Protokoll der Simulationen	48
5	Struktur	51
5.1	Struktur der Tenside	51
5.1.1	Gyrationsradien	51

5.1.2	Konformationsverteilungen	57
5.2	Struktur der Hydrathülle	60
5.2.1	Paarverteilungen	60
5.2.2	Korrelationen: Wasser–Tensid	62
5.2.3	Partitionierung des Hydrathüllenvolumens	70
5.2.4	Korrelationen: Wasser–Wasser	73
5.3	Zusammenfassung	84
6	Energetik	87
6.1	Paarwechselwirkungen in der Hydrathülle	87
6.2	Energetik der Hydratation	92
6.2.1	Potentielle Energie im Bereich der Hydrathülle	93
6.2.2	Zur räumlichen Struktur der Hydratationsenergien	96
6.2.3	Energiebilanz und partielle molare Wärmekapazität	99
6.2.4	Zur Temperaturabhängigkeit der Hydratationsenergien	102
6.3	Zur Topologie des Wasserstoffbrücken–Netzwerkes	105
6.4	Zusammenfassung	115
7	Hydrophobe Wechselwirkung	117
7.1	Zur Berechnung freier Hydratations–Energien	117
7.1.1	Die Widom–Testteilchen Methode	117
7.1.2	Effiziente Reduktion des Sampling–Volumens	122
7.1.3	Test an einem einfachen Modellsystem: Das Profil der freien Energie des Systems Ne...Ne//TIP3P	124
7.1.4	Das “Quantified Hydrophobic Interaction” (QHI) Modell	127
7.2	Temperaturabhängigkeit der hydrophoben Wechselwirkung	131
7.2.1	Ergebnisse des QHI–Modells	131
7.2.2	Profil der freien Energie	137
7.3	Halb–empirische Beschreibung der Trübungspunkte	140
7.4	Zusammenfassung	144
8	Zusammenfassung	147
A	Verwendete Symbole	151
B	Korrekturterme für kurzreichweitige Wechselwirkungen	153
B.1	Allgemein	154
B.2	Sphärischer Cutoff	154
B.3	Kubischer Cutoff	155
B.4	Korrekturterme für Mischungen	155
C	Double Particle Insertion (DPI)	157

D Tabellen	159
D.1 Protokoll der Tensid-/Tensid-Fragment Simulationen	159
D.2 Potentielle Energie des Wassers in Bulk und Shell	162
D.3 Paarwechselwirkung des Wassers in Bulk und Shell	165
D.4 Exzess chemisches Potential von Neon in Bulk und Shell	171
Literaturverzeichnis	175