

## WEICHE MATERIE

# Wasser in Grenzen

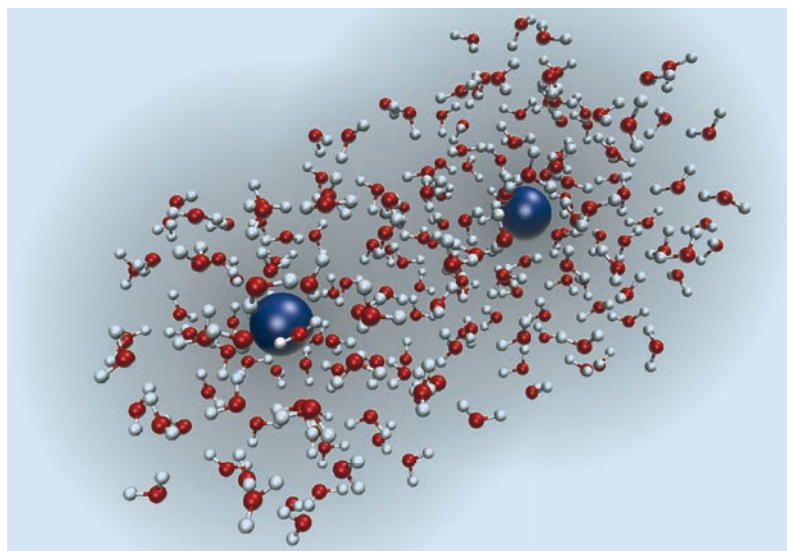
An Grenzflächen bilden Wassermoleküle eine Schicht mit völlig neuartigen Eigenschaften.

Stephan Gekle

Flüssiges Wasser und Eis sind zwar chemisch identisch, haben aber physikalisch völlig unterschiedliche Eigenschaften. Weit weniger geläufig ist die Tatsache, dass Wasser auch im flüssigen Zustand nicht immer gleich ist. Grund ist die räumlich ausgedehnte Struktur des Netzwerks aus Wasserstoffbrücken. Wird dieses nämlich von einer Grenzfläche durchschnitten, entsteht ein neuer Typus flüssigen Wassers: Grenzflächenwasser. Dessen Eigenschaften unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht und oft fundamental von normalem, flüssigem Wasser („Bulk“-Wasser).

**F**lüssiges Wasser ist die wichtigste Substanz auf unserem Planeten, ohne die Leben in der bekannten Form nicht möglich wäre. Jahrzehntelange Forschung hat zu einem guten, wenngleich längst nicht vollständigen, Verständnis von Bulk-Wasser auf molekularer Ebene geführt. In direkter Nachbarschaft zu einer Begrenzung jedoch bilden die Wassermoleküle eine dünne Schicht mit oftmals gänzlich neuen Eigenschaften. Dieses Grenzflächenwasser, das z. B. in der Umgebung von Zellmembranen, Proteinen oder auch makroskopischen Oberflächen auftritt, ist in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus der wissenschaftlichen Anstrengungen von Physikern, Chemikern und zum Teil auch Biologen gerückt. In lebenden Zellen ist die Konzentration an biologischen Molekülen oft sogar so hoch, dass ein Großteil des Wassers in solchen Grenzschichten vorliegt [1]. Trotzdem galt Wasser lange Zeit nur als passive Hintergrundsubstanz für biologische Prozesse – deutlich weniger interessant als Proteine oder DNA. Inzwischen aber wird die zentrale Rolle von Wasser als aktiver, gleichwertiger Partner in der Maschinerie des Lebens immer deutlicher.

Flüssiges Wasser bildet ein molekulares Netzwerk, in dem jedes Wassermolekül mit durchschnittlich knapp vier Nachbarn verbunden ist. Zentrales Bindeglied sind dabei die Wasserstoffbrücken (H-Brücken). Bei diesen handelt es sich um intermolekulare Bindungen zwischen einem partiell positiv geladenen Wasserstoffatom und einem partiell negativ geladenen Partner. In reinem Wasser ist letzterer immer das Sauerstoffatom eines anderen Wassermoleküls, an Grenzflächen jedoch können auch H-Brücken zwischen Wasser und dem begrenzenden Molekül entstehen. Die Bindungsenergie einer typischen Wasserstoffbrücke in Wasser liegt bei etwa  $4k_B T$ . In reinem flüssigen Wasser



besitzt jedes Molekül im Schnitt  $n_{HB} = 3,5$  H-Brücken [1]. Die Tatsache, dass  $n_{HB} < 4$  ist, also kleiner als die Zahl der Bindungen in einer idealen tetraedrischen Struktur, belegt den Einfluss thermischer Fluktuationen und den transienten Charakter des Netzwerks.

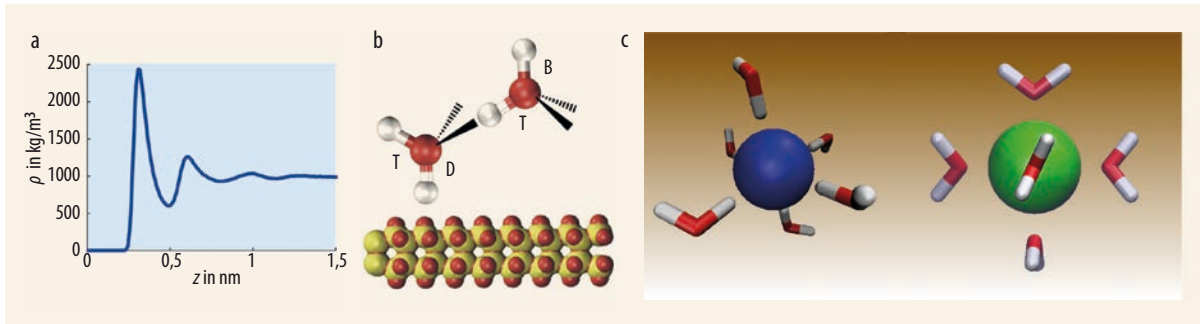
Grenzschichten können makroskopisch ausgedehnt sein, z. B. an der Oberfläche eines Wassertropfens, oder aber aus nur wenigen Molekülen bestehen wie in der Umgebung von gelösten Salzionen. Grenzflächen lassen sich grob in zwei Kategorien unterteilen: hydrophil (benetzbar) und hydrophob (wasserabweisend). Hydrophile Grenzflächen enthalten (partiell) geladene Atome und sind damit polar, sodass sie mit den angrenzenden Wassermolekülen H-Brücken ausbilden können. Hydrophobe Oberflächen wie Kohlenwasserstoffe dagegen sind unpolar und können keine Wasserstoffbrücken ausbilden. Eine gewisse Sonderrolle spielen aufgrund von Kapillarwellen die Luft-Wasser-

In Wasser bildet sich ein komplexes Netzwerk von Wasserstoffbrücken aus, das wesentlich die Eigenschaften bestimmt.

## KOMPAKT

- Wasser in unmittelbarer Nachbarschaft von Grenzflächen besitzt völlig andere Eigenschaften als Wasser im freien Volumen (Bulk).
- Die Wassermoleküle in der Grenzschicht haben eine bevorzugte Orientierung, aber auch eine deutlich veränderte Translations- und Rotationsdynamik.
- In biologischen Zellen liegt ein großer Teil des Wassers als Grenzflächenwasser in der Umgebung von Proteinen, DNA oder Membranen vor und spielt daher eine wichtige Rolle bei biologischen Prozessen.

Jun.-Prof. Dr. Stephan Gekle, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth



**Abb. 1** Die Wasserdichte nahe einer planaren hydrophoben Grenzfläche oszilliert stark (a), erst in einem Abstand von  $z \approx 1$  nm stellt sich die Bulkdicke ein. Dieser Effekt ist hier anhand von Molekulardynamik-Daten gezeigt und mit Röntgenstreuung messbar [2]. Die intramole-

kularen OH-Verbindungsvektoren (b) zwischen Sauerstoff (rot) und Wasserstoff (weiß) an einer neutralen, hydrophoben Grenzschicht besitzen drei bevorzugte Orientierungen [3]: zur Grenzfläche hinzeigend (D), etwa parallel dazu (T) oder senkrecht (B). An ge-

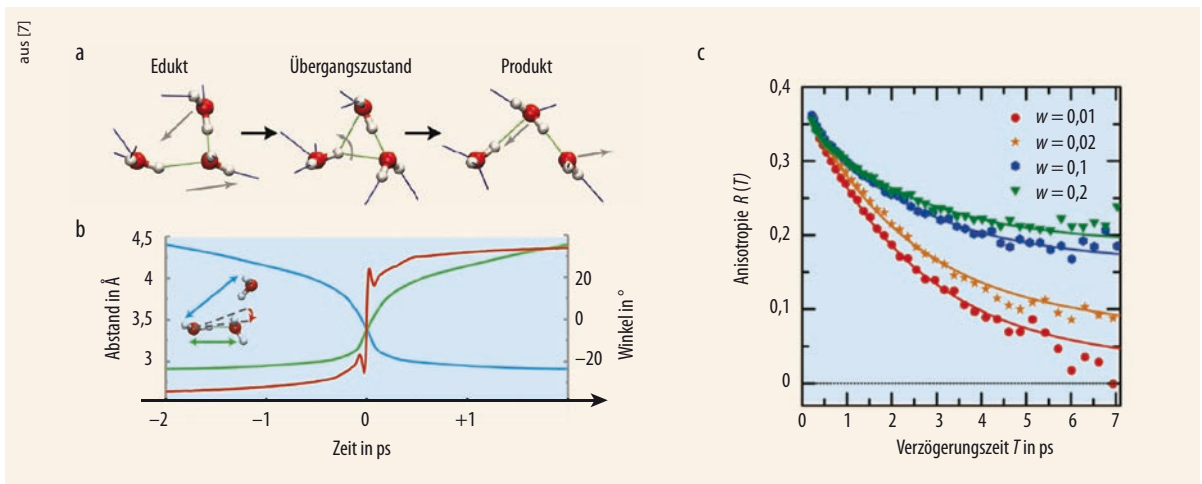
ladenen Oberflächen spielt die Ladung eine Rolle (c): In der Nähe eines Anions (blaue Kugel) orientieren sich die partiell positiv geladenen Wasserstoffatome zum Ion hin, in der Nähe eines Kations (grüne Kugel) die negativ geladenen Sauerstoffatome.

Grenzflächen, die aber nicht Thema dieses Artikels sind.

Da Wasserstoffbrücken energetisch günstig sind, versucht das Wasserstoffbrückennetzwerk, ungebundene Wasserstoffatome (sog. Dangling Bonds) möglichst zu vermeiden. In der Umgebung eines kleinen, nicht mehr als etwa 1 nm großen Solutpartikels gelingt das auch weitgehend, selbst wenn das Partikel stark hydrophob ist. Für größere, flache hydrophobe Grenzflächen ist dies jedoch nicht mehr der Fall (Abb. 1a, b). In diesem Fall zeigen die Wassermoleküle im zeitlichen Mittel mit einem ihrer OH-Vektoren zur Grenzfläche hin und richten den zweiten weitgehend parallel dazu aus. Dadurch müssen sie nur eine Wasserstoffbrücke pro Grenzflächenmolekül „opfern“ [3]. Diese Konfiguration wurde bereits vor vielen Jahren durch Molekulardynamik-Simulationen (Infokasten) vorhergesagt [4] und lässt sich mittlerweile auch experimentell nachweisen: Da Dangling Bonds keinen negativ geladenen Partner (also keine H-Brücke) besitzen, verstärkt sich die intramolekulare Bindung zum Sauer-

stoffatom des Wassermoleküls. Letzteres wiederum führt zu einer Blauverschiebung der Vibrationsfrequenz, die durch Infrarot-Spektroskopie detektiert wird.

Hydrophile Grenzflächen sind polar und können mit dem Wasser Wasserstoffbrücken ausbilden. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Wasserstruktur in der Umgebung eines einfachen kugelförmigen Salzion (Abb. 1c), wo die Grenzschicht nur aus einigen wenigen Wassermolekülen besteht. Für negativ geladene Anionen zeigt jeweils einer der beiden OH-Vektoren des Umgebungswassers zum Salzion hin, während sich die Sauerstoffatome für positiv geladene Kationen in der Nähe des Ions anlagern. Dieser Unterschied spiegelt sich in der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zwischen Ion und Wasser wider, die über die Lösungsenergie makroskopisch messbar ist: Vergleicht man nämlich zwei Ionen von (nahezu) gleichem Radius wie  $F^-$  und  $K^+$ , so besitzt das Anion eine betragsmäßig deutlich höhere Lösungsenergie und fühlt sich damit in Wasser „wohler“ als das Kation. Das liegt daran,



**Abb. 2** Sprungmechanismus der Wasserrotation: Nach Aufbrechen einer Bindung entsteht ein kurzlebiger Übergangszustand (a), in dem das H-Atom zwei Bindungspartner besitzt, bevor es endgültig zum neuen Partner springt.

Dabei entfernt sich der ursprüngliche Partner (grün, b), der neue nähert sich (blau) an. Im Moment des Partnerwechsels ändert sich der Winkel sprunghaft (rot). Der zeitliche Abfall der Anisotropie (c), gemessen durch Pump-Probe-Experi-

mente, verlangsamt sich in der Grenzschicht. Dies lässt sich nachweisen, indem man kleine Moleküle sukzessive in verschiedenen Konzentrationen  $w$  im Wasser löst und dadurch den Anteil von Grenzflächen- zu Bulkwasser erhöht [8].

dass die kleinen Wasserstoffatome des Wassermoleküls näher an das Anion herankommen können als die größeren Sauerstoffatome an das Kation.

Besteht die Grenzfläche aus Molekülen, die sowohl hydrophobe als auch hydrophile Teile enthalten, führt uns das zu einem ersten Beispiel für die aktive Rolle von Wasser bei der Bildung supramolekularer biologischer Strukturen. Als Grenzflächenmoleküle betrachten wir Lipide – längliche Moleküle, die aus einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Schwanz bestehen. Löst man eine gewisse Menge davon in Wasser, bildet sich spontan eine Struktur, in der die hydrophilen Kopfgruppen nach außen zeigen, während die hydrophoben Teile im Inneren „vergraben“ sind. Ein wichtiges Beispiel hierfür sind Lipid-Doppelschichten, die erstaunlich stabil sind und den zentralen Baustein für Zellmembranen bilden.

Der Unterschied zwischen einer hydrophilen und einer hydrophoben Oberfläche ist im Übrigen auch makroskopisch sichtbar: Beim Imprägnieren von Kleidung besprühen wir diese mit apolaren Molekülen, die an der Oberfläche haften und diese hydrophobieren. Dadurch entsteht der bekannte ABERLEFFekt.

### Dynamik einzelner Moleküle

Betrachten wir nun die zeitliche Dynamik von Wassermolekülen im thermischen Gleichgewicht. Anders als nicht-assoziierende Flüssigkeiten sind Wassermoleküle aufgrund der starken Wasserstoffbrücken mit ihren Nachbarn wie in einem Käfig gefangen, der die Translation und die Rotation behindert. Solange das Molekül in diesem Käfig bleibt, kann es nur kleine Zitterbewegungen (Librationen) auf einer Zeitskala von rund 100 fs ausführen. Eine größere Rotation ist erst möglich, wenn mindestens eines der beiden Wasserstoffatome sich von seinem jeweiligen Bin-

dungspartner löst und zu einem neuen wechselt. Das scheint zunächst energetisch ungünstig, da das Wasserstoffatom während des Übergangs für eine gewisse Zeit keinen Partner hat. Doch diese Konstellation tritt gar nicht auf. Stattdessen nimmt das Wasserstoffatom einen Übergangszustand ein, bei dem es jeweils eine H-Brücke mit dem alten und dem neuen Partner gleichzeitig bildet. Dieser Zustand ist so kurzlebig, dass man den Partnerwechsel als Sprung auffassen kann. Dabei beträgt der typische Sprungwinkel rund 60° und die Wartezeit zwischen zwei Sprüngen 1,8 ps (Abb. 2a, b), wie Molekulardynamik-Simulationen gezeigt haben [5].

Mittlerweile gelang es, diesen Sprungmechanismus durch 2D-IR-Spektroskopie experimentell zu verifizieren [6, 7]. Bei dieser Technik regt ein erster Puls Schwingungsmoden mit einer bestimmten Frequenz an, die kurze Zeit später mit einem zweiten Puls in einem breiten Frequenzbereich detektiert werden. So lässt sich eine Änderung des Schwingungszustands der Moleküle bestimmen. Löst man negativ geladene Ionen in Wasser, resultieren zwei spektroskopisch unterscheidbare H-Brücken (Wasser-Wasser und Wasser-Ion), deren Interkonversion als Funktion der Zeit messbar ist. Polarisierete Pulse ermöglichen es, gleichzeitig die Rotation und damit den Sprungwinkel zu bestimmen. Diese komplizierten Experimente haben den in Molekulardynamik-Simulationen vorhergesagten Sprungmechanismus nahezu quantitativ (Sprungwinkel 49°) bestätigt [6].

Für Grenzflächenwasser verlangsamt sich – bis auf wenige Ausnahmen – die Rotationsdynamik deutlich, wie an der zeitlichen Entwicklung der Anisotropie  $R(t)$  abzulesen ist (Abb. 2c). Die Größe  $R(t)$  besteht im Wesentlichen aus dem Skalarprodukt eines intramolekularen OH-Vektors zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit demselben Vektor zu einem späteren Zeitpunkt  $t$  und ist so definiert, dass  $R = 0,4$  eine genau parallele und  $R = 0$  eine zufällige Ausrichtung bedeutet. Der generelle Mecha-

### MOLEKULARDYNAMIK-SIMULATIONEN

Klassische, atomistische Molekulardynamik (MD) betrachtet jedes Atom als einen Massenpunkt. Diese am häufigsten verwendete Form der MD liegt damit zwischen der ab-initio-MD, in der Quanteneffekte explizit berücksichtigt werden, und der coarse-grained-MD, in der mehrere Atome zu effektiven Punktpartikeln zusammengefasst werden. Um die zeitlichen Trajektorien der Atome zu berechnen, integriert man die Newtonschen Bewegungsgleichungen für jedes Partikel. Der quantenmechanische Charakter der Atome kommt erst durch die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Teilchen ins Spiel: Diese werden mit Hilfe empirischer Potentialfunktionen genau so modelliert, dass sie die Quantenmechanik möglichst gut abbilden. Bei intramolekularen Wechselwirkungen zwischen chemisch gebundenen Atomen

benutzt man für Abstände (2-Atom-Wechselwirkung) und Bindungswinkel (3-Atom-Wechselwirkung) meist einfache harmonische Potentiale. Für 4-Atom-Wechselwirkungen, die sog. Torsionen, sind etwas kompliziertere empirische Potentiale erforderlich.

Bei den intermolekularen Potentialen unterscheidet man zwischen elektrostatischen und nicht-elektrostatischen Kräften. Die nicht-elektrostatischen Kräfte lassen sich über kurzreichweitige Lennard-Jones-Potentiale der Form

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

modellieren. Hierbei ist  $\sigma$  ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Atome und  $\epsilon$  deren Wechselwirkungsenergie. Die Lennard-Jones-Potentiale sind numerisch recht leicht zu berechnen, indem man nur Atom-Paare unterhalb eines kleinen cut-off-Abstandes (etwa

1 nm) berücksichtigt. Die elektrostatischen Kräfte jedoch folgen dem bekannten Coulomb-Gesetz

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r}$$

und sind daher deutlich langreichweitiger. Berechnungen mit Hilfe eines cut-off sind damit in periodischen Randbedingungen nicht möglich und ein Rückgriff auf aufwändigere Verfahren nötig (z. B. particle-mesh-Ewald).

Das Erstellen eines konsistenten Parametersatzes aus Federkonstanten für die gebundenen Wechselwirkungen und Lennard-Jones-Parameter sowie Partialladungen für die nicht-gebundenen Wechselwirkungen für die Simulation komplexer Moleküle ist eine enorme Aufgabe. Selbst für ein scheinbar einfaches Molekül wie Wasser gibt es viele verschiedene Kraftfelder unterschiedlicher Komplexität.



nismus, der zu dieser Verlangsamung führt, lässt sich sehr anschaulich durch die Sprungrotation erklären. Der entscheidende Punkt bei der Rotation ist nämlich die Bildung des Übergangszustands, in dem ein Wasserstoffatom für kurze Zeit H-Brücken zu zwei unterschiedlichen Molekülen ausbildet. In der Nähe von Grenzflächen ist das Volumen, aus dem der neue Partner kommen kann, deutlich kleiner als im Bulk; für eine planare Grenzfläche z. B. nur noch halb so groß. Dieser Effekt (excluded-volume) führt zu längeren Wartezeiten zwischen zwei Sprüngen, was die Rotation im Mittel verlangsamt. Die anderen Parameter, insbesondere der Sprungwinkel, ändern sich kaum.

Als nächstes betrachten wir die Translationsdiffusion eines Wassermoleküls, die sich u. a. mit Hilfe von Neutronenstreuung detailliert untersuchen lässt [9]. Im isotropen, homogenen Volumen ist die Diffusion in alle Richtungen und an allen Orten gleich. Der Selbstdiffusionskoeffizient ist demnach ein örtlich konstanter Skalar. In der Nähe einer Grenzfläche wird sowohl die Isotropie als auch die Homogenität gebrochen. Der Diffusionskoeffizient ist also tensoriell und hängt zusätzlich vom Abstand zur Oberfläche ab.

Zur Extraktion der parallelen Diffusionskonstante  $D_{\parallel}(z)$  aus Molekulardynamik-Simulationen genügt es, das mittlere Verschiebungsquadrat als Funktion der Zeit zu betrachten, wobei nur diejenigen Moleküle berücksichtigt werden, deren Abstand  $z$  von der Oberfläche sich innerhalb der betrachteten Zeit nicht wesentlich ändert. Die resultierende Kurve verdeutlicht den Einfluss der Oberflächenchemie (Abb. 3a). An einer hydrophilen Grenzfläche verläuft die Diffusion für kleine Abstände wesentlich langsamer als im Bulk, da die Wasserstoffbrücken wie kleine Haken wirken, welche die Wassermoleküle festhalten und ihre Bewegung verlangsamen. An der hydrophoben Oberfläche dagegen ist die Diffusion in der Nähe der Grenzfläche im Vergleich

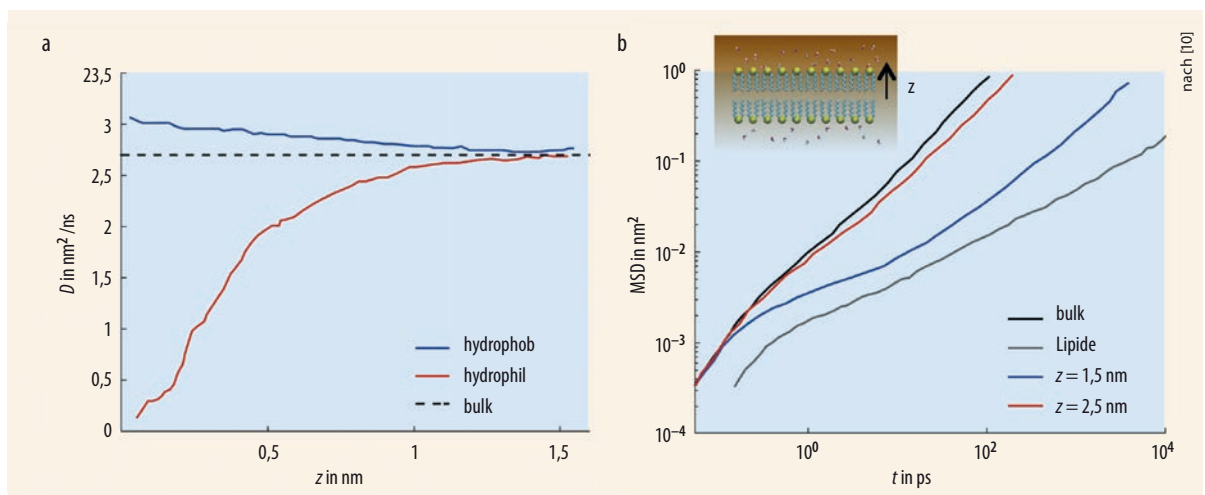
zum Bulk sogar erhöht. Die Ursache liegt darin, dass die oberflächennahen Wassermoleküle weniger H-Brücken besitzen und damit mobiler sind als im Bulk (vgl. die Dangling Bonds in Abb. 1b). Feste planare Grenzflächen sind natürlich ein idealisiertes System. Weitere interessante Effekte treten beispielsweise bei weichen hydrophilen Grenzflächen wie Lipidmembranen auf. Hier können die Wassermoleküle vergleichsweise stabile H-Brücken mit den hydrophilen Kopfgruppen der Lipidmoleküle ausbilden. Da sich die Lipide selbst natürlich auch diffusiv bewegen und dabei die Wassermoleküle mitnehmen, sind beide Diffusionsbewegungen gekoppelt. Für die Wassermoleküle äußert sich dies in einer transienten Subdiffusion auf kurzen Zeitskalen, d. h. dass die mittlere quadratische Verschiebung langsamer als linear mit der Zeit  $t$  anwächst (Abb. 3b) [10].

### Kollektive Effekte

Bisher beschränkten wir uns auf die Betrachtungen eines einzelnen Moleküls. Die kollektive Dynamik mehrerer Moleküle prägt jedoch ganz entscheidend die makroskopisch interessanten und relevanten Eigenschaften von Wasser. Ein Paradebeispiel dafür ist die ungewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  bzw. die frequenzabhängige dielektrische Funktion  $\epsilon(f)$ , welche die Polarisation  $P$  des dielektrischen Mediums mit dem internen elektrischen Feld  $E$  und der Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$  verknüpft:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1)E. \tag{1}$$

Die Polarisation ist hierbei nichts anderes als das makroskopisch messbare Resultat einer Orientierung der molekularen elektrischen Momente (die Polarisierbarkeit der Moleküle selbst ist erst bei hohen Frequenzen des elektrischen Feldes relevant und sei hier vernach-



**Abb. 3** Laterale Selbstdiffusion von Wasser an einer planaren Wand (a): Unterhalb eines Abstands von ca. 1 nm, also innerhalb der Hydratationsschicht, zeigen sich deutliche Abweichungen vom Bulk-Wert (gestrichelt). An hydrophoben Grenzflächen beschleunigt sich die Dif-

fusion, an hydrophilen Grenzflächen verlangsamt sie sich, da die Wassermoleküle H-Brücken mit der Grenzfläche ausbilden. (b) Mittleres Verschiebungsquadrat für Wasseratome in verschiedenen Abständen zum Zentrum einer Lipid-Doppelschicht (Inset). Für Wassermole-

küle sehr nahe an bzw. in der Membran (blau) ähnelt die Wasserdiffusion derjenigen der Lipide (grau), weiter entfernt davon (rot) nähert sie sich der Bulk-Diffusion (schwarz) an.

lässigt). Dass hierbei kollektive Orientierungseffekte eine entscheidende Rolle spielen, verdeutlicht am besten ein einfaches Modell für Bulk-Wasser. Dazu selektiert man ein einzelnes Molekül mit Dipolmoment  $\mu$  und betrachtet alle anderen Moleküle in der Umgebung als unendlich großes dielektrisches Kontinuum mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ . Das selektierte Molekül sitzt also im Zentrum eines kugelförmigen Hohlraums, den die nächsten Nachbarn in der ersten Hydrathülle begrenzen. Liegt nun ein elektrisches Feld an, möchte das Wassermolekül seinen Dipolvektor entlang der Feldlinien ausrichten. Allerdings spürt es nicht nur das von außen angelegte elektrische Feld  $E_{\text{ext}}$ , sondern eine Superposition aus  $E_{\text{ext}}$  und dem elektrischen Feld, das durch die Orientierung aller anderen Moleküle entsteht. Da diese als dielektrisches Kontinuum angenommen wurden, ist das Feld innerhalb des Hohlraums leicht zu berechnen:

$$E = \frac{3\epsilon}{(2\epsilon+1)} E_{\text{ext}}. \quad (2)$$

Hat das System aber eine endliche Temperatur  $T$ , wirkt diese der perfekten Ausrichtung entlang der Feldlinien entgegen. Mit Hilfe der statistischen Mechanik lässt sich aus dem Verhältnis der Orientierungsenergie zur thermischen Energie die mittlere Orientierung, daraus die makroskopische Polarisierung und schlussendlich die dielektrische Konstante des Mediums berechnen

$$\frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{\epsilon} = \frac{n\mu^2}{\epsilon_0 k_B T}. \quad (3)$$

Diese nach Onsager benannte Relation verknüpft das molekulare Dipolmoment mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante, wobei die Größe des Hohlraums in der Anzahldichte der Moleküle  $n$  versteckt ist. Wendet man diese Gleichung auf flüssiges Wasser mit einem molekularen Dipolmoment von etwa 2,3 Debye ( $= 8 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ) an, folgt daraus ein Wert  $\epsilon \approx 27$ , der deutlich unterhalb des experimentell gemessenen Wertes von 78 liegt.

Die Lösung dieses Widerspruchs liegt in der kollektiven Dynamik: Durch die Wasserstoffbrücken beeinflusst eine Drehung des selektierten Moleküls im Hohlraum nämlich auch die Orientierung der Moleküle in seiner ersten Hydrathülle deutlich stärker als bei anderen, nicht-assoziiierenden Flüssigkeiten. Man kann diese also gerade nicht wie in Gl. (3) als passives Dielektrikum betrachten. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, führte Kirkwood 1939 einen mittlerweile nach ihm benannten Orientierungskorrelationsfaktor  $g$  ein, wodurch sich Gl. (3) ändert zu

$$\frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{\epsilon} = g \frac{n\mu^2}{\epsilon_0 k_B T}. \quad (4)$$

Dieser Orientierungskorrelationsfaktor leitet sich aus dem mittleren Winkel zweier molekularer Dipole  $\theta_{ij}$  im Gleichgewicht ohne externes Feld ab und hat für Bulk-Wasser einen Wert von ungefähr 2,8, was damit dessen hohe Dielektrizitätskonstante erklärt.

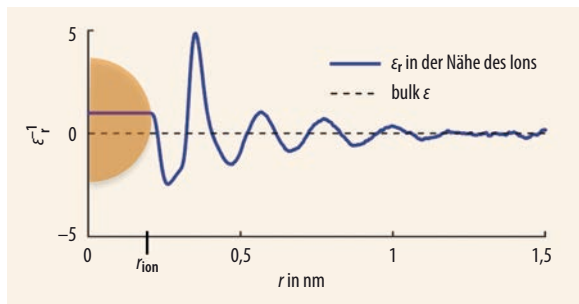


Abb. 4 Die inverse radiale Dielektrizitätskonstante von Wasser in der Umgebung eines gelösten Iodid-Ions oszilliert deutlich [12]. Ähnlich wie bei der Diffusion stellt sich der Bulk-Wert bei einem Abstand von knapp unter 1 nm ein.

Die Nähe zur Grenzfläche beeinflusst die kollektive Dynamik ganz entscheidend. Ähnlich wie die Diffusivität wird auch die dielektrische Konstante  $\epsilon$  zu einer tensoriellen Größe. Daher unterscheiden sich die Reaktionen auf ein senkrecht bzw. parallel zu einer planaren Grenzfläche stehendes externes Feld. Während die parallele Komponente sich nahezu proportional zur Wasserdichte ändert, gibt es für die senkrechte Komponente sogar Bereiche mit negativer Dielektrizitätskonstante, d. h. dass die Wassermoleküle sich in diesen Bereichen so anordnen, dass sich ein externes Feld verstärkt und nicht, wie sonst üblich, abschwächt [11]. Analog dazu unterscheidet man in der Nähe sphärischer Partikel zwischen radialer und tangentialer dielektrischer Komponente. Die radiale Komponente  $\epsilon_r$  oszilliert deutlich (Abb. 4), bevor sie nach etwa 1 nm ihren Bulk-Wert erreicht [12]. Bislang gelang es aber nicht, die tangential Komponente um sphärische Partikel zu berechnen. Die ortsabhängige dielektrische Konstante von Grenzflächenwasser kann u. a. eine entscheidende Rolle für die Stabilität der dreidimensionalen Struktur von Proteinen spielen. Bei zwei elektrisch unterschiedlich geladenen Seitengruppen schirmt das umgebende Medium nämlich deren gegenseitige Anziehung ab. Für Abstände bis zu rund 2 nm ist dieses Medium aber eben nicht normales Bulk-, sondern Grenzflächenwasser.

Auch die frequenzabhängige dielektrische Funktion  $\epsilon(f)$  verändert sich in der Nähe von Grenzflächen drastisch. So verschiebt sich das Maximum im Imaginärteil der senkrechten Komponente  $\epsilon''(f)$  in dünnen Wasserfilmen zwischen hydrophoben Grenzflächen um beinahe eine Größenordnung hin zu höheren Fre-

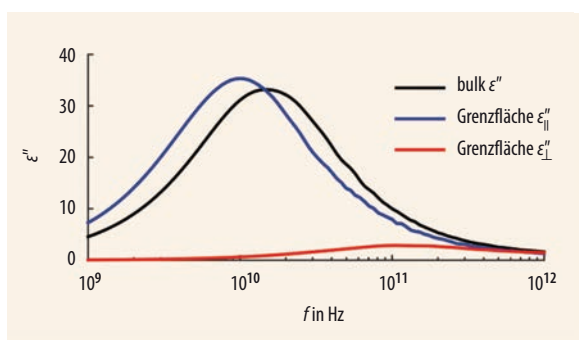


Abb. 5 Elektromagnetisches Absorptionsspektrum in einer 1,1 nm dünnen Wasserschicht [13]. Während die Absorption von lateralen Feldern (blau) gegenüber dem Bulk-Spektrum (schwarz) nur wenig verändert ist, wird das Absorptionsmaximum für senkrechte Felder massiv abgeschwächt und verschiebt sich deutlich zu höheren Frequenzen (rot).

quenzen (Abb. 5) [13]. Eine elektromagnetische Welle, die sich parallel zur Oberfläche ausbreitet und deren E-Vektor damit senkrecht zur Oberfläche steht, wird also bei gänzlich anderen Frequenzen absorbiert als dieselbe Welle in Bulk-Wasser. Interessanterweise ist der Grund hierfür in der dielektrischen Randbedingung für senkrechte Felder und nicht etwa in einer Beschleunigung der individuellen Molekülrotation zu finden, die sich an derselben Grenzfläche sogar verlangsamt (siehe oben). Dies verdeutlicht, dass der Rückschluss von kollektiven Messmethoden wie dielektrischer Spektroskopie auf die Dynamik einzelner Moleküle sehr komplex sein kann [13, 14].

Kombiniert man die in Abb. 5 gezeigten dielektrischen Komponenten in einer makroskopischen Theorie, lassen sich wesentliche Eigenschaften des experimentellen dielektrischen Spektrums von Partikelsuspensionen gut vorhersagen [13]. Eine direkte Messung der dielektrischen Anisotropie an Grenzflächen gelang jedoch bisher nicht, auch wenn es erste vielversprechende Ansätze in dünnen Kanälen, durch lokal erzeugte elektrische Felder [15] oder in Membranstapeln gibt. Dass dies eine große Lücke ist, verdeutlicht die Diskussion um eine mögliche medizinische Gefährdung durch die Strahlung von Mobiltelefonen. Um vorherzusagen, wie sich Zellfunktionen durch elektromagnetische Felder im üblichen GHz-Bereich verändern, muss zunächst bekannt sein, wie stark und vor allem an welchen Punkten der Zelle die Strahlung absorbiert wird. Zu dieser Absorption trägt Grenzflächenwasser ganz entscheidend bei. Trotz der Vielzahl an makroskopischen experimentellen Studien ist man auf der Skala einzelner Zellen bislang auf Simulationen und theoretische Modelle [16, 17] angewiesen.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Nicht-Lokalität der dielektrischen Konstante  $\epsilon$ . Streng genommen hängt die Polarisierung  $P(\mathbf{r})$  nämlich nicht nur vom lokalen elektrischen Feld am selben Ort  $E(\mathbf{r})$  ab, sondern vom elektrischen Feld in der gesamten Umgebung, also

$$P(\mathbf{r}) = \int_V d\mathbf{r}' (\epsilon_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1) E(\mathbf{r}') \quad (5)$$

Diese Abhängigkeit von der nicht-lokalen Dielektrizität  $\epsilon_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist für Wasser durchaus relevant. Neue Arbeiten aus unserer Gruppe deuten darauf hin, dass einige der weiter oben beschriebenen Änderungen der dielektrischen Konstante an Grenzflächen sich durch solche nicht-lokalen Effekte aus den Eigenschaften von Bulk-Wasser vorhersagen lassen [12]. Eine spannende Frage in der Zukunft wird sein, ob sich ähnliche Verbindungen auch für die anderen Eigenschaften von Grenzflächenwasser ziehen lassen, z. B. ob die Diffusionskonstante an Grenzflächen durch „Abschneiden“ von räumlich korrelierten Geschwindigkeitsfluktuationen in Bulk-Wasser vorhersagbar ist.

## Ausblick

In diesem Überblick beschränkten wir uns auf Wasser im Kontakt mit einer einzelnen Grenzfläche. Weitere

interessante Effekte ergeben sich, wenn verschiedene Grenzflächen zusammenspielen, die das Wasser von zwei Seiten sozusagen „in die Zange nehmen“ und jeweils auf unterschiedliche Art und Weise beeinflussen. So etwas kommt z. B. in Salzlösungen [18] oder auch in biologischen Ionen- bzw. Wasserkanälen (Aquaporinen) recht häufig vor. Auch lag unser Fokus auf Effekten, die sich auf der Längenskala eines oder mehrerer Wassermoleküle im thermodynamischen Gleichgewicht abspielen. Aber natürlich spielen Grenzflächen auch auf kleineren und größeren Skalen eine wichtige Rolle. Beispiele sind die elektronische Struktur von Grenzflächenwasser oder makroskopische mechanische Eigenschaften wie die Viskosität von Grenzflächenwasser. Nicht-Gleichgewichtssituationen, wie zum Beispiel Wasser, das an einer Grenzfläche entlang fließt [19], Temperatureffekte wie unterkühltes Wasser [9, 20] oder der Einfluss der Oberflächenkrümmung [21] bieten weiteren Raum für spannende Forschung.

Man sieht: Die Untersuchung von Grenzflächenwasser ist ein interdisziplinäres und hochaktives Forschungsfeld, in dem durch das Wechselspiel von neuen experimentellen Methoden mit immer genaueren Computersimulationen und Theorien auch in Zukunft viele spannende Entdeckungen zu erwarten sind.

## Literatur

- [1] P. Ball, Chem. Rev. **108**, 74 (2008)
- [2] M. Mezger et al., J. Am. Chem. Soc. **132**, 6735 (2010)
- [3] G. Stirnemann et al., Faraday Discuss. **146**, 263 (2010)
- [4] C. Y. Lee, J. A. McCammon und P. J. Rossky, J. Chem. Phys. **80**, 4448 (1984)
- [5] D. Laage und J. T. Hynes, Science **311**, 832 (2006)
- [6] M. Ji et al., Science **328**, 1003 (2010)
- [7] D. Laage et al., Accounts of Chemical Research **45**, 53 (2012)
- [8] A. A. Bakulin et al., J. Phys. Chem. A **115**, 1821 (2011)
- [9] J. Qvist et al., J. Chem. Phys. **134**, 144508 (2011)
- [10] Y. von Hansen, S. Gekle und R. R. Netz, Phys. Rev. Lett. **111**, 118103 (2013)
- [11] D. J. Bonthuis, S. Gekle und R. R. Netz, Phys. Rev. Lett. **107**, 166102 (2011)
- [12] C. Schaaf und S. Gekle, Phys. Rev. E **92**, 032718 (2015)
- [13] S. Gekle und R. R. Netz, J. Chem. Phys. **137**, 104704 (2012)
- [14] J. Sun et al., J. Am. Chem. Soc. **136**, 5031 (2014)
- [15] M. Sajadi et al., J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1845 (2014)
- [16] M. Simeonova und J. Gimsa, Bioelectromagnetics **27**, 652 (2006)
- [17] S. Gekle und R. R. Netz, J. Phys. Chem. B **118**, 4963 (2014)
- [18] K. J. Tielrooij et al., Science **328**, 1006 (2010)
- [19] D. Lis et al., Science **344**, 1138 (2014)
- [20] F. Klameth und M. Vogel, J. Chem. Phys. **138**, 134503 (2013)
- [21] R. G. Weiß et al., Phys. Rev. Lett. **114**, 187802 (2015)

## DER AUTOR

**Stephan Gekle** (FV Biologische Physik, Chemische Physik und Polymerphysik) studierte Physik in Stuttgart und Valladolid, Spanien, und promovierte anschließend in der Gruppe von Detlef Lohse an der U Twente, Niederlande. In den Folgejahren arbeitete Gekle als PostDoc an der U Twente und an der TU München bei Roland Netz. Seit April 2013 hat er eine Lichtenberg-Juniorprofessur an der U Bayreuth inne.

