

Wasser, Eis und Protonen

Mit Quantensimulationen zum molekularen Verständnis von Wasserstoffbrücken, Protonentransfer und Phasenübergängen

Dominik Marx

Wasser und Eis – wer glaubt nicht, diese Substanzen und ihre Eigenschaften gut zu kennen? Kurz nach dem Aufstehen waschen wir uns in der Regel, danach wird vielleicht ein Frühstücksei gekocht, gegen den Durst trinken wir wenn es sein muss Mineralwasser, und der Abend wird gelegentlich mit Whisky on the Rocks beschlossen. Auf atomarer Skala gibt uns diese Substanz allerdings eine Menge Rätsel auf, die zu einem beträchtlichen Teil mit Wasserstoffbrücken zu tun haben. Seit Beginn der neunziger Jahre haben jedoch *ab-initio*-Simulationen signifikant dazu beigetragen, die physikalischen und auch chemischen Eigenschaften von Wasser und Eis besser zu verstehen. Dieser Fortschritt war möglich durch eine geschickte Kombination der klassischen Molekulardynamik mit Elektronenstrukturrechnungen durch Roberto Car und Michele Parrinello.

Wir alle kennen Wasser als geschmacksneutrale transparente Substanz, die bei Zimmertemperatur flüssig ist, bei 0 °C zu Eis kristallisiert und oberhalb 100 °C verdampft. Auch schätzen wir Wasser als gutes und trotzdem ungefährliches Lösungsmittel im Haushalt, aber auch als „Medium des Lebens“. Entsprechend sind alle möglichen Eigenschaften dieser wichtigen Substanz so ausführlich wie nur für wenig andere Stoffe über weite Bereiche bekannt und im „Landolt-Börnstein“ tabelliert. Soweit die Phänomenologie! Was aber passiert mikroskopisch, also auf der molekularen Skala? Wie sind die kondensierten Phasen von H₂O aufgebaut, warum ändert es gerade im Temperaturbereich unserer Erlebenswelt – also vom Eisschrank bis zum Kochtopf – seine makroskopischen Eigenschaften derart radikal, welche funktionale Rolle spielt es bei biomolekularen Prozessen ...?

Netzwerke aus Wasserstoffbrücken

Theoretische Untersuchungen zum Verständnis von Wasser und Eis auf molekularer Skala haben eine lange Tradition und sind mit so illustren Namen wie Debye, Hückel, Hund, Lieb, Onsager, Pauling, Slater, Wannier oder Wu verknüpft. Aber auch schon Plato und Aristoteles erarbeiteten „Theorien“, die Wasser als einem von nur vier „Elementen“ einen zentralen Platz in ihren Gedankengebäuden zuwiesen [1]. Betrachtet man ein H₂O-Molekül, so könnte man seine Gestalt als

gleichschenkliges Dreieck mit Sauerstoff als Zentralatom beschreiben. Diese Sichtweise ist nicht geeignet, ja sogar irreführend, um etwa einen Eiskristall aufzubauen. Denn ein Wassermolekül besitzt, im Gegensatz etwa zu Methan, noch zwei „freie Elektronenpaare“, die zusammen mit den beiden Wasserstoffatomen H groß gesprochen in die vier Ecken eines gedachten Tetraeders¹⁾ zeigen, in dessen Mitte das Sauerstoffatom O sitzt (Abb. 1, oben); eigentlich sollte man genauer Proton und Sauerstoffkern sagen.

Ausgehend von vielen Tetraedern kann man nun bequem größere Strukturen wie z. B. Eis aufbauen, bei denen jeweils nur die Ecken miteinander verbunden werden dürfen, und zwar ausschließlich mit ungleichen Partnern [2]. Erlaubt sind im Idealfall also nur E...H-Kombinationen, nicht aber die E...E- und H...H-Defekte [3]. Dies ist einerseits die Grundlage der „Eisregeln“²⁾, der Paulingschen Theorie der „Restentropie“ des Eises oder von zwei- und dreidimensionalen Gittermodellen zur Behandlung von „verallgemeinerten Eisproblemen“ im Sinne der statistischen Mechanik etwa durch Onsager, Slater, Lieb und Wu. Andererseits wird so die enge strukturelle Verwandtschaft von Eis – und damit von Wasser – zu anderen „tetraedrischen Netzwerkbildnern“ wie den Silikaten augenscheinlich. Hier könnte man sofort Fragen nach der Verbindung zwischen dem Glasübergang in Silikaten und amorphem Eis, unterkühltem Wasser und dem hypothetischen „zweiten kritischen Punkt“ aufwerfen.

Was ist aber nun die molekulare Grundlage für diese interessante Netzwerktopologie? Die oben geometrisch eingeführte Verbindung zwischen zwei intakten Wassermolekülen [2], E...H oder vielleicht weniger schematisch O...H-O, bezeichnet man als „Wasserstoffbrückenbindung“. Diese H-Brücken gehören zu der wichtigen Klasse, ja sie sind vermutlich die prominentesten Vertreter der „nichtkovalenten Bindungen“, die es erlauben, größere Aggregate aus molekularen Bausteinen strukturell stabil aufzubauen. Bekannte Beispiele

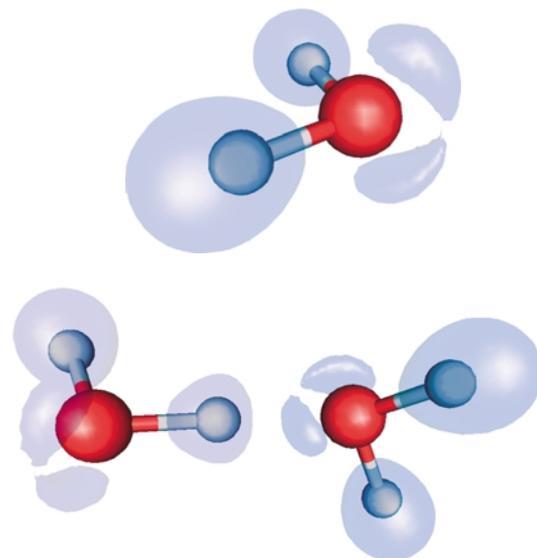


Abb. 1: Wassermolekül (oben) und Wasserdimer (unten) bestehend aus O- (rot) und H-Kernen (blau). Die kovalenten O-H-Bindungen und die freien Elektronenpaare werden durch Isoflächen der Elektronenlokalisierungsfunktion (hellblau) sichtbar gemacht; diese nimmt große Werte an Orten an, an denen Elektronenpaare besonders gut lokalisiert sind.

1) Schade nur, dass Plato das Tetraeder dem Element Feuer zugewiesen hat, wohingegen er Wasser mit dem Ikosaeder symbolisierte!

2) Diese besagen, dass Protonenunordnung in molekularem Eis nur unter zwei Bedingungen realisiert wird: jedes O-Atom hat genau zwei H-Atome als direkte Nachbarn, und auf jeder O...O-Verbindungsline sitzt genau ein H, siehe [3].

Prof. Dr. Dominik Marx, Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, www.theochem.ruhr-uni-bochum.de

sind H-Brücken in Watson-Crick-Basenpaaren, welche DNA zu einer Wendeltreppe machen, oder solche, die Enzym/Rezeptorkomplexe temporär fixieren. Die quantenmechanische Erklärung der H-Brücken in dem Sinne „wie kovalent oder ionisch ist diese Bindung?“ wird seit langer Zeit kontrovers diskutiert. Unbestritten sind hingegen quantenmechanisch berechnete Strukturen von einfachen H-Brücken. Es stellt sich heraus, dass diese intermolekularen Bindungen (meist) eine fast lineare

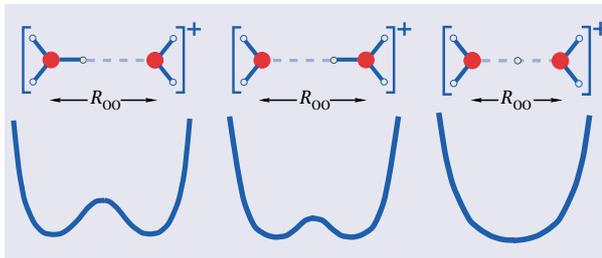


Abb. 2: Wenn das zentrale Proton im protonierten Wasserdimer $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2]^+$ entlang der O-O-Achse bewegt wird, erfährt es ein adiabatisches Potential³⁾, welches stark davon abhängt, ob der festgehaltene Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand R_{OO} groß (links), mittel (Mitte) oder klein (rechts) ist.

Anordnung der drei beteiligten Atome, in unserem Beispiel $\text{O}\cdots\text{HO}$, bevorzugen (Abb. 1, unten).

Interessanterweise beträgt die Stärke der H-Brücke im Wasserdimer ca. 0,2 eV (oder ca. 5 kcal/mol), was gerademal eine Größenordnung mehr ist als $k_B T$ bei Zimmertemperatur, im Gegensatz zur kovalenten O-H-Bindung mit etwa 200 $k_B T$ bei 300 K. Damit sollte es bereits aufgrund thermischer Fluktuationen möglich sein, H-Brücken – etwa in flüssigem Wasser – aufzubrechen oder neu zu knüpfen. Genau das ist permanent der Fall und macht Wasser als „assoziierte Flüssigkeit“ so interessant, aber auch so schwierig zu beschreiben [2]. Andererseits lassen sich die H-Brücken durch leichtes Abkühlen genügend stabilisieren, was zur Bildung

von Eis bereits bei 0 °C führt.⁴⁾ Damit kommt man zwanglos zu einer Sichtweise des flüssigen Wassers als H-Brücken-gebundenes Netzwerk von H_2O -Molekülen mit lokal tetraedrischer Anordnung, bei dem allerdings Fluktuationen und Defekte wesentliche Effekte sind.⁵⁾ Dieses subtile Zusammenspiel der Energieskalen von thermischen Fluktuationen und typischen Bindungsstärken von H-Brücken bei Zimmertemperatur ist ein zentrales Charakteristikum, das ihre große Bedeutung in der Biologie ausmacht – eine Erkenntnis, die nun auch in Chemie und Physik entdeckt und ausgenutzt wird.

Protonentransfer in Wasserstoffbrücken, aber wie?

Bis zu diesem Punkt haben wir uns mit der Frage beschäftigt, wie intakte H_2O -Moleküle ein dreidimensionales molekulares Netzwerk aufbauen, sei es im Sinne eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit. Nun ist aber mindestens seit 1899 bekannt, dass auch das protonierte Wassermolekül, H_3O^+ oder Hydronium, als stabiles Molekül existiert und die Gestalt eines verzerrten Tetraeders annimmt, so wie es Hund bereits 1925 mit halbempirischen Methoden vorhergesagt hat. Es würde also gut in das Wasserstoffbrückenetzwerk einzupassen sein! Was passiert nun, wenn man der Einfachheit halber in der Gasphase ein H_3O^+ -Ion mit einem H_2O -Molekül wechselwirken lässt? Man stellt fest, dass in der Anordnung mit der günstigsten Energie das Proton genau in der Mitte zwischen zwei Wassermolekülen sitzt⁶⁾ – ein entarteter Grenzfall von H-Brücken, den man heute als „symmetrisierte“ oder „ultrastarke“ H-Brücke bezeichnet (Abb. 2, rechts). Hält man nun den Abstand R_{OO} zwischen den beiden Sauerstoffatomen bei diesem optimierten Wert fest und bewegt das Proton weg von seiner mittigen Gleichgewichtsposition, so steigt die Gesamtenergie stark anharmonisch an (Abb. 2, rechts).

Zieht man allerdings die beiden Sauerstoffatome genügend weit auseinander, so wird das ursprüngliche Minimum zu einem Maximum, und das Proton sitzt

3) Dieses Potential entspricht der elektronischen Gesamtenergie im Sinne einer Elektronenstrukturrechnung in der Born-Oppenheimer-Näherung.

4) Dies ist völlig anders bei Methan, das keine H-Brücken ausbilden kann und nur aufgrund der wesentlich schwächeren van-der-Waals-Wechselwirkung, also erst bei viel tieferen Temperaturen, fest wird.

5) Mit dieser heuristischen Betrachtungsweise soll in keinsten Weise die Sichtweise von flüssigem Wasser im Sinne von mehrphasigen Eismodellen oder von Clustermolekülen im thermodynamischen Gleichgewicht gestützt werden.

6) Dies ist heute dank großer Fortschritte der numerischen Quantenchemie, siehe Nobelpreis für Chemie 1998 für W. Kohn und J. A. Pople, mit für unsere Zwecke akzeptabler Genauigkeit auf einem PC per Knopfdruck zu bewerkstelligen.

Car-Parrinello-Molekulardynamik

Unter **ab initio-Molekulardynamik** versteht man die gleichzeitige Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen der Kerne zusammen mit dem Elektronenstrukturproblem. Dazu werden zu jedem Zeitschritt die auf die Atomkerne wirkenden Kräfte im Rahmen der Quantenmechanik (näherungsweise) berechnet, etwa durch Lösen der Hartree-Fock- (HF) oder Kohn-Sham (KS)-Gleichungen. Somit werden Parameterisierungen von Modellpotentialen hinfällig, und außerdem werden Mehrkörperbeiträge und Polarisierungseffekte automatisch mitberücksichtigt. Bedeutender ist aber die Möglichkeit, komplexe Umwandlungen wie etwa chemische Reaktionen bei endlichen Temperaturen simulieren zu können.

Im einfachsten Fall werden in der Born-Oppenheimer-Näherung die Lösung des Elektronenstrukturproblems, d. h. die Kraftberechnung, und die MD-Propagierung komplett entkoppelt

$$0 = -\hat{H}_e \psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j,$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\{\psi_i\}} \left\{ \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle \right\},$$

wobei \hat{H}_e ein (HF- oder KS-) Eielektronenoperator ist und die Gesamtwellenfunktion Ψ als Slater-Determinante der besetzten Orbitale $\{\psi_i\}$ dargestellt wird.

Wird \hat{H}_e in jedem MD-Zeitschritt diagonalisiert ($\hat{H}_e \psi_i = \epsilon_i \psi_i$ mit $\epsilon_i = \Lambda_{ii}$) entspricht den kanonischen HF- oder KS-Gleichungen, so lassen sich die auf die klassischen Kerne wirkenden Kräfte über die Kerngradienten berechnen.

Mit diesen „*ab initio*“-Kräften werden die klassischen Bewegungsgleichungen der Kerne gemäß der zweiten Gleichung integriert, siehe den Infokasten im Beitrag von Kurt Binder.

Das Besondere an der **Car-Parrinello-Methode** [6] ist die Einführung einer *fiktiven Dynamik* der elektronischen Freiheitsgrade im Sinne pseudo-Newtonscher Bewegungsgleichungen

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\hat{H}_e \psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j,$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle,$$

die gekoppelt mit den Newtonschen Bewegungsgleichungen für die Kernfreiheitsgrade integriert werden. Mit diesem Verfahren wird eine (klassische) Echtzeitdynamik der Kerne in Phasenraum generiert, wohingegen

die Zeitentwicklung der Elektronen (die nur bei Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, $i\hbar \dot{\Psi} = \hat{H}_e \Psi$, korrekt generiert wird) rein fiktiv ist. Dieses elegante Verfahren ersetzt die selbstkonsistente Lösung des Elektronenstrukturproblems („Diagonalisierung“) in jedem MD-Zeitschritt durch eine dynamische Propagation der Orbitale (die hier als klassische Felder mit Nebenbedingungen betrachtet werden) und ist extrem effizient für molekulare Systeme, siehe [7] für eine umfassende Diskussion. Eine nichtadiabatische Erweiterung zur Einbeziehung von Effekten jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung wurde vor kurzem eingeführt [19].

bevorzugt nahe bei dem einen oder dem anderen Wassermolekül, mit dem es ein H_3O^+ bildet (Abb. 2, links). Dies ist ein eindimensionales Doppelmuldenpotential zur Beschreibung des Protonentransfers entlang von H-Brücken, wie es in vielen Lehrbüchern zur Behandlung des Tunneleffekts dient. Eine der gebräuchlichen Koordinaten, $\delta = R_{\text{O}_a\text{H}} - R_{\text{O}_b\text{H}}$, ist die Differenz der beiden Abstände des Protons zu den Sauerstoffatomen O_a und O_b dieser H-Brücke, die im symmetrisierten Fall gerade verschwindet ($\delta = 0$). In diesem simplen Bild wird sogleich evident, dass die adiabatische Energiebarriere umso ausgeprägter wird, je weiter die Sauerstoffkerne auseinandergezogen werden, insbesondere aber im umgekehrten Fall beliebig klein gemacht werden kann (Abb. 2, Mitte). Somit wird Protonentransfer qualitativ unzureichend durch ein eindimensionales Potential $V(\delta)$ beschrieben: zusätzlich zu der eigentlichen Protonentransferkoordinate δ muss mindestens noch der „Donor-Akzeptor-Abstand“ R_{OO} berücksichtigt werden.

Die daraus ableitbare Möglichkeit, Protonentransfer ohne Barriere zu realisieren, wurde bereits 1936 von Huggins [4] in lesenswerter Klarheit publiziert, aber dennoch im Wesentlichen konsequent ignoriert. Stattdessen wird traditionell ein eindimensionales Doppelmuldenpotential $V(\delta)$ postuliert. Dies führte schon kurz nach Geburt der Quantenmechanik zur Idee des „Protonentunnels“ [5] als ansprechende Erklärung für den experimentellen Befund, dass Protonen in Wasser wesentlich schneller diffundieren als einfache Ionen wie Li^+ oder Na^+ . Allerdings muss angemerkt werden, dass es im konkreten Fall schwierig vorherzusagen ist, welches Regime – symmetrisierte H-Brücke oder Doppelmulde – in kondensierter Phase tatsächlich realisiert wird. Zudem sind experimentell unmittelbare Einblicke in die Struktur und Dynamik von solchen Defekten nicht, oder nur indirekt unter Bemühung weitreichender Modellannahmen zugänglich. Daher ist die Untersuchung der Protonendiffusion in komplexen H-Brückennetzwerken ein hochaktuelles Feld – etwa im Zusammenhang mit Brennstoffzellen.

Wasser *ab initio*

Dies ist genau die Stelle, an der moderne Simulationsmethoden in den letzten zehn Jahren einen wesentlichen Erkenntnisgewinn gebracht haben. Warum? Nach den qualitativen Vorüberlegungen dürfte es klar sein, dass Wasser, Eis und Protonentransfer nur dann sinnvoll zu behandeln sind, wenn man in der Lage ist, H-Brücken in Gegenwart von Fluktuationen quantitativ zu beschreiben. Mitte der achtziger Jahre fand auf dem Gebiet der atomistischen Computersimulationen mit der Einführung der „Car-Parrinello-Techniken“ [6] eine Revolution statt, die genau das ermöglicht (siehe Infokasten „Car-Parrinello-Molekulardynamik“ und [7] für eine umfassende Darstellung). Die Grundidee besteht darin, die Wechselwirkungen und damit die auf die Teilchen wirkenden Kräfte während einer Simulation direkt aus der Elektronenstruktur, statt aus zuvor parametrisierten Potentialen oder Kraftfeldmodellen, zu berechnen. Erfolgreiche Umsetzungen dieser Grundidee kombinieren die Molekulardynamik (MD) mit der Dichtefunktionaltheorie für Elektronen in der Kohn-Sham-Formulierung [7]. Die erste derartige *ab initio*-MD-Simulation von reinem Wasser wurde 1993 publiziert [8], mehr als zwanzig Jahre nach der epochalen Arbeit von Rahman und Stillinger [9]. Im Gegensatz zur letzteren ist dabei der wesentliche empirische In-

putparameter nur noch das Volumen der periodischen Simulationszelle, mit dem sich für die damals verwendeten 32 Sauerstoff- und 64 Wasserstoffatome die experimentell bekannte Dichte von etwa 1 kg/l ergibt. Der Rest folgt „aus der Theorie“. Damit war es erstmals möglich, eine komplexe Flüssigkeit wie Wasser ohne vorherige Anpassung an experimentelle Daten quantitativ zu beschreiben.

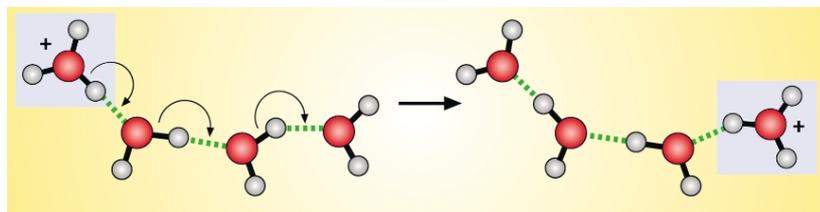


Abb. 3: Bei der Grotthuss-Diffusion von protonischen Defekten wandert nicht ein Proton, sondern eine topologische Defektstruktur entlang eines H-Brückennetzwerkes, (aus [5]).

Kurz darauf wurde auch die Migration von Ladungsdefekten untersucht: erstmals lief im Computer die Diffusion eines „Überschussprotons“ in Wasser *ab initio* bei 300 K ab [10]. Wie in Abb. 3 skizziert und erwartet, wandert nicht etwa ein ausgezeichnetes Proton, sondern eine topologische Defektstruktur im H-Brückennetzwerk – deshalb auch der Name „Strukturdiffusion“. Grundlage dazu sind konzertiert ablaufende Prozesse des Bruchs und der Neubildung von kovalenten O-H-Bindungen, im Austausch mit Neubildung bzw. Bruch der entsprechenden H-Brückenbindungen, was bei Zimmertemperatur spontan aufgrund thermischer Fluktuationen abläuft [5]. So etwas hatte wohl der Leipziger Privatgelehrte von Grotthuss im Sinn, als er 1806 vorschlug, dass die Bestandteile des Wassers, die er noch als „OH-Moleküle“ annahm, in einer Galvanischen Zelle dauernd zerfallen, sich aber sofort wieder in anderer Gruppierung neubilden – deshalb auch die Bezeichnung „Grotthuss-Diffusion“.⁷⁾ Vor kurzem wurde auch gezeigt, dass verwandte topologische Mechanismen die Grundlage der überraschend schnellen Diffusion kleiner inerter Atome in H-Brückennetzwerken erklären können [11].

„Tunnelnde Protonen“ in Wasser: nein!

Was hat es aber mit dem Tunneln der Protonen auf sich, welches traditionell zur Erklärung ihrer anomal schnellen Diffusion in Wasser herangezogen wird? Quanteneffekte der Kerne, d. h. insbesondere Protonentunneln, wurden in der obigen Car-Parrinello-Simulation [10] doch vollkommen vernachlässigt ... Um diese Frage wirklich beantworten zu können, braucht man eine mächtigere Simulationstechnik, die wir seit Mitte der neunziger Jahre entwickeln: *ab initio*-Pfadintegrale [12]. Auch hier ist die Grundidee denkbar einfach: Man beschreibe die Kernfreiheitsgrade im Rahmen der Pfadintegralformulierung der quantenstatistischen Mechanik und kombiniere dies in geeigneter Weise mit einer Elektronenstrukturmethode (siehe die Infokästen „Pfadintegralsimulationen“ und „*Ab initio*-Pfadintegrale“). Nunmehr ist es möglich, das komplette System inklusive *aller* Kerne und Elektronen vollständig quantenmechanisch zu simulieren. Allerdings muss ein Preis für die Verwendung der numerisch effizienten Pfadintegrale gezahlt werden. Bei der „Wick-Rotation“ geht die Echtzeit verloren und damit die Möglichkeit,

7) „J'en déduis que, ... toutes les molécules du liquide, ... seroient décomposées, et à l'instant recomposées: d'où il suit que cette eau, quoique subissant l'effet de l'action galvanique, resteroit toujours eau“.

8) Diese Freien Energien, oder „Potentiale der mittleren Kraft“, werden durch Mittelung über alle Fluktuationen des Systems bei fester Temperatur als Funktion einer ausgezeichneten Koordinate, hier δ , gewonnen. Dies liefert bei der gewählten Temperatur *effektive* Potentiale (siehe Infokasten im Beitrag von Besold und Kremer) zur vereinfachten eindimensionalen Beschreibung der Protonenbewegung als Funktion von δ , analog zur Landauschen Freien Energie als Funktion des Ordnungsparameters. Diese temperaturabhängigen Potentiale dürfen nicht mit den adiabatischen Potentialen aus Abb. 2 verwechselt werden, welche rein elektronischer Natur sind.

9) Die Reduktion auf eine eindimensionale Koordinate δ wird lediglich zur vereinfachten Darstellung vorgenommen und liegt nicht der Simulation als solcher zu Grunde.

10) In dieser Grafik sind essenzielle Resultate basierend auf vielen CPU Jahren Rechenzeit auf Parallelrechnern zusammengetragen.

11) Diese effektive Barriere ist gerade von der Größenordnung $k_B T$ (horizontale Linie), was zwanglos erklärt, warum auch in klassischen Car-Parrinello-Simulationen bei Zimmertemperatur Strukturdiffusion auftritt [10].

Zeitkorrelationsfunktionen unmittelbar zu berechnen; einen Ausweg liefert die im Artikel von Alejandro Muramatsu und Mitarbeitern angesprochene Maximum-Entropie-Methode.

Die quantenstatistische *ab initio*-Berechnung von kanonischen Verteilungsfunktionen und Freien Energien⁸⁾ liefert äußerst aufschlussreiche Einblicke in die Art und Weise, wie Überschussprotonen in Wasser unter dem Einfluss von thermischen Fluktuationen bei 300 K mit Berücksichtigung von Quanteneffekten „in silico“ wandern [5, 13]. Abb. 4 zeigt die Änderung der (Helmholtz oder NVT) Freien Energie, welche ein Defektproton im H-Brückennetzwerk des flüssigen Wassers bei seiner Bewegung entlang der Transferkoordinate δ erfährt.⁹⁾

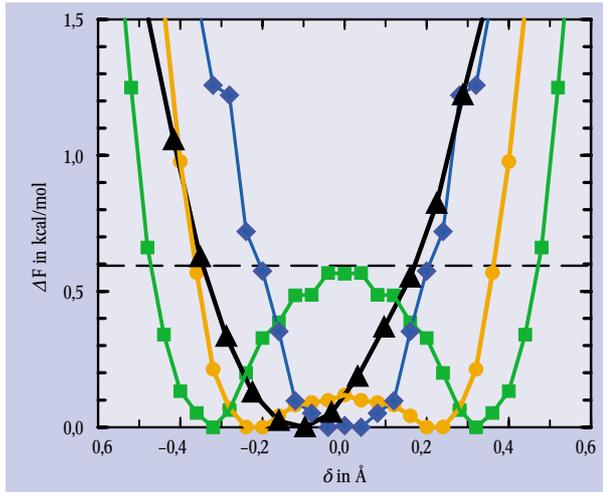


Abb. 4: Freie Energie bei konstanter Temperatur als Funktion der Protonentransferkoordinate δ bei 300 K.¹⁰⁾ ●: Überschussproton in Wasser quantenmechanisch, ■: Überschussproton in Wasser klassisch, ◆: H_5O_2^+ -Komplex in der Gasphase quantenmechanisch, ▲: $[\text{H}_5\text{O}_2^+] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ -Komplex in Bacteriorhodopsin klassisch; horizontale Linie: $k_B T$ bei 300 K.

Man erkennt, dass sich das Proton quantenmechanisch (Kreise) im Wesentlichen barrierefrei zwischen zwei Sauerstoffatomen und demnach zwischen den beiden benachbarten Wassermolekülen, mit denen es gerade eine H-Brücke bildet, bewegen kann.

Wo ist nun im flüssigen Wasser die vielzitierte Protonentransferbarriere, die es zu durchtunneln gilt, geblieben? Dies wird sofort geklärt, wenn man die Quanteneffekte „abschaltet“, was im Pfadintegralformalismus elegant möglich ist, siehe Infokasten „*Ab initio*-Pfadintegrale“. Im klassischen Grenzfall (Quadrate) gibt es eine signifikante Barriere der Freien Energie, die ihr Maximum bei $\delta \approx 0$ Å hat – also bei der symmetrisierten H-Brücke.¹¹⁾ Es bleibt also die Schlussfolgerung, dass

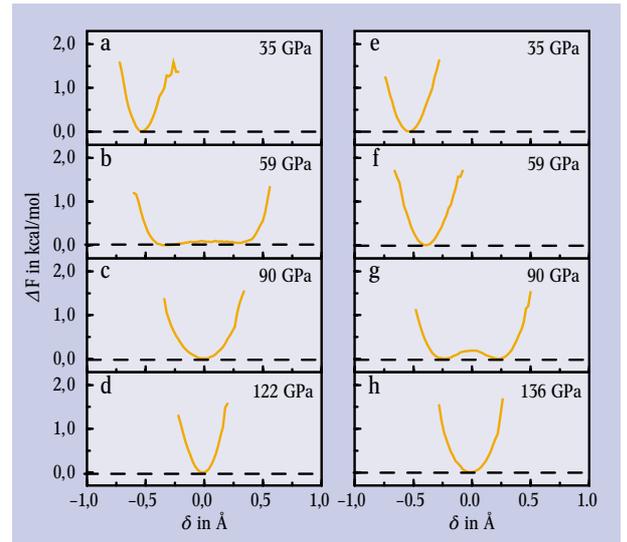


Abb. 5: Freie Energie als Funktion der Protonentransferkoordinate δ in Eis bei 100 K und den angegebenen Drücken. Links sind die quantenmechanischen, rechts die klassischen Simulationsdaten zu sehen.

Pfadintegralsimulationen

Üblicherweise werden quantenstatistische Erwartungswerte von Observablen über die Dichtematrix oder kanonische Zustandssumme

$$Z = \text{Sp} \exp[-\beta \hat{H}] = \sum_i \exp[-\beta E_i]$$

in der Energiedarstellung berechnet, wobei der Hamilton-Operator $\hat{H} = T(\hat{P}) + V(\hat{R})$ diagonalisiert wird; $\beta = 1/k_B T$. Ein äquivalenter Zugang ist die Feynmansche Pfadintegralformulierung der Quantenmechanik. Die Grundidee besteht darin, zunächst den Boltzmann-Operator (im Sinne einer „Hochtemperaturentwicklung“) zu approximieren, $\exp[-\beta \hat{H}] \approx (\exp[-(\beta/P)\hat{T}]\exp[-(\beta/P)\hat{V}])^P$, wobei P eine genügend große ganze Zahl ist. Damit lässt sich die Zustandssumme näherungsweise schreiben als

$$Z_{\text{approx}} \approx \text{Sp} \left(\exp[-(\beta/P)\hat{T}] \exp[-(\beta/P)\hat{V}] \right)^P$$

wobei jetzt die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie separat zu berechnen sind. Aufbauend auf Grundkenntnissen der Quantenmechanik kann angenommen werden, dass diese Näherung umso besser sein sollte, je kleiner β/P ist und weiterhin, dass ein klassisches System durch $P=1$ zu beschreiben sein sollte wegen $\exp[-\beta \hat{H}] = \exp[-\beta T] \exp[-\beta V]$.

Eine hier nicht weiter diskutierte Analyse zeigt, dass die oben eingeführte Zustandssumme im Grenzfall $P \rightarrow \infty$ *exakt* geschrieben werden kann als

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{R} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} dt \left(\frac{1}{2} M \left(\frac{d\mathbf{R}(t)}{dt} \right)^2 + V(\mathbf{R}(t)) \right) \right],$$

wobei im Exponenten die *klassische* Wirkung in imaginärer Zeit, $it \rightarrow \tau$, zu erkennen ist; $\mathbf{R}(\tau)$ mit $\tau \in [0, \hbar\beta]$ und $\mathbf{R}(0) \equiv \mathbf{R}(\hbar\beta)$ ist ein „Feynman-Pfad“. Diese Kontinuumsversion eines Pfadintegrals lässt sich nun in verschiedener Weise diskretisieren, etwa mit Hilfe des Trotter-Theorems in niedrigster Ordnung

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} A_P \int d\mathbf{R}^{(1)} \dots d\mathbf{R}^{(P)} \exp \left[-\beta \sum_{s=1}^P \frac{1}{2} M \omega_P^2 \left(\mathbf{R}^{(s)} - \mathbf{R}^{(s+1)} \right)^2 + \frac{1}{P} V \left(\mathbf{R}^{(s)} \right) \right],$$

wobei A_P und ω_P bekannte P -abhängige Konstanten sind. Diese Variante ist identisch mit der oben diskutierten Hochtemperaturnäherung. Man erkennt auch, dass sich die klassische kanonische Zustandssumme $Z_{\text{class}} \sim \int d\mathbf{R} \exp[-\beta V(\mathbf{R})]$ im Grenzfall $P \rightarrow 1$ ergibt, d. h. Quantenfluktuationen werden im Feynmanschen Bild durch „Abweichungen vom

klassischen (konstanten) Pfad“ realisiert.

Zur numerischen Auswertung für feste Trotter-Diskretisierung P interpretiert man das Argument des obigen Exponenten als „effektives Potential“, $V_P^{\text{eff}}(\mathbf{R}^{(s)})$, welches ein quantenmechanisches N -Teilchensystem auf ein pseudo-klassisches $N \times P$ -Teilchensystem abbildet. Mit diesem kann man entweder Markov-Ketten mit dem Boltzmann-Faktor $\sim \exp[-\beta V_P^{\text{eff}}]$ per Monte-Carlo-Verfahren generieren (z. B. mit dem „Metropolis-Algorithmus“, siehe Infokasten im Beitrag von Kurt Binder), oder aber eine erweiterte Lagrange-Funktion („extended Lagrangian“) konstruieren und die daraus folgenden Bewegungsgleichungen integrieren (z. B. mit dem „Verlet-Algorithmus“, siehe Infokasten im Beitrag von Kurt Binder); die derart generierte Dynamik der Kerne ist rein fiktiv, d. h. sie genügt nicht der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Wesentlich ist aber, dass die Trajektorien der diskretisierten Feynman-Pfade ($\mathbf{R}^{(1)}, \dots, \mathbf{R}^{(s)}, \dots, \mathbf{R}^{(P)}$), siehe z. B. Abb. 6, in beiden Fällen zur wohldefinierten Berechnung von *quantenmechanischen* Erwartungswerten von Observablen im Ortsraum benutzt werden können, siehe [20] für eingehende Darstellungen dieser bekannten Techniken.

es im Wesentlichen quantenmechanische Nullpunktschwingungen sind, die im Zusammenspiel mit „geeigneten Fluktuationen“ [5, 13] des H-Brückennetzwerks in der Nähe des Strukturdefekts eine extrem schnelle Protonendiffusion erlauben. In einem stark vereinfachten statischen Einteilchenbild könnte man sich ein (effektives oder „mean-field“) Doppelmuldenpotential mit derart niedriger Barriere vorstellen, dass der tiefste Energieeigenwert ungefähr den Wert der Barrierenhöhe hat. Nach Hinzunahme dieser Nullpunktsenergie gibt es keine Protonentransferbarriere mehr, die zu durchtunneln wäre. Betrachtet im dynamischen Vielteilchenbild ist es viel günstiger, auf ein Absenken der adiabatischen Potentialbarriere durch Fluktuationen „zu warten“, um dann unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie quasi barrierefrei den Partner zu wechseln. Basierend auf diesen *ab initio*-Pfadintegralsimulationen sollte nun der (auf zu stark vereinfachten Überlegungen fußende) Mythos des „tunnelnden Protons in Wasser“ endgültig der Vergangenheit angehören.

„Tunnelnde Protonen“ in Eis: auf die Phase kommt es an!

Gibt es nicht doch H-Brückennetzwerke, bei denen Tunneln eine zentrale Rolle spielt? Vielleicht nahelegend ist kristallisiertes Wasser mit seinen mehr als zehn Eisphasen [1, 3]. Hiervon sind die kubischen Phasen besonders interessant, da eine Druckerhöhung im Wesentlichen eine Reduktion des Donor-Akzeptor-Abstands R_{OO} bewirkt, womit das in Abb. 2 skizzierte Verhalten tatsächlich realisiert wird!

Unsere Studien [14] zu druckinduzierten Phasenübergängen derartiger Eismodifikationen zeigen, dass bei 100 K und relativ geringem Druck die Protonen in ihren jeweiligen Potentialtöpfen „gefangen“¹²⁾ sind (Abb. 5a). Bei Druckerhöhung findet man allerdings ein ganz erstaunliches Verhalten: klassisch (f) sind die Protonen weiterhin im Topf bei $\delta \approx -0,5$ Å lokalisiert, jedoch beobachtet man quantenmechanisch (b) ein extrem flaches Doppelmuldenpotential bei gleichem Druck. Mikroskopisch heißt dies, dass sich die Protonen im quantenmechanischen Fall *trotz* einer klassischen existierenden (effektiven) Potentialbarriere entlang ihren H-Brücken „frei“ hin- und herbewegen können: die Protonen tunneln!

Das Tunneln lässt sich im Pfadintegralbild im wahrsten Sinne des Wortes durch Darstellung repräsentativer Feynmanscher Pfade „sichtbar“ machen [16]. Abb. 6b zeigt, wie ein Proton in seinem Potentialtopf bei $\delta \approx -0,5$ Å startet, in den anderen bei $\delta \approx +0,5$ Å tunneln, um „später“ wieder nach $\delta \approx -0,5$ Å zurückzukommen. Ganz anders bei geringerem Druck in (a): Hier bleibt das Proton „die ganze Zeit“ in einem Potentialtopf um $\delta \approx -1$ Å lokalisiert. Diese Änderung des Verhaltens führt makroskopisch zu einem experimentell bekannten antiferroelektrischen Phasenübergang [3]. Allerdings gelang es erst mit den Quantensimulationen zu zeigen, dass Protonentunneln die Ursache für diesen Phasenübergang ist, was auch zwanglos den großen H→D-Isotopeneffekt erklärt.

Bei extremer Druckerhöhung, siehe Abb. 5d und h in Verbindung mit Abb. 6d, liegt sowohl klassisch als auch quantenmechanisch eine effektive Einfachmulde vor, wobei die Protonen ihre maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit überraschenderweise genau in der *Mitte* zwischen den benachbarten Sauerstoffkernen haben. In diesem Druckregime sind die H₂O-Molekü-

le in ihre Bestandteile H und O zerfallen, die jedoch wohldefinierten Gitterplätzen zuzuordnen sind.¹³⁾ Nun gibt es noch ein weiteres Regime, siehe Abb. 5c und g in Verbindung mit Abb. 6c, welches durch ein extrem flaches Doppelmuldenpotential im klassischen Fall, jedoch nach Berücksichtigung der Quanteneffekte durch eine breite Einfachmulde bei $\delta \approx 0$ Å charakterisiert wird. Das Lokalisierungsverhalten derartiger „low barrier hydrogen bonds“ ändert sich bei geringsten Variationen des Donor-Akzeptor-Abstands – ein Phänomen, welches zurzeit intensiv bei enzymatischen Prozessen diskutiert wird. Nun könnte man derartige Quanten- und damit Isotopeneffekte schnell als akademische Kuriosität abtun. Das wäre allerdings fatal: Bereits die H→D-Isotopensubstitution macht Wasser zu einem Gift!

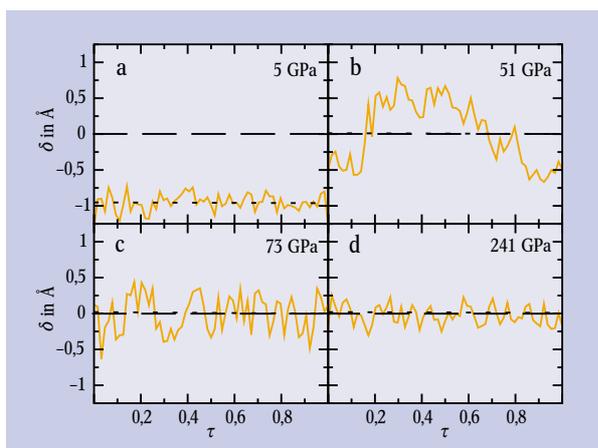


Abb. 6: Einzeln typische Feynman-Pfade¹⁴⁾ der Protonentransferkoordinate δ als Funktion der normierten „imaginären Zeit“ τ in Eis bei 25 K und verschiedenen Drücken; trotz unterschiedlicher Drücke entsprechen die Regimes denen, die in Abb. 5a bis d bei 100 K gezeigt werden. Die gepunkteten Linien sind die Mittelwerte der jeweiligen Pfade. Im klassischen Grenzfall gibt es keine Variation von δ als Funktion von τ , d. h. Abweichungen von den jeweiligen gepunkteten Linien sind Signaturen von Quanteneffekten wie hauptsächlich Tunneln in (b) und Nullpunktschwingungen in (a), (c) und (d).

Ab initio-Pfadintegrale

Möchte man sich mit Quanteneffekten in Helium beschäftigen, so kennt man die Wechselwirkungen sehr genau, z. B. im Sinne von effektiven He-He-Paarpotentialen. Dies ist nicht mehr der Fall in komplexeren Systemen, etwa im hier geschilderten Fall von Protonenbewegungen in molekularen Umgebungen. Die Möglichkeit beides zu tun, d. h. sowohl die Quantennatur der Kerne als auch gleichzeitig die Elektronenstruktur explizit zu berücksichtigen, leistet die *ab initio*-Pfadintegraltechnik [7, 12]. Diese Methode lässt sich (auf der hier nicht diskutierten Ebene der Lag-

range-Funktion) elegant als Vereinigung der Car-Parrinello- und Pfadintegral-MD formulieren. Die ergodische Integration der resultierenden Bewegungsgleichungen ist subtil und algorithmisch aufwändig, siehe hierzu [7, 12]. Als Ergebnis solcher Simulationen erhält man umfassende Informationen sowohl zu den elektronischen als auch zu den strukturellen Eigenschaften von molekularen Vielteilchenquantensystemen. Interessant ist, dass sich die *ab initio*-Pfadintegraltechnik im klassischen Grenzfall $P \rightarrow 1$ exakt auf die Car-Parrinello-Methode reduziert.

12) Das zu $\delta \approx -0,5$ Å symmetriäquivalente Minimum bei $\delta \approx +0,5$ Å war in der Simulation aufgrund der hohen Barriere nicht zugänglich.

13) Dies ist die berühmte zehnte Eisphase (bzw. Eis X oder „symmetrisiertes Eis“), die Holzapfel 1972, aufgrund ähnlicher Überlegungen wie in der Einführung skizziert, vorhersagte. Die hierfür nötigen gewaltigen Drücke von der Größenordnung 100 GPa oder 1 Mbar sind heute in Diamantstempelzellen zu realisieren.

14) In der QMC-Literatur wird diese Darstellung auch oft „worldline representation“ genannt, siehe Infokasten im Beitrag von Muramatsu und Mitarbeitern.

Wassernetzwerke in „Biomatrizen“: Bacteriorhodopsin

Damit sind wir schon bei der Frage, ob H-Brückennetzwerke in Biomolekülen eine zentrale Rolle spielen können. Ein Paradebeispiel ist Bacteriorhodopsin, bR, eine lichtgetriebene biomolekulare „Pumpe“, die in der Zellmembran von *halobacterium salinarium* Protonen aus der Zelle herausspumpt – wobei der Umkehrprozess die Herstellung von ATP über die biomolekulare „Maschine“ F_0F_1 -ATPase bewerkstelligt [17]. Was hat all dies mit unserem Thema zu tun? Viele Details sind noch unklar, jedoch verdichten sich die Indizien, dass in der extrazellulären Seite ein protonierter Wassercluster $H^+(H_2O)_n$ lokalisiert ist, der gegen Ende des Pumpprozesses (als so genannte „proton release group“ XH) mechanistisch involviert wird.

Aufgrund der Systemkomplexität müssen hierfür hybride Simulationstechniken [18] entwickelt werden, bei denen nur noch ein kleiner Teil, der „hot spot“, mit Elektronenstrukturmethoden behandelt wird, der große „Rest“ hingegen mit parametrisierten Kraftfeldern; siehe den Beitrag von Besold und Kremer zu derartigen „Multiskalenmethoden“. Mit diesen „QM/MM-Methoden“ [18] ist es möglich, die Struktur und Dynamik von protonierten Wasserclustern in bR zu untersuchen (Abb. 7). Welches effektive Potential „sieht“ nun ein solches Überschussproton bei Raumtemperatur? Eine vorläufige Antwort gibt Abb. 4: In dem gewählten Cluster, $[H_5O_2^+](H_2O)_4$ eingebettet in bR, ist das Proton wieder in einer symmetrisierten H-Brücke gefangen, die allerdings eine leichte Verzerrung aufweist. Die Überlegung, inwieweit Nullpunktsschwingungen oder gar Tunneln in derartigen protonierten Netzwerken eine signifikante Rolle spielen, bleibt eine spannende Frage

für die (hoffentlich) nahe Zukunft. Eines ist jedoch schon heute klar: Es gibt deutliche experimentelle Hinweise auf Isotopeneffekte!

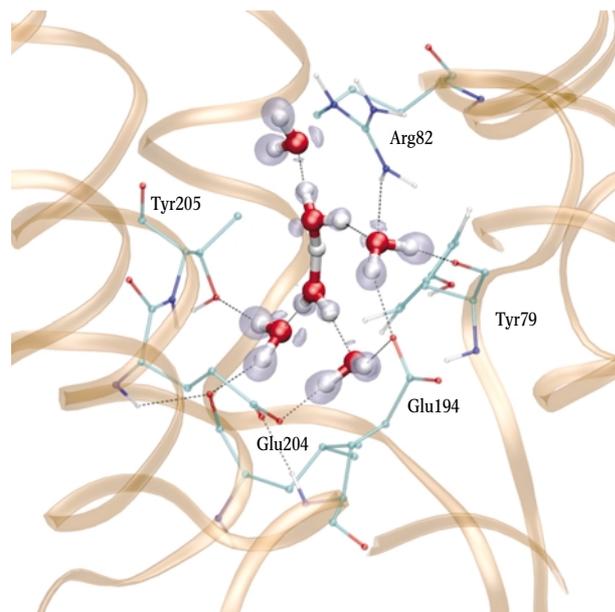


Abb. 7: Protonierter Wassercluster, $[H_5O_2^+](H_2O)_4$, in einer extrazellulären Tasche von Bacteriorhodopsin; siehe Abb. 4 (Dreiecke) für die relative Freie Energie der zentralen H-Brücke. Wie in Abb. 1 wird die Elektronenstruktur des Wassernetzwerks durch Isoflächen der Elektronenlokalisierungsfunktion (blau) sichtbar gemacht. Das nur teilweise und schematisch gezeigte Gesamtsystem besteht inklusive Protein, Lipidmembran und Solvationswasser aus nahezu 30000 Atomen, die bis auf den Cluster mit einem Kraftfeld behandelt werden.

15) Diese Arbeit führte 1996 zur Definition einer eigenen PACS Nummer (71.15.Pd) und gehört heute zu den meistzitierten Arbeiten in „Physical Review Letters“, siehe www.aps.org/apsnews/topten.html.

Der Preis der Quantenmechanik

Ab initio-Simulationen sind, ganz grob gesprochen, etwa drei Größenordnungen „teurer“ als analoge klassische Rechnungen. Obwohl der Unterschied abhängt von Systemgröße (Skalierung) und Systemtyp (Vorfaktor), hier ein konkretes Beispiel: Die Erzeugung einer Trajektorie von 1 ps Dauer mit 32 Wassermolekülen sowie Standardkraftfeld-, -methoden und -programm (hier SPC/E Wassermodell, Ewaldsummutation und Moldy) benötigt ca. 30 Sekunden auf einem gewöhnlichen PC (AMD Athlon, 2 GHz CPU, 1 GByte RAM), wohingegen man gut 30 Stunden auf die analoge Car-Parrinello-Trajektorie warten muss (mit BLYP-Funktional und CPMD-Programm [7]). Dementsprechend müssen mit *ab initio*-Simulationen kleinere Systeme auf kürzeren Zeitskalen behandelt werden.

Wie dieses Beispiel allerdings klar zeigt, ist es bereits heute problemlos möglich, mit Car-Parrinello-Methoden etwa 100 Atome für ca. 10 ps auf einem „Aldi PC“ zu simulieren. Interessant sind natürlich größere Probleme, die erst durch die Verwendung von Parallelmaschinen praktikabel werden, wie sie etwa in Höchstleistungsrechenzentren zur Verfügung gestellt werden. Aber auch die Entwicklung von „Linux PC Clustern“ (effizient vernetzt z. B. mit Myrinet- oder Dolphin-Technik)

ist geradezu ideal für CPMD [7]; dies sollte nicht verwechselt werden mit lediglich per 100 Mbit oder GigaSwitch vernetzten „PC-Farmen“. Interessanterweise wurde die bislang massivste *ab initio*-MD auf einer solchen Maschine, dem „MCR Linux Cluster“ mit 11 TeraFlop/s am Lawrence Livermore National Laboratory mit 1440 CPUs (unter MPI/OpenMP) durchgeführt, siehe [2].

Aufgrund des Skalierungsverhaltens von Elektronenstrukturrechnungen schnellert der Aufwand stark mit der Teilchenzahl hoch: 64 BLYP-Wassermoleküle brauchen mit CPMD auf fünf CPUs (z. B. Athlon) ungefähr so lange (inklusive „parallel overhead“ mit Dolphin-SCI-2D-Torus-Architektur) wie das halb so große System auf nur einer CPU. Dieser Vergleich macht gleichzeitig deutlich, dass man entsprechende Fragestellungen problemlos auf den oben genannten Maschinen bearbeiten kann – aber auch muss! Relativ zu solchen „standard“ Car-Parrinello-Rechnungen sind *ab initio*-Pfadintegralsimulationen wiederum ca. ein bis zwei Größenordnungen „teurer“. Dennoch lohnt sich der Aufwand: Es gibt immer mehr Probleme gerade im Grenzgebiet von Physik, Chemie und Biologie, die erst durch derartige *ab initio*-Simulationen handhabbar werden.

Fazit

Gibt es nun eine „Theorie des Wassers“ oder der Wasserstoffbrücken im traditionellen Sinn? Eigentlich nicht – es existieren allerdings viele hervorragende Computersimulationen, die vermutlich sehr nahe an die Realität herankommen. Retrospektiv kann man sogar feststellen, dass wesentliche Aspekte des heutigen Verständnisses von Wasser im Allgemeinen und von H-Brücken im Speziellen zu einem sehr großen Teil „in silico“ gewonnen wurden. Essenziell ist hierbei die deutlich gesteigerte Vorhersagekraft der nicht mehr auf experimentellen Parameterisierungen beruhenden *ab initio*-Simulationsmethoden [6, 7, 12, 18–20], was den Begriff „virtuelles Labor“ nahelegt. Auch macht dieser Beitrag deutlich, wie derartige atomistische Quantensimulationen helfen, Brücken von der Physik über die Chemie bis hinein in die Biologie zu bauen, wobei sicher der molekulare Gesichtspunkt die „Geschäftsgrundlage“ ist.

Danksagung

Es ist mir eine Freude, mich bei den vielen Kollegen und Mitarbeitern zu bedanken, mit denen ich in den letzten zehn Jahren auf dem hier vorgestellten Gebiet zusammenarbeiten durfte. Besonders herausheben möchte ich Magali Benoit, Jürg Hutter, Mark Tuckerman und Michele Parrinello. Zu guter Letzt war und ist diese Arbeit nur möglich aufgrund der Finanzierung durch Förderorganisationen, die weiterhin „anwendungsferne Grundlagenarbeit“ unterstützen. Hier danke ich insbesondere RUB, DFG, VW-Stiftung, FCI, AVH und DAAD sowie den Bundesrechenzentren.

Literatur

- [1] P. Ball, *H₂O – Biographie des Wassers*, Piper, München (2001).
- [2] D. Marx, *Science* **303**, 634 (2004).
- [3] V. F. Petrenko und R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [4] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* **40**, 723 (1936).
- [5] D. Marx, *Spektrum der Wissenschaft*, Juli 1999, S. 21
- [6] R. Car und M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)¹⁵⁾
- [7] D. Marx und J. Hutter, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, J. Groten-dorst (Hrsg.), S. 301 (NIC, FZ Jülich 2000); siehe www.theochem.rub.de/go/cprev.html; CPMD Programm, J. Hutter et al.; siehe www.cpmid.org.
- [8] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello und R. Car, *J. Chem. Phys.* **99**, 9080 (1993).
- [9] A. Rahman und F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971).
- [10] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik und M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* **99**, 5749 (1995); *J. Chem. Phys.* **103**, 150 (1995).
- [11] B. Kirchner, J. Stubbs und D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 215901 (2002).
- [12] D. Marx, M. E. Tuckerman und G. J. Martyna, *Comput. Phys. Commun.* **118**, 166 (1999); D. Marx und M. Parrinello, *Z. Phys. B (Rapid Note)* **95**, 143 (1994).
- [13] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter und M. Parrinello, *Nature* **397**, 601 (1999); siehe auch J. T. Hynes, *Nature* **397**, 565 (1999).
- [14] M. Benoit, A. H. Romero und D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 145501 (2002); M. Benoit, D. Marx und M. Parrinello, *Nature* **392**, 258 (1998); siehe auch J. Teixeira, *Nature* **392**, 232 (1998)
- [15] M. E. Tuckerman, D. Marx und M. Parrinello, *Nature* **417**, 925 (2002); siehe auch R. Ludwig, *Angew. Chem.* **115**, 268 (2003).
- [16] M. E. Tuckerman und D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4946 (2001); siehe auch die dynamische Animation eines Feynmanschen Tunnelpfads unter www.theochem.rub.de/go/malon.html.
- [17] W. Kühlbrandt, *Nature* **406**, 569 (2000).
- [18] A. Laio, J. VandeVondele und U. Rothlisberger, *J. Chem. Phys.* **116**, 6941 (2002).
- [19] N. L. Doltsinis and D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 166402 (2002).
- [20] J. Groten-dorst, D. Marx und A. Muramatsu (Hrsg.), *Quantum Simulations of Complex Many-Body-Systems: From Theory to Algorithms*, (NIC, FZ Jülich 2002); siehe www.fz-juelich.de/nic-series/volume10/ für die gedruckte und www.fz-juelich.de/video/wsqs/ für die audiovisuelle Version.

Der Autor

Dominik Marx, Jahrgang 1963, studierte Chemie und Physik in Mainz und an der University of California at Irvine. Nach Promotion in Mainz (Binder/Nielaba), Postdoktorandenzeit bei IBM Rüsclikon (Parrinello), Habilitation (MPI für Festkörperforschung und Universität Stuttgart) und Rufen nach Frankfurt a. M. und Bochum (sowie aktuell an die TU Darmstadt) leitet er seit 1999 den Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der „ältesten Universität des Ruhrgebiets“. Schon früh war er fasziniert von den vielfältigen Problemen der Physik und Chemie von Festkörpern, Flüssigkeiten und Oberflächen, die nur mit sehr „realistischen“ Simulationenmethoden zu knacken sind. Leitmotiv sind hierbei einerseits die Entwicklung neuartiger Simulationstechniken, aber auch deren Anwendung im Sinne des High-Performance Scientific Computings.

