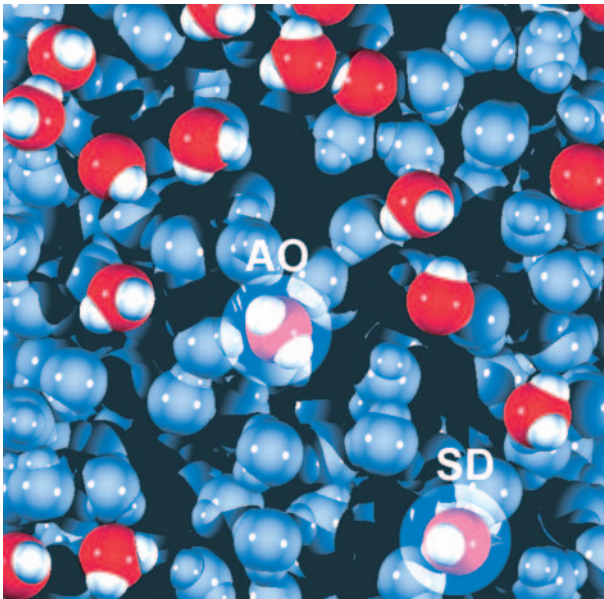


## Wasseroberflächen, nicht oberflächlich betrachtet

*Aufwändige Simulationen mit ab-initio-Molekulardynamik liefern eine detaillierte Vorstellung von der Anordnung der Wassermoleküle an der Flüssig-/Gas-Grenzfläche.*

Wasser ist von zentraler Bedeutung für die Existenz von Leben auf unserem Planeten, sämtliche biologischen Prozesse spielen sich in einer



Die aufwändige Simulation einer Wasseroberfläche zeigt zwei verschiedene Konfigurationen der Wassermoleküle: „single donor“ (SD) und „acceptor only“ (AO). Die Moleküle in der Oberfläche sind farblich abgehoben.

wasserhaltigen Umgebung ab [1]. Aber auch aus rein physikalischer Sicht verdient Wasser unser Interesse, zeigt es doch eine ungewöhnlich reichhaltige Strukturvielfalt – bislang sind beispielsweise zwölf unterschiedliche Eis-Phasen bekannt [1]. Darüber hinaus deuten neuere theoretische Untersuchungen darauf hin, dass diese Vielfalt nicht ausschließlich auf die feste Phase beschränkt ist, sondern sich auch bis in die (metastabile) Flüssigkeit fortsetzt [2].

Die Ursache für die strukturelle Mannigfaltigkeit des Wassers liegt sowohl in seiner Molekülgeometrie begründet als auch in seiner Fähigkeit, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (O–H...O) auszubilden. Diese entstehen zwischen den Wasserstoffatomen eines Wassermoleküls („Donatoren“) und den freien Elektronenpaaren („Akzeptoren“) des Sauerstoffs eines benachbarten Moleküls. Das Besondere hierbei ist der raumerfüllende Charakter des Netzwerkes von Wasserstoffbrücken. Jedes Wassermolekül ist bestrebt, sich bevorzugt tetraedrisch mit

vier weiteren Wassermolekülen zu umgeben. Diese vergleichsweise offene Struktur bedingt die geringe Dichte von (gewöhnlichem) Eis-Ih, die bei etwa  $0,8 \text{ g cm}^{-3}$  liegt. Die Konkurrenz zwischen der energetisch günstigen tetraedrischen Lokalordnung und der Neigung, unter Druck kompaktere Strukturen bzw. bei Temperaturerhöhung ungeordnetere Strukturen zu bevorzugen, bewirkt letztendlich die beobachtete strukturelle Vielfalt des festen und flüssigen Wassers. Die strukturellen Veränderungen sind auch für die so genannten „thermodynamischen Anomalien“ verantwortlich, wie beispielsweise das Dichtemaximum des flüssigen Wassers bei 4 Grad Celsius. Molekulare Simulationen haben uns hierbei dem Verständnis dieser Zusammenhänge entscheidend näher gebracht.

Ähnliche Prinzipien bestimmen auch die Struktur des Wassers an Grenzflächen [3]. Die Flüssig-/Gas-Grenzfläche kann hierbei als ein Modellsystem für eine so genannte „hydrophobe Grenzfläche“ angesehen werden, wie sie beispielsweise um hydrophobe Bereiche von Proteinen herum existiert. Der Einsatz von oberflächensensitiven spektroskopischen Methoden wie der „Sum Frequency Generation“ (SFG) [4] und den NEXAFS-Untersuchungen (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) an Flüssigkeits-Mikrojets [5] haben im Wesentlichen zwei Zustände von Wassermolekülen in der Grenzfläche identifizieren können. Die „single donor“-Spezies, bei der eine freie OH-Bindung aus der Oberfläche herauschaut (der zweite Wasserstoffbrücken-Donator bindet an ein weiteres Wassermolekül in der Oberfläche) und die „acceptor only“-Konfiguration, bei der das Wassermolekül nur über seine freien Elektronenpaare mit den darunter liegenden Molekülen verbunden ist (Abb.).

I-Feng Kuo und Christopher Mundy vom Lawrence Livermore National Laboratory ist es nun gelungen, diese beiden Spezies in einer Computersimulation zu beobachten [6]. Sie gingen hierbei von einer *ab initio*-Beschreibung des Wassersystems aus. Dazu verwendeten sie die Methode der Car-Parinello-Molekulardynamik (CPMD) zur simultanen Berechnung der zeitlichen Entwicklung von Kernkoordinaten und Elektronenstruktur. Die *ab initio*-Simulation hat den Vorteil, nicht auf empirische Wechselwir-

kungsmodelle angewiesen zu sein, welche in der Regel an die Volumeneigenschaften angepasst worden sind. Dieser Vorteil muss allerdings mit einem immensen Rechenaufwand erkauft werden. Trotz der vergleichsweise bescheidenen Abmessungen und des betrachteten kurzen Zeitraums stellt die Pionierarbeit von Kuo und Mundy sicherlich die bislang mit Abstand aufwändigste durchgeführte *ab initio*-Molekulardynamik-Simulation dar.

Das betrachtete System bestand aus einem ca. 3 nm dicken Wasserfilm, welcher unter Verwendung von periodischen Randbedingungen dargestellt wurde und insgesamt 216 Wassermoleküle enthielt. Diese Systemgröße ist als ein Minimalmodell anzusehen, bei dem man noch davon ausgehen kann, dass im Inneren des Films Eigenschaften der Wasser-Volumenphase adäquat wiedergegeben werden. Für die Präparation des Systems wurde das Wasser zunächst durch ein empirisches Wechselwirkungsmodell beschrieben und mittels einer 100 ps langen Simulation eine Ausgangskonfiguration erzeugt. Anschließend wurde für 4,9 ps *ab initio* simuliert, was in etwa der Zeit entspricht, in welcher sich ein Wassermolekül im Mittel einmal reorientiert. Da die CPMD-Simulation das Zeitverhalten der Ladungsdichte wiedergibt, war beispielsweise eine direkte Berechnung der IR-Spektren des Oberflächenwassers möglich. Die OH-Bande der nicht in Wasserstoffbrücken eingebundenen Spezies ließ sich, in Übereinstimmung mit den SFG-Messungen, bei etwa  $3700 \text{ cm}^{-1}$  erhalten [4].

Neben den in der Simulation nun direkt beobachteten „acceptor only“-Konfigurationen entspricht auch die beobachtete Relaxation der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände in der Nähe der Grenzfläche hin zu etwa 6 % größeren Werten den Ergebnissen jüngerer EXAFS-Untersuchungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [7]. Dies ist von besonderem Interesse, da die strukturelle Relaxation in der Oberfläche möglicherweise mit dem kürzlich beobachteten Grenzflächen-Aggregationsverhalten großer Anionen in Zusammenhang steht [3]. Letzteres ist für das Verständnis der Atmosphärenchemie an Aerosolpartikeln von Bedeutung, da Simulationsergebnisse hierbei eine Penetration der Grenzfläche durch große polarisierbare Anionen, wie

Bromid und Iodid, vorschlagen [8].

Neueste, mit Synchrotronstrahlung durchgeführte Messungen der Röntgenreflektivität von NaI-Lösungen widersprechen allerdings der theoretisch vorhergesagten Anreicherung von Iodid-Ionen an der Wasseroberfläche. Die Messungen deuten sogar eher auf eine Dichteabsenkung hin. Dieser noch unverstandene Effekt wird derzeit in der DFG-Forschergruppe FOR 436<sup>1)</sup> von Metin Tolan detailliert untersucht.

DIETMAR PASCHEK

- [1] P. Ball, H<sub>2</sub>O – Biographie des Wassers. Piper Verlag, München (2001)
- [2] I. Brovchenko et al., J. Chem. Phys. **118**, 9473 (2003)
- [3] D. Marx, Science **303**, 634 (2004)
- [4] E. A. Raymond et al., J. Phys. Chem. **B 107**, 546 (2003)
- [5] K. R. Wilson et al., J. Phys. Cond. Matter **14**, L221 (2002)
- [6] I.-F. Kuo und C. J. Mundy, Science **303**, 658 (2004)
- [7] K. R. Wilson et al., J. Chem. Phys. **117**, 7738 (2002)
- [8] P. Jungwirth und D. J. Tobias, J. Phys. Chem. **B 105**, 10468 (2001)

## Wo beginnt die Quantenwelt?

**Neue Experimente testen die Vorhersagen der Dekohärenztheorie an großen Molekülen und beleuchten so die Debatte um die Grenze der Quantenwelt neu.**

Eines der grundlegenden und charakteristischen Phänomene der Quantentheorie ist die Interferenz von Materie, die sich z. B. beim Durchgang eines Elektronenstrahls durch einen Doppelspalt oder ein Interferometer zeigt. An makroskopischen Objekten unseres Alltags, die viel mehr innere Freiheitsgrade und eine ungleich große Masse als Elektronen haben, lässt sich dieses von klassischen Wellen vertraute Phänomen allerdings nicht beobachten. Diese Objekte verhalten sich weitgehend konform mit den Gesetzen der klassischen Physik. Woher kommt dies? Gelten die Gesetze der Quantentheorie nur für den „Mikrokosmos“, während der „Makrokosmos“ von den Gesetzen der klassischen Physik beherrscht wird? Wenn eine solche dualistische Betrachtungsweise zutreffen sollte, wo liegt dann die Grenze

zwischen der klassischen Makrowelt und der quantenmechanischen Mikrowelt? In der Gruppe von Markus Arndt und Anton Zeilinger an der Universität Wien kürzlich durchgeführte Experimente zeigen, dass diese bisher nur theoretisch diskutierten Fragen zur Gültigkeit der Quantentheorie auch dem Experiment zugänglich sind [1, 2].

Auf theoretischer Seite gibt es verschiedene Ansätze, um das weitgehende Fehlen von makroskopischen quantenmechanischen Interferenzphänomenen zu begründen. Einige dieser Ansätze verlassen allerdings den traditionellen Rahmen der Quantentheorie, indem sie neue theoretische Grundelemente einführen, wie eine spontane Zerstörung des für die Quantentheorie charakteristischen linearen Superpositionsprinzips, das der Quanteninterferenz zugrunde liegt. Im Gegensatz dazu sieht die sog. Dekohärenztheorie die Ursache für die Reduktion von Quanteninterferenz, Dekohärenz genannt, in unkontrollierten Wechselwirkungen eines Quantensystems mit seiner Umgebung [3]. Dekohärenz tritt demnach auf, wenn sich zwei überlagerte

1) [www.forschergruppe436.de](http://www.forschergruppe436.de)

Dr. Dietmar Paschek  
Physikalische Chemie,  
Universität Dortmund,  
Otto-Hahn-Str. 6, 44221  
Dortmund