

Dem Wasser auf der Spur

Neuronale Netze helfen dabei, quantenmechanische Effekte von Wasser zu entschlüsseln.

Thomas D. Kühne

Die Rolle von Wasser als Hintergrund, vor dem die molekularen Komponenten des Lebens angeordnet sind, ist in der Biophysik, Chemie und Biologie kaum zu überschätzen. Wohl auch daher ist es eines der meist untersuchten Systeme – als Flüssigkeit und als Lösungsmittel. Trotz zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten sind auch heute noch viele seiner einzigartigen Eigenschaften ungeklärt. Zwar weisen auch andere Flüssigkeiten Anomalien auf; die Häufung bei Wasser ist jedoch einmalig. Sie beruht vor allem auf der Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen als dominierende intermolekulare Wechselwirkung und einer vermeintlich tetraedrischen Struktur, welche die Moleküle verbindet [1] (Abb. 1).

Das weitverbreitete Interesse an Wasser hat auch viele Kontroversen ausgelöst. Dazu gehören die theoretische Vorhersage der Existenz eines Flüssig-Flüssig-Phasenübergangs¹⁾ in stark unterkühltem Wasser [3] und die Hypothese, dass Wasser nur zweifach koordiniert ist. Sollte letzteres wirklich zutreffen, hätte dies eine ganze Reihe weitreichender Konsequenzen. Zum Beispiel wäre Wasser dann nicht tetraedrisch gebunden, sondern bestünde vielmehr aus Ketten und Ringen [4]. Ein detailliertes Verständnis von Wasser bleibt daher unerlässlich, auch wenn sein komplexes und ungewöhnliches Verhalten eine Modellierung hoch anspruchsvoll macht. Beispielsweise liegt der vermutete kritische Punkt des Flüssig-Flüssig-Phasenübergangs in einem Bereich des Phasendiagramms, der experimentell bisher nicht zugänglich ist, im sogenannten „no man's land“.

Computersimulationen auf möglichst großen Längen- und Zeitskalen sind daher unvermeidbar. Aber auch sie stehen vor großen Heraus-

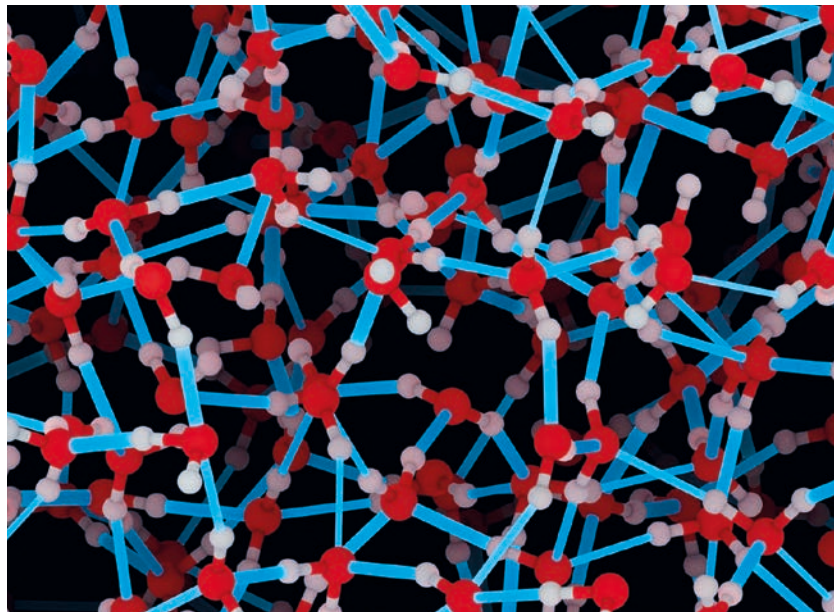


Abb. 1 In Simulationen von Wasser bei Umgebungsbedingungen zeigt sich [2], dass die Wasserstoffbrückenbindungen (blau) zwischen den einzelnen Wassermolekülen (rot, weiß) unterschiedlich stark ausfallen (Linienbreite).

forderungen, um die verschiedenen subtilen und sich gegenseitig beeinflussenden physikalischen Effekte von Wasser quantitativ zu modellieren, etwa die großen permanenten Dipolmomente, starke Polarisierungseffekte, die quantenmechanische Kooperativität des Wasserstoffbrückennetzwerks und erhebliche Kernquanteneffekte. Seit den allerersten Simulationen zur Molekulardynamik hat es große Anstrengungen gegeben, um empirische Interaktionspotentiale zu entwickeln, die möglichst alle diese Effekte beschreiben können [1]. Allerdings können diese Potentiale häufig nicht die chemischen Prozesse in Wasserlösungen beschreiben. Gleichzeitig bleibt die Übertragbarkeit dieser klassischen Potentiale auf bislang unbekannte Systeme häufig eingeschränkt.

Die Car-Parrinello-Molekulardynamik basiert auf quantenmechanischen Elektronenstrukturberechnungen. Sie bestimmt die interatomaren Kräfte während der Simulation „on-the-fly“²⁾ und kann viele der genannten Unzulänglichkeiten im Prin-

zip aufheben [5]. Allerdings stellt auch diese als Ab-initio-Molekulardynamik bekannte Methode kein Allheilmittel dar: Die relevante Energieskala ist sehr klein, und ein Fehler von 0,2 kcal/mol entscheidet darüber, ob das simulierte Wasser gefriert oder verdampft [6]. Grundsätzlich könnten hier hochgenaue wellenfunktionsbasierte Verfahren wie die Coupled-Cluster-Methode Abhilfe schaffen. Sie stammt ursprünglich aus der Kernphysik, kommt aber heute vor allem in der Quantenchemie zum Einsatz. Wasser ist bei Raumtemperatur ein mildes Quantenfluid: Die Kernquanteneffekte der leichten Wasserstoffatome sind nicht vernachlässigbar und müssen – auch wenn sie das Verhalten qualitativ nicht verändern – neben der quantenmechanischen Natur der Elektronen explizit berücksichtigt werden. Die Kombination der Coupled-Cluster-Theorie mit der klassischen Molekulardynamik sowie darüber hinaus quantenmechanische Pfadintegral-Molekulardynamik-Simulationen fanden vor einigen Jahren

1) Vgl. diese Ausgabe, S. 20/21

2) Die Elektronenstrukturberechnung erfolgt für jeden Zeitschritt der Molekulardynamik (etwa 1 fs).

exemplarisch für das Wasserdimer mit massivem Computereinsatz statt [6]. Für komplexere Systeme wie Wasser, insbesondere in der kondensierten Phase, bleibt der benötigte Rechenaufwand aber auf absehbare Zeit weit außerhalb des technisch machbaren.

Genau hier setzt die neueste Arbeit der Gruppe von Dominik Marx an der Ruhr-Universität Bochum an [7]. Die Gruppe führt jedoch keine Coupled-Cluster-Rechnung pro Femtosekunde durch, die wegen der benötigten Systemgröße von mindestens 400 Atomen bereits einzeln grenzwertig aufwändig ist. Stattdessen trainiert sie ein künstliches neuronales Netz. Genauer gesagt basiert das aktive Lernverfahren auf dem erwähnten Ansatz der Ab-initio-Molekulardynamik, der zunächst eine repräsentative atomare Trajektorie erzeugt. Ausschnitte ausreichend großer, aber endlicher Wassercluster werden dann mit hochgenauen quantenchemischen Methoden nachberechnet. Zusammen mit den dazugehörigen Energien und

atomaren Kräften bilden sie den initialen Trainingsdatensatz.

Der Clou des benutzten neuronalen Netzes liegt darin, sogenannte Symmetriefunktionen zu verwenden anstelle der atomaren Koordinaten des Trainingsdatensatzes. Das bietet den entscheidenden Vorteil, weil diese Symmetriefunktionen invariant bezüglich trivialer Operationen wie Translation, Rotation und Permutation sämtlicher Atome sind [8]. Die Pfadintegral-Molekulardynamik-Simulationen berücksichtigen dann neben den elektronischen Quanteneffekten gleichzeitig auch die Kernquanteneffekte. So ist es dem Forschungsteam gelungen, die Struktur von Wasser mit einer Genauigkeit zu adressieren, die den aktuellsten experimentellen Messungen vergleichbar ist, und so ein seit Jahrzehnten offenes Problem anzugehen. Dies kommt einem Paradigmenwechsel gleich, da nun erstmals höchstgenaue Simulationen vorliegen, um damit die Genauigkeit von experimentellen

Messungen von Wasser zu bewerten. Diese Arbeit dürfte den Beginn einer Entwicklung markieren, um zum Beispiel der Existenz des kritischen Punktes des Flüssig-Flüssig-Übergangs oder der heterogenen Katalyse mit Wasser als Katalysator einen Schritt näher zu kommen.

- [1] F. H. Stillinger, *Science* **209**, 4455 (1980)
- [2] T. D. Kühne und R. Z. Khaliullin, *Nat. Commun.* **4**, 1450 (2013)
- [3] P. H. Poole et al., *Nature* **360**, 324 (1992)
- [4] P. Wernet et al., *Science* **304**, 995 (2004)
- [5] T. D. Kühne et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 066401 (2007)
- [6] T. Spura, H. Elgabarty und T. D. Kühne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14355 (2015)
- [7] J. Daru et al., *Phys. Rev. Lett.* **129**, 226001 (2022)
- [8] J. Behler und M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146401 (2007)

Der Autor

Prof. Dr. Thomas D. Kühne, Center for Advanced Systems Understanding (CASUS), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Untermarkt 20, 02826 Görlitz



SUMMER SCHOOL
Freiburg | Aachen | Dresden | Jena

Interested in Photonics?
Apply now!

Five institutes in four cities

17.09.–29.09.2023

Photonics, Lasers, Light & Applications

www.photonica.fraunhofer.de



Als Physiker*in ins Consulting

Jetzt
bewerben!

Als Physiker*in sind Sie es gewohnt, strukturiert an komplexe Probleme heranzugehen und fundierte Lösungen zu erarbeiten. Bringen Sie Ihre Fähigkeiten in unsere Projekte z. B. in den Bereichen Big Data, IT, Risikocontrolling und Großprojektmanagement ein.

■ Hervorragende Entwicklungsmöglichkeiten

■ Große Gestaltungsfreiräume

■ Arbeiten in freundschaftlicher Atmosphäre

Basycon – die führende Management-Beratung mit mathematisch-naturwissenschaftlicher Ausrichtung.

Basycon

Basycon Unternehmensberatung GmbH
Welserstr. 1 • 81373 München • karriere.basycon.com