

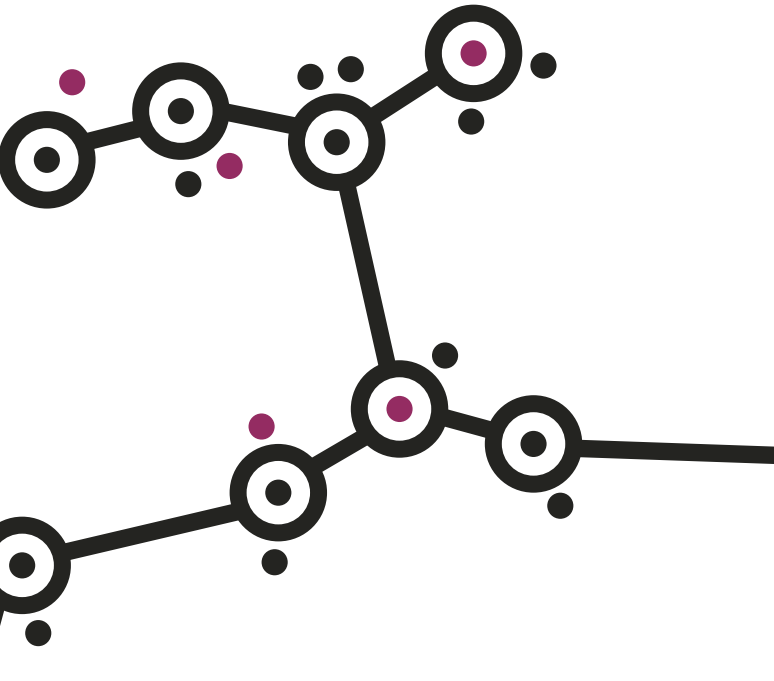
Physikalische Chemie im Computer

Mithilfe der Methode der Molekulardynamischen Simulation untersuchen wir das Verhalten von Biomolekülen, ionischen Flüssigkeiten und wässrigen Lösungen. Die Simulationen erlauben uns das Studium von Substanzen unter experimentell schwer zugänglichen und extremen Bedingungen.

Autor: Dr. Dietmar Paschek ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie, Abteilung Physikalische und Theoretische Chemie.

Wer die Verleihung der diesjährigen Nobelpreise verfolgt hat, dem wird möglicherweise aufgefallen sein, dass der Nobelpreis für Chemie an Vertreter der Theoretischen Chemie verliehen worden ist. Die ausgezeichneten Laureaten Martin Karplus, Michael Levitt und Arieh Warshel repräsentieren hierbei eine ganz spezielle Fachrichtung der Theoretischen Chemie: die sogenannte Computersimulation. Der weltweit wohl renommierteste Wissenschaftspreis ist ihnen dafür verliehen worden, dass sie mit ihren Arbeitsgruppen neue Techniken entwickelt haben, mit denen chemische Prozesse im Computer nachgebildet werden können. Und zwar genau so, wie sie auch in der Natur oder im Reagenzglas ablaufen: mit einer realgetreu dargestellten Umgebung von Biomolekülen wie Proteinen oder Zellmembranen und Lösungsmittelmolekülen. Die Computersimulation ermöglicht es vor allem aber auch, die Eigenschaften der simulierten Substanzen zu berechnen und ist daher auch für die Entwicklung neuer Materialien interessant. Die Bandbreite der Systeme, die mit dieser Methode untersucht werden, reicht hierbei von der Simulation einfacher molekularer Flüssigkeiten und Festkörper bis hin zu komplexen Systemen wie der erst kürzlich vorgestellten Simulation eines kompletten Virus.

Am Institut für Chemie in der Abteilung für Physikalische und Theoretische Chemie werden die Methoden der Computersimulation intensiv von uns eingesetzt



und auch weiterentwickelt. Unser Ziel ist es, über die von uns untersuchten Materialien möglichst viel zu lernen und unsere experimentellen Untersuchungen zu ergänzen. Das Verfahren, welches wir hierbei hauptsächlich verwenden, wird als „Molekulardynamische Simulation“ bezeichnet. Hierbei berechnen wir die detaillierten Bewegungen der einzelnen Atome, aus denen unsere molekularen Systeme aufgebaut sind. Dies erreichen wir dadurch, dass die zugrunde liegenden Bewegungsgleichungen durch den Computer gelöst werden. Aus den Informationen über die jeweils aktuelle Position der Atome, ihren Geschwindigkeiten und den zwischen den Atomen wirkenden Kräften können wir jeweils neue Orte und Geschwindigkeiten zu einem kurzen Zeitpunkt später berechnen. Das entsprechende Zeitintervall muss hierbei ziemlich klein sein, da die Kräfte zwischen den Atomen sehr schnell variieren können. Die Größenordnung eines Zeitschritts liegt daher im Bereich von Femtosekunden (10⁻¹⁵ s). Wenn wir also das Verhalten einer Flüssigkeit oder eines Biomoleküls über einen ausreichend „langen“ Zeitraum, z. B. eine Mikrosekunde (10⁻⁶ s) verfolgen wollen, müssen entsprechend viele molekulardynamische Berechnungsschritte hintereinander erfolgen (in diesem Falle: eine Milliarde). Das macht das Verfahren rechenaufwendig und erzeugt außerdem eine Menge Daten, die analysiert werden wollen. Hierbei hilft uns, dass die Leistung der Computer stetig steigt und Speicherplatz in Form von Festplatten immer billiger wird. Mit Hilfe des Rechenclusters an unserem Institut mit etwa 1.200 Prozessoren können wir unsere Simulationen hinreichend schnell durchführen. Analog zum Experiment können wir in der Simulation auch die Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Druck kontrollieren und verfolgen,

wie die simulierten Substanzen auf die entsprechend veränderten Bedingungen reagieren.

Mithilfe der Molekulardynamischen Simulationen untersuchen wir in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von unterschiedlichen molekularen Systemen. Ein wichtiges Anwendungspotenzial besitzen die sogenannten ionischen Flüssigkeiten: Diese Substanzen sind aus geladenen Teilchen aufgebaut und daher quasi nicht flüchtig. Sie eignen sich zum Beispiel als Reaktionsmedium oder können als mobile Komponente für den Transport von adsorbierten Gasmolekülen durch mikroporöse keramische Membranen dienen. Anhand der Simulationen können wir nun beispielsweise sehr genau berechnen, wie gut sich unterschiedliche Gasmoleküle in einer ionischen Flüssigkeit lösen lassen. Wir können so gezielt ionische Flüssigkeiten designen, welche zum Beispiel Kohlendioxid besonders gut und Stickstoff und Sauerstoff weniger gut lösen. Die gewonnenen Resultate können wir nutzen, um daraus Membranen für eine effiziente CO_2 -Abtrennung zu entwickeln.

Ein bedeutendes System, mit dem wir uns sehr intensiv beschäftigt haben, ist das „Lösungsmittel“ Wasser, denn Wasser kann als die „Matrix des Lebens“ angesehen werden. Das Wassermolekül ist bekanntermaßen sehr einfach aufgebaut. Man könnte also geneigt sein zu glauben, dass Wasser sich deshalb auch sehr einfach verhalten sollte. Das genaue Gegenteil ist der Fall: Das physikalische Verhalten des Wassers ist unfassbar komplex. Die Ursache für die Komplexität liegt darin begründet, wie die Wassermoleküle miteinander wechselwirken: Zwei

Wassermoleküle können eine sogenannte Wasserstoffbrückenbindung bilden, bei der die OH-Bindung des einen Wassermoleküls auf das Sauerstoffatom des anderen zeigt. Eine besonders günstige Anordnung von Wassermolekülen ist dabei eine symmetrische Verteilung von vier wasserstoffbrückegebundenen Wassermolekülen um ein zentrales Molekül in Form eines Tetraeders. Diese Grundform finden wir beispielsweise auch im gewöhnlichen Eis wieder. Wird diese Grundform leicht verzerrt, ergeben sich jedoch sehr viele weitere mögliche Strukturen. Dies führt dazu, dass neben dem bekannten „Eis I“ mittlerweile 15 weitere Eismodifikationen entdeckt worden sind, die jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken stabil sind. Das tetraedrische Strukturmotiv kommt aber nicht nur im Eis vor, sondern auch in der Flüssigkeit. Es ist unter anderem für eine besonders wichtige Eigenschaft des flüssigen Wassers verantwortlich: das Vorliegen eines Dichtemaximums bei etwa vier Grad Celsius. Das Dichtemaximum bewirkt beispielsweise, dass es am Boden eines mit flüssigem Wasser gefüllten Sees oder Tümpels nie kälter als vier Grad werden kann. Doch warum kommt es nun zu dem Dichtemaximum beim Wasser? Hier können uns die Simulationen helfen aufzuklären, was passiert: Auch im flüssigen Wasser sind die Wassermoleküle durch Wasserstoffbrücken verknüpft. Es liegt nun aber ein Gleichgewicht von zwei unterschiedlichen, typischen lokalen Strukturen vor: eine tetraedrische Struktur mit jeweils vier Nachbarn und eine verzerrt-tetraedrische mit etwa fünf Nachbarn. Die weniger dichte tetraedrische lokale Struktur ist bevorzugt bei tiefen Temperaturen sta-

bil und führt so zur Ausbildung eines Dichtemaximums. Das Vorliegen von zwei unterschiedlich geordneten Wasserspezies führt in letzter Konsequenz aber zu einem recht kuriosen Verhalten im Bereich sehr tiefer Temperaturen. Bei etwa minus 60 Grad Celsius, also einer Temperatur, wo die Flüssigkeit schon nach einer sehr kurzen Zeit gefriert, wird der Unterschied zwischen diesen beiden Formen des flüssigen Wassers nun so stark, dass es zu einem Phasenübergang zwischen zwei Flüssigkeiten kommen kann. Genau so, wie bei der Siedetemperatur von 100 Grad Celsius ein Phasenübergang zwischen dem flüssigen Wasser und dem Wasserdampf stattfindet, existiert bei tiefen Temperaturen offenbar ein Übergang zwischen zwei unterschiedlich geordneten Formen des flüssigen Wassers, den wir aber als „metastabilen“ Phasenübergang bezeichnen, da eigentlich die feste Phase des Wassers (Eis) bei diesen Temperaturen die thermodynamisch stabile Phase ist. Die genaue Lage dieses Übergangs experimentell nachzuweisen ist gegenwärtig das Ziel einer Reihe von Arbeiten in unterschiedlichen Arbeitsgruppen weltweit.

