

# Tetraedrisch, wenn flüssig

Manuel Dömer, Thomas Spura, Rustam Z. Khaliullin, Thomas D. Kühne

*Ab-initio-Molekulardynamik bietet neue Einblicke in die Struktur von flüssigem Wasser.*

◆ Wasser ist eines der am häufigsten untersuchten Systeme, da es wegen seiner Bedeutung für die Biologie, Chemie und das Leben auf der Erde die wohl wichtigste Flüssigkeit ist.<sup>1)</sup> Deshalb dient es häufig als Plattform für neue experimentelle Mess- und theoretische Berechnungsmethoden intermolekularer Wechselwirkungen: Wasser ist so ein Spiegel der Wissenschaft.

Das weit verbreitete Interesse an Wasser führte zu einer Menge von Kontroversen – selbst heute sind noch viele der komplexen und einzigartigen Eigenschaften von Wasser ungeklärt. Zurzeit sind 63 Anomalien bekannt, die sich auf die Dichte, Thermodynamik, Physik, Materialeigenschaften sowie das Phasendiagramm von Wasser beziehen.<sup>2)</sup> Besonders hervorzuheben ist das Dichtemaximum der flüssigen Phase, das unter Normaldruck bei 4 °C liegt.<sup>3)</sup>

Obwohl auch andere Flüssigkeiten Anomalien aufweisen, ist die Häufung bei Wasser einzigartig.<sup>4)</sup> Sie beruht in erster Linie auf der Kombination von Wasserstoffbrücken als den dominierenden intermolekularen Wechselwirkungen und der tetraedrischen Koordinationsstruktur.<sup>5)</sup>

## Tetraedrisch oder nicht?

◆ Die tetraedrische Koordinationsstruktur wird seit dem ersten Strukturmodell für flüssiges Wasser von Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1892 immer wieder kontrovers diskutiert.<sup>6)</sup> In seiner Schrift „Über die Constitution des flüssi-

gen Wassers“ beschrieb er ein Zweiphasenmodell und sah Wasser als eine Lösung von „Eismolekülen“ in Molekülen „zweiter Art“, wobei die Eismoleküle durch Wärmezufuhr in Moleküle „zweiter Art“ mit höherer Dichte übergehen.<sup>6)</sup>

Das für das Verständnis von Wasser unverzichtbare Konzept der Wasserstoffbrücke erwähnt zum ersten Mal ein Aufsatz aus dem Jahr 1920. Er schreibt diese Idee Maurice Huggins zu, von dessen Doktorarbeit allerdings kein Exemplar mehr erhalten ist.<sup>7)</sup> Wie ein solches Netzwerk von Wasserstoffbrücken in Wasser bei Umgebungsbedingungen aussehen könnte, zeigt Abbildung 1 (S. 1204). Die Orientierung der über Wasserstoffbrücken miteinander verbundenen Moleküle weicht stark von der Lehrbuchgeometrie eines Wasserdimers in Vakuum ab. Gerade diese aus der Quantenmechanik herrührenden kollektiven Effekte und die temperaturbedingte Unordnung sind für die Struktur von Wasser essenziell.

Ein weiterer Meilenstein war Bernals und Fowlers Modell im Jahr 1933, das auf Röntgenbeugungsmessungen von flüssigem Wasser und der Kristallstruktur von normalem Eis beruhte.<sup>8)</sup> Das Modell geht erstmals von einer tetraedrisch organisierten Struktur aus und kombiniert sie mit „quartz-like water modified by some local packing“. Dabei sind Elemente von Röntgens Modell aufgenommen. Interessanterweise verwendet das Modell den Begriff der Wasserstoffbrücke jedoch nicht.

Entlang dieser Richtung – wenig später als „random tetrahedral network models“ bekannt – schlug John Pople schließlich im Jahr 1951 ein Wassermodell ganz ohne Anlehnungen an Eisstrukturen vor.<sup>9)</sup> Dieses ebenfalls tetraedrische Koordinationsmodell ist heute weitgehend akzeptiert und stützt sich auf Strukturaufklärungsmethoden wie Neutronen- und Röntgenbeugung. Allerdings wird dabei die sphärisch gemittelte zweianstatt die direkte dreidimensionale Anordnung der Moleküle zueinander gemessen und ist infolgedessen uneindeutig (Abbildung 2, S. 1204).

Die eigentliche dreidimensionale Struktur von Wasser muss in einem Nachbearbeitungsschritt rekonstruiert werden und ist damit ebenfalls nicht eindeutig.<sup>10)</sup> Die Uneindeutigkeit lässt sich mit einer kürzlich vorgeschlagenen Simulationmethode reduzieren. Diese maximiert die Übereinstimmung mit experimentellen Daten und mini-



## ◆ QUERGELESEN

- » Die Koordinationsstruktur von flüssigem Wasser ist immer noch wissenschaftlich umstritten.
- » Auch mit modernen Computersimulationen ist die Analyse der subtilen lokalen Struktur von flüssigem Wasser nicht trivial. Ergebnisse von Ab-initio-Molekulardynamik-Simulationen legen eine im zeitlichen Mittel tetraedrische Koordinationsstruktur nahe.
- » Um darüber hinaus Ring- und Kettenstrukturen zu identifizieren, sind neue theoretische Analysemethoden vonnöten, die Wasserstoffbrücken sichtbar machen.

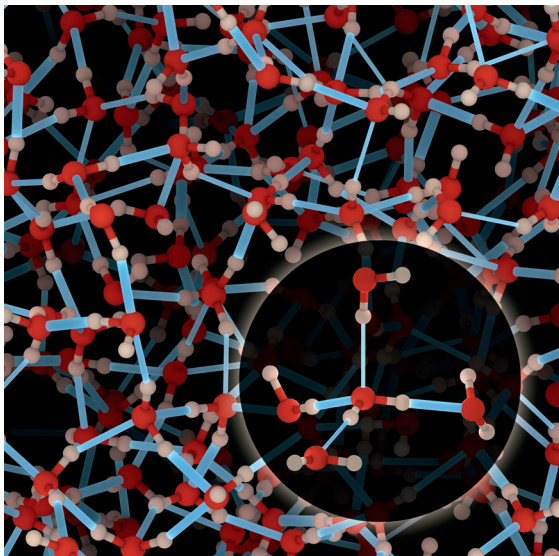


Abb. 1. Wasserstoffbrückennetzwerk in Wasser bei Umgebungsbedingungen.

miert gleichzeitig lokal die potenzielle Energie.<sup>11)</sup>

Interpretationen neuer Experimente, dass Wasser zwei- statt vierfach gebunden sein könnte – wie es die Natur der Wasserstoffbrücke suggeriert –, haben die Debatte zur lokalen Koordinationsstruktur in flüssigem Wasser vor Kurzem neu entfacht.<sup>12)</sup> Falls flüssiges Wasser nämlich tatsächlich zweifach koordiniert sein sollte, hätte dies gleich mehrere grundlegende Konsequenzen. Insbesondere hätte dies zur Folge, dass Wasser, anstatt tetraedisch gebunden zu sein, vielmehr aus Ketten und Ringen bestünde.

## Aufklärung der Struktur durch Computersimulationen

◆ In Computersimulationen ist die molekulare Struktur des Wassers inhärenter Bestandteil. Zum Beispiel liefern hochgenaue quantenchemische Studien am Wasserdimer und an kleinen Clustern in der Gasphase Einblicke in den Zusammenhang von Orientierung und Stärke der intermolekularen Wechselwirkung.<sup>13)</sup> Allerdings ist Wasser mehr als die Summe sämtlicher darin enthaltener Wasserdimere. Das Wasserstoffbrückennetzwerk in flüssigem Wasser basiert auf kooperativen Effekten – die einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen verstärken sich durch Elektronenumverteilung gegenseitig und beeinflussen damit die geometrischen und elektronischen Eigenschaften.<sup>14)</sup> Beispielsweise steigt das molekulare Dipolmoment eines isolierten Wassermoleküls in der Gasphase von 1,85 Debye auf 3,0 Debye in der Flüssigphase bei Umgebungsbedingungen.<sup>15)</sup> Zur Berechnung der spezifischen Eigenschaften von Wasser sind deswegen Simulationen auf möglichst großen Längenskalen in der kondensierten Phase unumgänglich.

Die numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung

mit der Moleküldynamik-Methode (MD) ermöglicht es, nicht nur strukturbezogene, sondern auch dynamische Eigenschaften bei endlicher Temperatur zu berechnen. Durch den direkten Einblick in die Echtzeitdynamik der Atome ist die MD ein virtuelles Mikroskop. Die interatomaren Wechselwirkungen lassen sich entweder klassisch mit empirisch bestimmten Potenzialfunktionen oder alternativ on-the-fly basierend auf quantenmechanischen Elektronenstrukturmethoden berechnen. Dieser parameterfreie, auch Ab-initio-MD (AIMD) genannte Ansatz erlaubt nicht nur, dass chemische Bindungen während der Simulation gebrochen oder neu gebildet werden, sondern ermöglicht zudem Vorhersagen für a priori unbekannte Systeme.<sup>16)</sup> Der entsprechende Gewinn an Genauigkeit und Übertragbarkeit geht allerdings mit einem relativ großen Rechenaufwand einher. Systemgrößen und Simulationszeiten sind somit limitierende Faktoren.

Einen guten Kompromiss zwischen Effizienz und ausreichender Genauigkeit für qualitativ korrekte Vorhersagen bietet die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die deshalb Standard für AIMD-Simulationen ist. Der vor kurzem vorgeschlagene „Car-Parrinello-like Approach to Born-Oppenheimer-MD“<sup>17)</sup> ermöglicht jedoch AIMD-Simulationen auf viel größeren Längen- und Zeitskalen als der ursprüngliche Car-Parrinello-MD-Ansatz und wird deswegen auch als 2.-Generation-Car-Parrinello-Methode bezeichnet.<sup>18)</sup>

Derartige methodische Entwicklungen und der gleichzeitige Zuwachs an Rechenleistung führten seit der ersten AIMD-Simulation von flüssigem Wasser<sup>19)</sup> zu großen Fortschritten bei der Aufklärung der Koordinationsstruktur.<sup>20)</sup> Doch auch bei Computersimulationen ist die Analyse der subtilen lokalen Struktur nicht trivial. Mit AIMD-Simulationen lassen sich beispielsweise dreidimensionale Paarkorrelationsfunktionen berechnen (Abbildung 3), die im zeitlichen Mittel

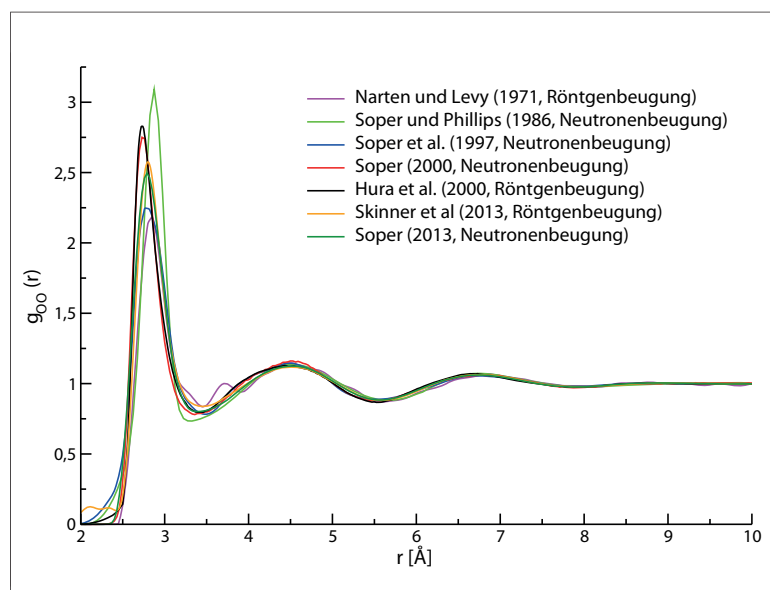


Abb. 2. Aus Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten sphärisch gemittelte zweidimensionale Anordnung der Wassermoleküle zueinander.

eine tetraedrische Koordinationsstruktur von flüssigem Wasser implizieren. Eine Herausforderung ist es dabei, Ring- und Kettenstrukturen zu identifizieren, wie sie in Interpretationen experimenteller Ergebnisse vorgeschlagen wurden.<sup>12)</sup>

Dazu sind neue theoretische Analysemethoden vonnöten, die darauf abzielen, Wasserstoffbrücken sichtbar zu machen. Typischerweise wird die Struktur von Netzwerken aus Wasserstoffbrücken über geometrische Ad-hoc-Definitionen für Wasserstoffbrücken analysiert. Solche empirischen Ansätze laufen allerdings Gefahr, die eigentlichen, grundlegenden Ursachen und Effekte außen vor zu lassen. Da chemische Bindungen – und damit auch Wasserstoffbrücken – eine Reorganisation der Elektronenverteilung bezüglich einer Ausgangsverteilung im ungebundenen Zustand darstellen, sind Analysemethoden besser geeignet, die sich direkt auf die Elektronendichte und daraus ableitbare energetische Größen beziehen.

Mit der kürzlich entwickelten Erweiterung der Energy Decomposition Analysis of Absolutely Localized Molecular Orbitals (ALMO-EDA) für periodische Systeme, lässt sich die quantenmechanische Interaktionsenergie zwischen schwach gebundenen Molekülen in physikalisch sinnvolle Komponenten zerlegen.<sup>21,22)</sup> Die ALMO-EDA-Analyse von Wasser zeigte erstmals, dass jedes Wassermolekül zu jedem Zeitpunkt vier und nicht nur zwei Wechselwirkungen mit seinen Nachbarn eingeht.<sup>22)</sup> Diese Wechselwirkungen sind jedoch asymmetrisch verteilt und bestehen aus einer starken sowie einer schwachen Donor- und Akzeptor-Wechselwirkung (Abbildung 1).

Diese Asymmetrie in der Elektronenstruktur und der intermolekularen Interaktionsenergie ist aber nur auf einer relativ kurzen Zeitskala sichtbar. Im zeitlichen Mittel, das heißt bereits ab einer zeitlichen Auflösung von zirka 500 Femtosekunden, erscheinen deswegen nur noch vier durchschnitt-

lich starke Wasserstoffbrücken. Die Situation ähnelt einem Pendel: Jede Wasserstoffbrücke schwingt mit einer sehr hohen Frequenz zwischen den Extrema einer starken und einer schwachen Akzeptor- oder Donor-Wechselwirkung hin und her. An diesen Endpunkten ist die Verweildauer jeweils viel länger als im Mittelpunkt, der in jeder Schwingung nur kurz durchlaufen wird. Im zeitlichen Mittel misst man dann jedoch die mittlere Position, obwohl die instantane Konfiguration stark asymmetrisch ist.

Geometrische Eigenschaften reichen nicht aus, um die starken und schwachen Bindungen zu unterscheiden, da die thermischen Fluktuationen zu stark überlappenden Verteilungen führen. Aus diesem Grund ist die Analyse elektronischer Eigenschaften unumgänglich. Die kürzlich gemessenen Röntgenabsorptionsspektren (x-ray absorption spectroscopy, XAS) wurden deshalb einer detaillierten



Abb. 3. Dreidimensionale Paarkorrelationsfunktionen berechnet aus AIMD-Simulation von flüssigem Wasser.

Analyse unterzogen (Abbildung 4). Berechnetes und experimentell gemessenes XAS-Spektrum von flüssigem Wasser stimmen qualitativ überein. Die experimentelle Arbeit schrieb die Schulter bei 535 eV zweifach koordinierten Wassermo-

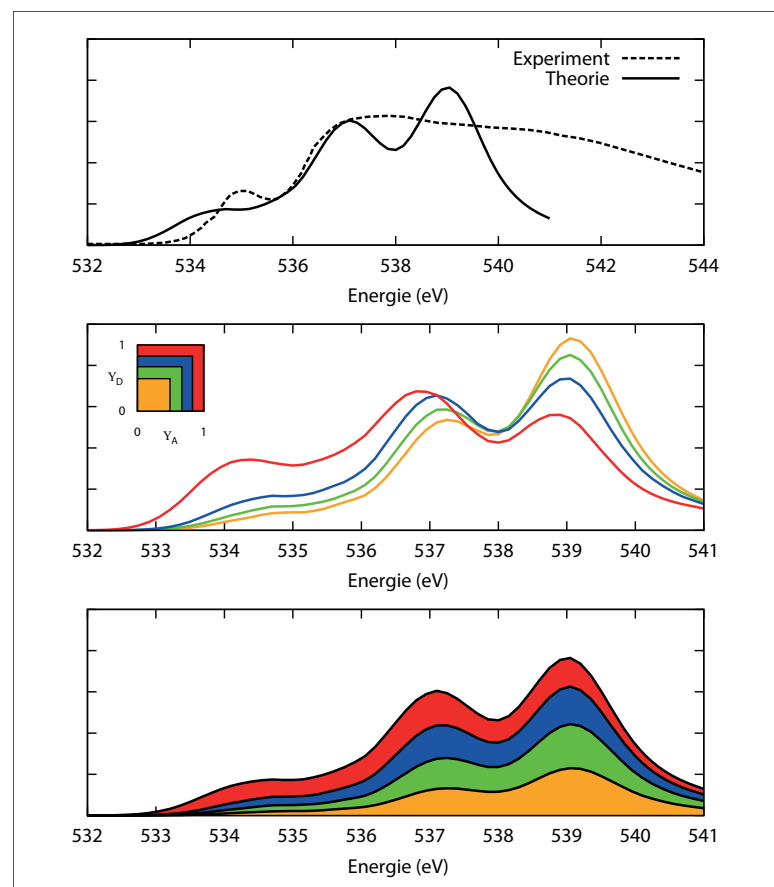


Abb. 4. Oben: Berechnetes und experimentell gemessenes Röntgenabsorptionsspektren von flüssigem Wasser. Mitte und unten: Berechnete Röntgenabsorptionsspektren für Moleküle mit unterschiedlich starken Asymmetrieparametern.

lekülen zu.<sup>12)</sup> Berechnete XAS-Spektren für Moleküle mit unterschiedlich starken Asymmetrie-Parametern (Abbildungen 4b und 4c) machen deutlich, dass der größte Beitrag bei 535 eV von Molekülen mit stark asymmetrischer Koordinationsstruktur stammt, wohingegen der Bereich ab 537 eV von Molekülen mit symmetrischer Koordinationsstruktur herrührt.<sup>22)</sup>

### Zusammenfassung und Ausblick

◆ Die lokale Koordinationsstruktur in flüssigem Wasser zu bestimmen, bleibt sowohl für Experimentatoren als auch für Theoretiker ein schwieriges Unterfangen. Methodische Entwicklungen auf beiden Seiten haben jedoch immer wieder zu neuen Erkenntnissen geführt, und es zeigt sich, „dass die Wasserstruktur immer komplizierter wird, je genauer, das heißt mit immer geringerer zeitlicher Auflösung man hinschaut.“<sup>4)</sup>

Auf der theoretischen Seite eröffnen gerade AIMD-Simulationen neue Einblicke, und die Entwicklung ausgefeilter Analysemethoden ermöglicht die Interpretation experimenteller Beobachtungen. Für eine genauere Beschreibung der subtilen schwachen Wechselwirkungen in flüssigem Wasser bedarf es jedoch

genauer, aber trotzdem ausreichend effizienter Elektronenstrukturmethoden. Die Schwierigkeit liegt darin, dass beispielsweise der für biologische Anwendungen relevante Temperaturbereich von 0 bis 100 °C für flüssiges Wasser einer Energiedifferenz von nur 0,2 kcal·mol<sup>-1</sup> pro Freiheitsgrad entspricht.

Die weitverbreitete DFT-Methode vernachlässigt die für biologische Systeme wichtigen Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Neue Methoden, welche die in der DFT fehlenden Dispersionskräfte korrigieren sollen,<sup>23,24)</sup> verbessern nicht nur systematisch die Bindungsenergie des isolierten Wasserdimers, sondern auch die Beschreibung der Struktur und der Dynamik von flüssigem Wasser.<sup>25)</sup> Künftige theoretische Studien werden zudem nicht umhin kommen, Kernquanteneffekte explizit zu berücksichtigen.<sup>26)</sup> Diese wurden bisher in den meisten Studien über flüssiges Wasser vernachlässigt, doch besonders bei den vergleichsweise leichten Wasserstoffatomen hat die Kernwellenfunktion selbst bei Raumtemperatur einen gewissen Einfluss auf Struktur und Dynamik im Wasser.<sup>27)</sup>

**Thomas D. Kühne** ist Juniorprofessor für theoretische Chemie an der Universität Mainz. Er promovierte im Jahr 2008 an der ETH Zürich in theoretischer Physik. Sein Arbeitsgebiet umfasst die Entwicklung neuer numerischer Methoden zur Berechnung der Dynamik und Elektronenstruktur von supramolekularen Systemen, sowie deren Anwendung auf Fragen der Chemie, Biophysik und Materialwissenschaften. [kuehne@uni-mainz.de](mailto:kuehne@uni-mainz.de)



**Rustam Z. Khaliullin** ist ein vom Schweizer Nationalfond geförderter Stipendiat an Universität Mainz. Seine Forschungsinteressen sind die Entwicklung und Implementierung von neuen Elektronenstruktur- und Molekulardynamik-Methoden, sowie deren Anwendung auf fundamentale Prozesse an Grenzflächen und Nanomaterialien. Er promovierte im Jahr 2007 und arbeitete danach als Postdoc bei Michele Parrinello an der ETH Zürich in Lugano und bei Jörg Hutter an der Universität Zürich.



**Manuel Dömer** ist Postdoktorand und **Thomas Spura** Doktorand im Arbeitskreis Kühne.

### Literatur

- 1) P. Ball, Chem. Rev. 2008, 108, 74.
- 2) M. Chaplin, [www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html).
- 3) R. Ludwig, D. Paschek, Chem. Unserer Zeit 2005, 39, 164.
- 4) K. Roth, Chem. Unserer Zeit 2013, 47, 108.
- 5) G. Malenkov, J. Phys.: Condens. Matter 2009, 21, 283101.
- 6) W. C. Röntgen, Ann. Phys. Chem. 1892, 281, 91.
- 7) W. M. Latimer, W. H. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. 1920, 42, 1419.
- 8) J. D. Bernal, R. H. Fowler, J. Chem. Phys. 1933, 1, 515.
- 9) J. A. Pople, Proc. Soc. Lond. A 1951, 7, 205.
- 10) P. Jedlovsky, I. Bako, G. Palinkas, T. Radnai, A. K. Soper, J. Chem. Phys. 1996, 105, 245.
- 11) J. Los, T. D. Kühne, Phys. Rev. B 2013, 87, 214202.
- 12) P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, Science 2004, 304, 995.
- 13) J. K. Gregory, D. C. Clary, J. Phys. Chem. 1996, 100, 18014.
- 14) F. H. Stillinger, Science 1980, 209, 451.
- 15) P. L. Silvestrelli, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 1999, 82, 3308.
- 16) D. Marx, J. Hutter, Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods, Cambridge University Press, Cambridge 2009.
- 17) T. D. Kühne, M. Krack, F. R. Mohamed, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 2009, 98, 066401.
- 18) R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 1985, 55, 2471.
- 19) K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, R. Car, J. Chem. Phys. 1993, 99, 9080.
- 20) T. D. Kühne, M. Krack, M. Parrinello, J. Chem. Theory Comput. 2009, 5, 235.
- 21) R. Z. Khaliullin, E. A. Cobar, R. C. Lochan, A. T. Bell, M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. A 2007, 111, 8753.
- 22) T. D. Kühne, R. Z. Khaliullin, Nat. Comm. 2013, 4, 1450.
- 23) O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, D. Sebastiani, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 153004.
- 24) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
- 25) I.-C. Lin, A. P. Seitsonen, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, J. Chem. Theory Comput. 2012, 8, 3902.
- 26) D. Marx, M. Parrinello, Z. Phys. B 1994, 95, 143.
- 27) S. Habershon, T. E. Markland, D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 2009, 131, 024501.

### GDCh-Kurs

**Technisches Englisch in der Industrie**  
Für Mitarbeiter aus Chemie, Pharmazie, Biowissenschaften, Lebensmittelindustrie, Kosmetik und Medizinprodukte (973/14)

17. - 18. März, 2014, Frankfurt am Main  
Leitung: Steven L. Hanft, M.A.

#### Highlights:

- Verbesserung von Vokabular, Aussprache, Grammatik & Rechtschreibung
- Förderung des Sprachverständnisses
- Konfliktmanagement, interkulturelle Aspekte - Vergleich: BrEnglish vs. AmEnglish

#### Anmeldung/Information:

Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.  
Fortbildung  
Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475  
[fb@gdch.de](mailto:fb@gdch.de), [www.gdch.de/fortbildung](http://www.gdch.de/fortbildung)