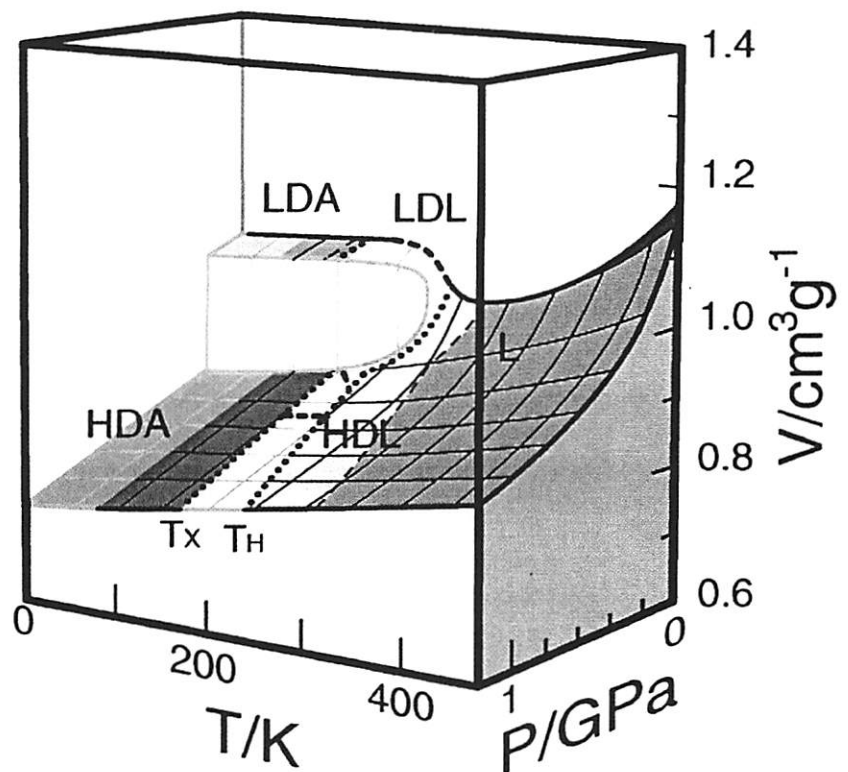


BUNSEN MAGAZIN

DEUTSCHE BUNSEN-GESELLSCHAFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE



- Leitartikel
Vom Zeitgeist, oder das Kind
nicht mit dem Bad ausschütten
- Aspekte
Nobelpreis für Chemie 1999
- Tagungen
Metastable Water

DBG, Varrentrappstr. 40, 60486Fm
0 048934 001P017 8050816 00046
Universität Dortmund
Herrn Dr. Ralf Ludwig
Institut für Physikalische
Chemie
Postfach 50 05 00
44227 Dortmund

IMPRESSUM

Bunsen-Magazin,
Heft 6 Jahrgang 1

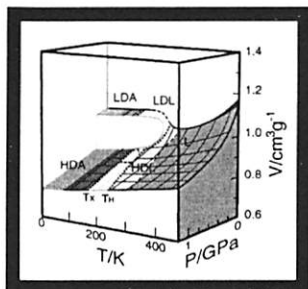
Herausgeber:
Vorstand der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Jürgen Troe
Karlheinz Nothnagel
Wolfhard Ring

Kuratorium:
Helmut Baumgärtel
Dieter Distler
Gerhard Ertl
Wolfgang Grünbein
Friedrich Hensel
Heinz-Georg Wagner

Redaktion:
Peter C. Schmidt
Institut für Physikalische Chemie
Technische Universität Darmstadt
Petersenstr. 20
D-64287 Darmstadt
Tel: 0 61 51/16 27 07
Fax: 0 61 51/16 60 15
E-mail: bunsen@pc.chemie.tu-darmstadt.de

Geschäftsführer der Deutschen Bunsen-Gesellschaft:
Dr. Heinz Behret
Varrentrappstr. 40-42
D-60486 Frankfurt
Tel: 0 69/7 91 72 01
Fax: 0 69/7 91 74 50
E-mail: h.behret@bunsen.de
Internet: http://www.bunsen.de

Technische Herstellung:
Brönners Druckerei Breidenstein GmbH
Stuttgarter Str. 18-24
D-60329 Frankfurt
Tel: 0 69/26 00-0
Fax: 0 69/26 00-323
E-mail: c.vey@broenner-umschau.de



Zum Titelbild:

Die Zustandsgleichung $V = V(p, T)$ des unterkühlten Wassers.

Die Flüssigkeit zeigt unterhalb des kritischen Punktes bei etwa 0,1 GPa und 220 K Phasenseparation in zwei Niedrigtemperaturphasen hoher und niedriger Dichte (HDL bzw. LDL). Diese beiden flüssigen Phasen gehen unterhalb 150 K kontinuierlich in die zwei amorphen Eisphasen niedriger und hoher Dichte (HDA bzw. LDA) über. T_* und T_{**} begrenzen den Bereich,

der wegen unvermeidlicher Kristallisation bisher experimentell nicht zugänglich ist. (Konstruktion von Mishima und Stanley, Ref. 2 der Literaturliste zum Bericht von A. Geiger über metastabiles Wasser)

Leitartikel

Vom Zeitgeist
oder das Kind nicht mit dem Bad ausschütten
Manfred Mahnig 177

Aspekte

Nobelpreis für Chemie
Bernd Abel 179

Tagungen

Chemische und elektrochemische
Energie-Speicherung und -Wandlung 182

Elektrochemie an funktionalisierten
Oberflächen 183

„Semiconductor Electrochemistry“
Present and Future 184

Metastable Water
Alfons Geiger 185

Interaction of Biopolymers with
Model Membranes 186

Bücher 187

Nachrichten

Der Dribblekünstler – eine etwas andere Laudatio
zum 65. Geburtstag von Wilhelm Keim 188
Hans G. A. Hellmann-Preis für Theoretische Chemie 189
Personalien 189
Veranstaltungen/Events 190
Ausschreibung 191
Verschiedenes/Miscellaneous 191

PCCP

Inhalt Heft 17–20/99 192

GDCh

197



einer so heiteren und fruchtbaren Atmosphäre wie beim ersten Mal, vielleicht wieder in Berlin, aber zu einem anderen Thema.

Am Schluss aufrichtigen Dank an alle, die zum Gelingen des Symposiums beigetragen haben. Dies sind natürlich alle Redner, Posterpräsentatoren, Diskussionsleiter und -teilnehmer. Dank der DFG für die großzügige Unterstützung der ausländischen Referenten. Dank an Professor Ertl für die Bereitstellung der Tagungsräumlichkeiten und für die finanzielle Unterstützung, und schließlich Dank meinen unermüdlichen Helfern aus Ulm, Constanze Lenz, Alexander Reitzle und Jörg Ziegler für ihren großartigen Einsatz.

D. M. Kolb, Ulm

Vortragspause

Internationale Bunsen-Diskussionstagung Metastable Water

Alfons Geiger

Die Internationale Bunsen-Diskussionstagung 'Metastable Water' fand vom 22. bis 26. September 1999 dem Thema angemessen auf dem Gelände des barocken Wasserschlosses Nordkirchen in Westfalen statt. Sie wurde von A. Geiger (Universität Dortmund) und H. D. Lüdemann (Universität Regensburg) organisiert. Die etwa 80 Teilnehmer waren aus 18 Ländern und vier Kontinenten angereist, wobei die USA besonders stark vertreten waren. Aufgrund der großzügigen Finanzierung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch Spenden der Industrie konnten neben den eingeladenen Vortragenden auch Post-Doktoranden und Teilnehmer aus Osteuropa mit Reisestipendien unterstützt werden.

Einführung

Metastabile Formen des Wassers treten in den unterschiedlichsten Bereichen der Naturwissenschaften und der technischen Anwendungen auf. Unterkühltes Wasser spielt eine wichtige Rolle in der Kryobiologie und bei der Wolkenbildung. Wasser unter Zugspannung tritt in pflanzlichen Kapillaren, in Mineraleinschlüssen und Ultraschallfeldern auf. Überhitzungsphänomene sind wohlbekannt in Labor und Technik. Metastabiles amorphes Eis interessiert in der Kometenphysik.

Anfang der 80er Jahre lenkte C. A. Angell in zwei Übersichtsartikeln das Interesse auf das unterkühlte Wasser. Unterhalb des Gefrierpunktes verstärken sich die bekannten Anomalien des Wassers in dramatischer Weise. Volumen- und Entropiefluktuationen scheinen zu divergieren, die dynamischen Eigenschaften zeigen starke Abweichungen vom Arrheniusverhalten. Neben dem bekannten Polymorphismus des Eises, der sich in der Existenz zahlreicher unterschiedlicher Kristallstrukturen manifestiert, wurde durch die Beobachtung von Übergängen zwischen zwei distinkten amorphen Eisphasen erstmals auch Polyamorphismus in einer reinen Substanz nachgewiesen.

Zur Erklärung dieses Verhaltens stehen heute im wesentlichen zwei unterschiedliche Szenarien zur Diskussion, deren Bedeutung über die Beschreibung des unterkühlten Wassers hinaus in Bereiche

allgemeiner materialwissenschaftlicher Fragestellungen reicht. In dem heute wohl am intensivsten diskutierten Modell wird die Existenz eines zweiten kritischen Punktes als Endpunkt einer Gleichgewichtslinie postuliert, die einen Übergang erster Ordnung zwischen zwei unterschiedlich strukturierten, metastabilen flüssigen Phasen des Wassers markiert, und deren Fortsetzung zu tiefen Temperaturen den erwähnten Übergang zwischen den amorphen Eisphasen beschreibt. Die Abbildung auf dem Titelblatt verdeutlicht einen diesem Szenario entsprechenden Verlauf der Zustandsfläche.

Ein zweites, sogenanntes 'singularitätsfreies' Szenario erklärt den starken Anstieg der thermodynamischen Responsfunktionen durch Zustandsflächen, die starke Krümmungen, aber keine Phasenseparation aufweisen. Zu dieser Kategorie zählen Percolations- und Gittermodelle. Die Abbildung veranschaulicht auch die Crux der momentanen Situation: Der weiße Bereich zwischen der homogenen Keimbildungstemperatur der unterkühlten Flüssigkeit und der Temperatur, bei der bei Erwärmung des amorphen Eises unvermeidlich Kristallisation einsetzt, beschreibt den Übergangsbereich, in dem keine ungeordnete kondensierte Form des Wassers so lange existiert, daß diese (momentan) experimentell direkt zugänglich wäre.

Das wissenschaftliche Programm der Tagung

Im Eröffnungsvortrag gab H. E. Stanley einen Überblick über den momentanen Stand der Erforschung des unterkühlten und glasartigen Zustands des Wassers und präsentierte zahlreiche Hinweise auf die Existenz des zweiten kritischen Punktes aus Experiment, Simulation und Theorie. P. Debenedetti stellte sein statistisch-thermodynamisches Modell einer assoziierten Flüssigkeit vor, welches durch nur geringe Variation der vorgegebenen Wasserstoffbrücken-Geometrie einen kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden oben erwähnten Szenarien beschreibt und betonte die Schwierigkeit, experimentell zwischen beiden Situationen zu unterscheiden. C. A. Angell erweiterte das Spektrum der Beobachtungen auf andere Materialien mit tetraedrischer Nahordnung und zeigte, daß diese Flüssigkeiten eine Sonderstellung im Spektrum der Glasbildner einnehmen.

O. Mishima präsentierte Ergebnisse seiner ausgeklügelten Experimente an Eis-Suspensionen, mit denen er über die Schmelzdruckkurven metastabiler Eisphasen den Verlauf der freien Energieflächen der metastabilen Flüssigkeit ausloten kann. Auch diese Ergebnisse wurden als konsistent mit der Existenz des zweiten kritischen Punktes angesehen. Die molekulare Dynamik des unterkühlten Wassers und amorphen Eises wurden sowohl experimentell als auch über Computersimulationsrechnungen untersucht (M. Koza, F. Sciortino). Besonders Interesse und heftige Diskussionen riefen die von B. Kay präsentierte Ergebnisse seiner Experimente an nanostrukturierten amorphen Eisschichten hervor. Diese liefern nicht nur Hinweise auf die Existenz von hochviskosem unterkühltem Wasser bei 160 K, sondern lassen auch eine Abschätzung der entsprechenden Diffusionskoeffizienten zu.

Computersimulationen zur Struktur und Thermodynamik von unterkühltem Wasser und amorphem Eis wurden von P. Poole und L. Pusztai diskutiert, stark vereinfachte Modelle mit wasserähnlichem Verhalten von R. Speedy und A. Robledo. Die Existenzbereiche unterschiedlicher metastabiler Eispolymorphe und deren Coexistenz, die resultierenden experimentellen Schwierigkeiten bei der Präparation und Identifizierung sowie die daraus ableitbaren thermodynamischen Eigenschaften des metastabilen Wassers wurden in den Vorträgen von G. Johari, J. Finney, A. Hallbrucker und W. Kuhs beleuchtet. Über experimentelle Untersuchungen zur Keimbildung im übersättigten Dampf, in einzelnen levitierten Tröpfchen sowie in wässrigen Aerosolen und deren Rolle bei der Entstehung stratosphärischer Eiskwolken wurde von R. Strey, H. Baumgärtel und Th. Koop berichtet.

Der Einfluß gelöster Teilchen auf die Temperaturabhängigkeit der Anomalien und auf das Entmischungsverhalten bei tiefen Temperaturen wurden von M. Holz und C. Sorensen diskutiert. In verschiedenen Vorträgen wurde auch auf das Verhalten von unterkühltem Wasser an Grenzflächen und in eingeschränkte Geometrien eingegangen (M.C. Bellissent-Funel, J. Dore, F. Forstmann, P. Gallo, P. Behrens, R. Bergmann).

Außer den hier erwähnten Beiträgen gab es weitere Kurzvorträge sowie etwa 20 Posterbeiträge.

Ausblick

Die Tagung zeigte eindrucksvoll, daß auch nach vielen Jahrzehnten intensivster Forschung das Wasser immer wieder neue überraschende Facetten zeigt, über deren Wichtigkeit insbesondere für biologische Systeme vorläufig nur spekuliert werden kann.

Die weitere Entwicklung wird in folgenden Richtungen erwartet: Einerseits eine Auslotung des als 'Niemandland' bezeichneten, experimentell bisher nicht zugänglichen Zustandsbereichs des nicht-kristallinen Wassers durch das Zusammenspiel von aufwendigen Simulationsrechnungen und ausgeklügelten Experimenten (wie etwa die von Mishima und Kay beschriebenen) zur Überwindung der durch Nukleation errichteten Barrieren. Andererseits verstärkte Untersuchung von Systemen, wie sie in den zuletzt aufgezählten Vorträgen behandelt wurden: Lösungen, unterkühltes Wasser in Poren, an Grenzflächen und in biologischen Systemen sowie die Untersuchung verwandter Materialien.

Die Tagungsteilnehmer lobten die stimulierende Atmosphäre, die durch den umgebenden Schloßpark und durch die überschaubare Größe der versammelten Gruppe unterstützt wurde. Es wurde ange-regt, in einem angemessenen Zeitabstand über ein erneutes Zusammentreffen nachzudenken, in der Hoffnung, daß sich die Schlagzeile des Konferenzberichts der lokalen Presse bewahrheiten möge: „Wissenschaftler lüfteten Geheimnis des Wassers“.

Literatur

- Ausführliche Informationen zu dieser Thematik können folgenden Artikeln entnommen werden:
1. C.A. Angell, in „Water: A Comprehensive Treatise“, Vol. 7 (ed. F. Franks), 1-81 (Plenum, N.Y. 1982)
 2. O. Mishima, H.E. Stanley: *The Relationship between liquid, supercooled and glassy water*, *Nature* 396, 329-335 (1998)
 3. Th. M. Truskett, P.G. Debenedetti, S. Sastry, S. Torquato: *A single-bond approach to orientation-dependent interactions and its implications for liquid water*, *J. Chem. Phys.* 111, 2647-2656 (1999)

Interactions of Biopolymers with Model Membranes

The International Discussion Meeting of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie will take place from March 26-29, 2000 at the Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Germany under the organizing committee of Alfred Blume (Halle) and Matthias Lösche (Leipzig).

The International Discussion Meetings of the Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie are intended to stimulate the exchange of information and new ideas on special topics in Physical Chemistry, bringing together participants from the field of physics, chemistry and biology.

The scientific program of this discussion meeting will include invited talks, keynote lectures, oral and poster contributions on the following topics:

- Theory and Simulation
- Interactions of Peptides and Proteins with Membranes
- DNA-Membrane Interactions
- Structure and Dynamics of Membranes and Monolayers

The following colleagues have agreed to participate in the meeting as speakers: *B. Bechinger* (München), *A. Ben-Shaul* (Jerusalem), *K. Brandenburg* (Borstel), *G. Cevc* (München), *S. Feller* (Rockville), *K. Gawrisch* (Rockville), *D. Grainger* (Fort Collins), *B. de Kruijff* (Utrecht), *R. Lipowsky* (Golm), *H. McConnell* (Stanford), *S. McLaughlin* (Stony Brook), *R. Mendelsohn* (Newark), *D. Pink* (Antigonish), *J. Rädler* (München), *E. Sackmann* (München), *J. Seddon* (London), *U. Sleytr* (Wien), *H. Vogel* (Lausanne).

For further informations please contact:

Prof. Dr. Alfred Blume
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut of Physical Chemistry
Muehlpforte 1
D-06108 Halle (Saale)
Phone: +49-345-5525850
Fax: +49-345-5527157
E-mail: blume@chemie.uni-halle.de
<http://indigo3.chemie.uni-halle.de>