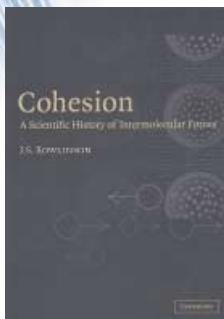




## Cohesion



A Scientific History of Intermolecular Forces.  
Von John S. Rowlinson. Cambridge University Press, Cambridge 2002. 333 S., geb., 65.00 £.—ISBN 0-521-81008-6

Welche Kräfte halten Materie zusammen? Warum kondensieren Gase zu Flüssigkeiten, erstarren Flüssigkeiten zu Festkörpern? Rowlinsons Buch gibt ein detailliertes historisches Zeugnis davon, wie einige der führenden Wissenschaftler in den vergangenen dreihundert Jahren versucht haben, diese Fragen zu beantworten. Das Studium der zwischenmolekularen Kräfte (Kohäsion) spielt seit den Anfängen der Chemie und Physik eine wichtige Rolle. Obwohl besonders in den letzten 20 Jahren große Fortschritte gemacht wurden, ist unser Verständnis der Kohäsion noch immer lückenhaft. Aus diesem Grund fallen auch die Definitionen der Kohäsion in Enzyklopädien sehr verschwommen aus: „Intermolekulare Kräfte sind Kräfte, die Moleküle aufeinander ausüben. Diese Kräfte bestimmen die makroskopischen Eigenschaften der aus Molekülen aufgebauten Materie. Sie können entweder anziehend oder abstoßend sein.“

Das vorliegende Buch fasst die intensiven Bemühungen, das Phänomen der zwischenmolekularen Kräfte zu verstehen, ausgezeichnet zusammen. Fortschritte beim Verständnis der Kohäsion wurden bereits in früheren Jahrhunderten erzielt. Dabei war aber häufig nicht klar, wer eine Entdeckung zuerst gemacht hat und wem die Meriten

eigentlich gebühren. In dieser Hinsicht hat Rowlinson eine geeignete Auswahl getroffen. Er weist darauf hin, dass manchmal weniger etablierte Wissenschaftler brillante Ideen hatten. Oder zwei Wissenschaftler den gleichen guten Gedanken hatten, aber einander nicht kannten. Rowlinson zeigt sehr schön auf, dass der Informationsfluss im 18. und noch im 19. Jahrhundert sehr eingeschränkt war und über wissenschaftliche Karrieren entscheiden konnte.

Die Struktur des Buches ist einfach gehalten. Es lässt sich in vier große Zeitabschnitte einteilen, in denen große Fortschritte beim Verständnis der zwischenmolekularen Kräfte gemacht wurden. Die ersten drei Kapitel beschäftigen sich mit den Beiträgen der wissenschaftlichen „Giganten“ Newton, Laplace und van der Waals. Entsprechend tragen diese Kapitel deren Namen. In Unterkapiteln werden fundamentale Arbeiten bestimmter Zeitabschnitte sortiert entweder nach Autoren oder Themen besprochen. Der letzte Abschnitt berichtet über den erfolgreichen Einsatz der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik im 20. Jahrhundert zur Lösung bis dahin unbeantworteter Fragen. Ende der fünfziger Jahre wurde die Suche nach einem geeigneten Wechselwirkungspotential für den Einsatz von Computersimulationen molekularer Systeme immer wichtiger. Dabei kann der physikalische Zustand von Molekülsystemen auf zweierlei Weise beschrieben werden. In einer Moleküldynamik(MD)-Simulation werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst und damit die Zeitentwicklung des Systems beobachtet. In Monte-Carlo(MC)-Verfahren werden physikalische Größen einer im Gleichgewicht befindlichen Modellflüssigkeit durch Ensemblemittelwerte bestimmt. Die Simulationen liefern pseudo-experimentelle Werte für makroskopische Eigenschaften wie Dichte, Dampfdruck, Energie und Wärmekapazität eines Systems.

Wegen der unzureichenden Kenntnis des Wechselwirkungspotentials ist die Überprüfung der Theorien für Flüssigkeiten oder dichte Gase eine gewagte Angelegenheit. Rowlinson weist darauf hin, dass mit solchen Kraftfeldern große biomolekulare Strukturen und andere komplexe Systeme berechnet werden.

Axilrod und Teller hatten bereits festgestellt, dass ein paarweise additives Potential unzureichend ist und die Vier teilchenwechselwirkung unbedingt einzbezogen werden sollte. Die Entwicklung weiterer intermolekularer Potentiale wird im Detail beschrieben und bewertet. Dieser Abschnitt des Buches vermittelt den besonderen Reiz der Naturwissenschaft. Vermutlich liegt es daran, dass der Autor selbst stark an der Entwicklung dieser Arbeiten beteiligt war.

Rowlinson beschreibt, dass Wasser die am häufigsten simulierte Flüssigkeit geworden ist. Wasser ist hinsichtlich seiner Bedeutung und seiner Eigenschaften sicherlich einzigartig. Keine andere Substanz war Gegenstand so vieler Untersuchungen und Spekulationen, und keine andere Substanz war auf molekularer Ebene schwerer zu verstehen. Der jüngste experimentelle Fortschritt bei der Bestimmung eines Paarpotentials für Wasser durch Saykally und Leforestier beschreibt das Dilemma deutlich: Das Paarpotential von schwerem Wasser, D<sub>2</sub>O, gewonnen aus quantenmechanischen Rechnungen und experimentellen Daten, hat nicht weniger als 72 Parameter. Rowlinson fragt deshalb zurecht: „Inwieweit helfen uns diese schönen spektroskopischen Untersuchungen beim Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkung in Wasser oder anderen Flüssigkeiten, wenn es gerade einmal gelingt, die mehrdimensionale Energiehyperfläche eines Dimers zu bestimmen?“

Der Erfolg der Arbeit am Wasser-Dimer macht Hoffnung. Dennoch bleibt selbst im Jahr 2003 noch eine lange Wegstrecke zu gehen. Die erfolgreichen Car-Parrinello-MD-Simulationen in Verknüpfung mit Pfadintegral-Methoden bedeuten sicher einen großen Schritt vorwärts. Leider finden diese Methoden in Rowlinsons Werk noch keine Berücksichtigung. Dieses Buch richtet sich in erster Linie an Physiko-chemiker und an Historiker, die an den geschichtlichen Wurzeln eines modernen Verständnisses der Kohäsion interessiert sind. Der Kauf dieses schönen Buches kann den Universitätsbibliotheken nur empfohlen werden.

Ralf Ludwig  
Fachbereich Chemie  
Physikalische Chemie  
Universität Dortmund