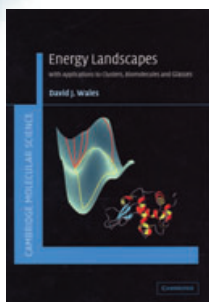




Energy Landscapes



With Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses. Von David J. Wales. Cambridge University Press, Cambridge 2004. 681 S., geb., 55,00 £.—ISBN 0-521-81415-4

Komplexe Systeme wie Cluster, Biomoleküle oder glasbildende Systeme zu verstehen, ist eine große wissenschaftliche Herausforderung. Ihre Eigenschaften werden im Grunde von der Potentialenergie bestimmt, sodass es mittlerweile weit verbreitet ist, solche Systeme anhand von Potentialflächen zu analysieren. Die Potentialenergie betrachtet man dabei als Funktion der Gesamtkonfiguration, wodurch sich das dynamische Verhalten eines komplexen Systems als das eines Einzelpunktes auf einer mehrdimensionalen Potentialfläche visualisieren lässt. Was ist das Hilfreiche an diesem Bild? Bei hinreichend tiefen Temperaturen befindet sich das System nahe der lokalen Minima der Potentialfläche, sodass sich aus deren Eigenschaften wichtige Informationen über die Thermodynamik des Systems ableiten lassen. Dies ist eine drastische Vereinfachung der theoretischen Beschreibung, da der größte Teil der Potentialfläche physikalisch irrelevant ist. Weitere Informationen zum dynamischen Verhalten können aus der Topologie der Minima und der sie verbindenden Sattelpunkte erhalten werden. Falls geeignete Ordnungsparameter gefunden werden, z.B. die Zahl der Wasserstoffbrücken bei Biomolekülen, kann man

auch das Energiediagramm der freien Energie definieren. Für viele chemische Reaktionen einfacher Moleküle sind die Minima und Übergangszustände bekannt. Bei komplexen Systemen steigt die Zahl der Minima jedoch exponentiell mit der Systemgröße, sodass man zur Behandlung solcher Systeme auf geeignete statistische Methoden zurückgreifen muss. In jedem Fall erfordert ein wissenschaftliches Arbeiten auf diesem Gebiet profunde Kenntnisse in unterschiedlichen Disziplinen: Chemiewissen ist gefragt, um die Modellsysteme zu definieren, die eine große Klasse komplexer Verbindungen repräsentieren sollen. Die aufwändigen numerischen Analysen verlangen nach komplizierten mathematischen Techniken. Schließlich kommt noch die Physik ins Spiel, wenn es gilt, aus der großen Menge numerischer Daten die relevanten Informationen herauszufiltern.

Die Zahl an Forschungsgruppen, die sich mit der Charakterisierung komplexer Systeme anhand von Potentialflächen befassen, ist besonders im letzten Jahrzehnt stark angestiegen. David J. Wales, Autor des vorliegenden Buches, war einer der ersten, der zu diesem Zweck moderne Computertechniken einsetzte und auf diese Weise viel zur Entwicklung auf diesem Gebiet beigetragen hat.

In der Einführung werden drei Typen komplexer Systeme vorgestellt: Cluster, Proteine und unterkühlte Flüssigkeiten. Die Substanzklasse der Cluster, die aus aggregierten Atomen oder Molekülen bestehen, reicht von Wasserclustern, Alkalimetallhalogenidclustern bis hin zu Buckminsterfullerenen. Viele Cluster haben wohldefinierte Grundzustände, und wichtige Fragen betreffen z.B. die Erklärung der experimentellen Aktivierungsenergien auf mikroskopischer Ebene. Die Proteinfaltung ist gegenwärtig eines der wichtigsten Themen in der biochemischen Forschung. Insbesondere versucht man, das Levinthalsche Paradoxon aufzuklären, aus dem folgt, dass die Potentialflächen von Proteinen sehr spezifische Eigenschaften haben müssen, damit die Faltung innerhalb kurzer biologischer Zeitskalen möglich sein kann. Krankheiten wie Alzheimer werden mit der Aggregation falsch gefalteter Proteine in Verbindung gebracht. Viele Studien

werden an abstrakten Modellen und Gittermodellen von Proteinen ausgeführt, einige wichtige Einblicke lassen sich aber nur durch die Analyse der Potentialflächen von Continuous-Space-Modellen gewinnen. Unterkühlte Flüssigkeiten, d.h. Flüssigkeiten, die am Gefrierpunkt nicht kristallisieren, zeigen beim Abkühlen und der Annäherung an den Glaszustand bemerkenswerte Eigenschaften. Das dynamische Verhalten fragiler Flüssigkeiten, z.B. die Viskosität, kann sich bei einer Abkühlung um nur wenige Grad um eine Größenordnung verändern. Viele wohlbekannte Eigenschaften werden beobachtet: das Auftreten der langsamen α - und schnellen β -Relaxation, die enge Verbindung zwischen thermodynamischem und dynamischem Verhalten (wie es durch die Adam-Gibbs-Gleichung ausgedrückt wird), das Versagen der Stokes-Einstein-Gleichung bei tiefen Temperaturen oder das Auftreten von Tieftemperaturanomalien beim Tunneln im Kelvin-Bereich. Eine umfassende theoretische Beschreibung dieser Phänomene fehlt bislang.

In den beiden folgenden Kapiteln beschreibt Wales Methoden zur Potentialflächenanalyse. Der Berechnung einer Potentialfläche liegt normalerweise die Born-Oppenheimer-Näherung zugrunde, die effektive Potentiale als Funktion der Kernkoordinaten liefert. Die Normalschwingungsanalyse dient der Charakterisierung von Potentialflächen in der Nähe der Minima und ermöglicht den direkten Vergleich mit Schwingungsspektren. Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel sind Symmetriebetrachtungen, die zur Beschreibung der geometrischen Merkmale von Potentialflächen herangezogen werden. Im nächsten Kapitel werden allgemeine Charakteristiken von Energieflächen erörtert. Anhand treffend ausgewählter Modelle von Potentialflächen werden Minima, Übergangszustände, steilst absteigende Pfade und der Umgang mit stationären Punkten erläutert. Wegen der Mehrdimensionalität der Potentialflächen können ungewöhnliche Merkmale auftreten, z.B. Verzweigungspunkte bei der Addition von HF an Ethen, die sich ausbilden, wenn ein steilst absteigender Pfad zwei Übergangszustände verbindet.

Im weiteren Verlauf werden verschiedene Beispiele von Potentialflächen behandelt. Bereits sehr kleine Cluster werden durch eine große Zahl stationärer Punkte beschrieben. Speziell werden zwei eindimensionale Darstellungen von mehrdimensionalen Potentialflächen diskutiert. Es wird aufgezeigt, wie man über die monotone Folge von Sequenzen lokaler Minima und dazwischen liegender Übergangszustände zu den tief liegenden Minima gelangt. Bei Ar_{19} und $(\text{KCl})_{32}$ wird anhand dieser monotonen Folgen erklärt, warum im ersten Fall die Struktur in einem der lokalen Minima der Potentialfläche abgefangen wird und warum es dem zweiten System leicht gelingt, in die Steinsalz-Form überzugehen. Sehr informativ sind Diskonnektivitätsgraphen, die als Palmen-, Weiden- und Feigenbaumdiagramme dargestellt werden. Sie geben Auskunft über die Zustände höchster Energie, die bei einem Übergang zwischen zwei Minima durchlaufen werden. Viele interessante Beispiele von Clustern und Biomolekülen werden vorgestellt. Die Graphen liefern Angaben über die Fähigkeit eines Systems, die Zustände niedriger Energie zu erreichen. Es stellt sich heraus, dass ein Vergleich der Potentialflächen mit den Energieflächen der freien Energie komplementäre Informationen liefert, die in manchen Fällen schwer kombinierbar sind.

Einige der wichtigsten numerischen Methoden zur Analyse von Energieflächen sind im folgenden Kapitel zusammengefasst. Insbesondere zum Auffinden von Übergangszuständen sind sehr anspruchsvolle Algorithmen notwendig. Der Leser findet hier Beschreibungen der gebräuchlichsten Algorithmen wie die Eigenvektor-Following-Routine. Ebenfalls eingeführt werden Standardmethoden zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften. Ein weiterer Punkt bei der Potentialflächenanalyse ist die Suche nach Zuständen niedriger Energie, die bei tiefen Temperaturen relevant werden. Entsprechende Rechen-techniken wie genetische Algorithmen und paralleles Tempern werden kurz abgehandelt.

Anhand der Merkmale von Potentialflächen lassen sich Vorhersagen der thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften treffen. An gut ausge-

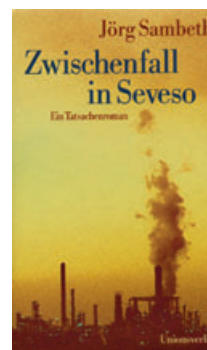
wählten Beispielen wird demonstriert, wie man Master-Gleichungen ableiten kann, die das dynamische Verhalten in Form von Eigenschaften der einzelnen Minima und Übergangszustände ausdrücken. Auf diese Weise ist es z.B. möglich, die Isomerisierungsgeschwindigkeit kleiner Wassercluster zu berechnen. Die letzten drei Kapitel bieten einen Überblick über Anwendungen von Potentialflächen zur Analyse von Clustern, Biomolekülen und unterkühlten Flüssigkeiten. Erfreulich sind die sehr aktuellen Literaturverweise und die gelungene Auswahl von Beispielsystemen.

Energy Landscapes präsentiert auf 681 Seiten eine zeitgemäße Anleitung zur systematischen Herangehensweise an komplexe Systeme. Inhaltlich tiefgehend und mit großer Detailfülle beleuchtet es alle wesentlichen Aspekte von Potentialflächen, Minima und Übergangszuständen. Eine umfangreiche Bibliographie mit mehreren Tausend Verweisen rundet den hervorragenden Eindruck ab. Die meisten Kapitel sind für eine breite Leserschaft aus der Physik und Chemie geeignet, bei der Lektüre der drei letzten Kapitel sollten Vorkenntnisse vorhanden sein. Das Buch ist die erste Monographie zum Thema und wird daher lange als Referenzwerk fungieren. Besonders jungen Wissenschaftlern, die sich mit Potentialflächen komplexer Systeme vertraut machen möchten, wird es wertvolle Dienste leisten.

Andreas Heuer
Institut für Physikalische Chemie
Universität Münster

DOI: 10.1002/ange.200485197

Zwischenfall in Seveso



Ein Tatsachenroman. Von Jörg Sambeth. Unionsverlag, Zürich 2004. 320 S., Broschur, 24.80 €.— ISBN 3-293-00329-X

Dieses Buch ist ungewöhnlich – mit ungewöhnlichem Sujet, ungewöhnlich in seiner erstaunlichen Diskrepanz zwischen subjektivem Erleben und angeblich objektiver Schilderung, und es ist ungewöhnlich schlecht geschrieben! Dieses Zusammentreffen nachteiliger Epitheta ist gut zu begründen.

Der Autor, Jörg Sambeth, war laut Klappentext technischer Direktor der Givaudan, zu dessen Zuständigkeitsbereich „... auch das Werk Icmesa in Seveso, wo 1976 der Dioxin-Unfall geschieht“, gehörte. Er war damit Verantwortlicher der Givaudan, obwohl ein Teil der Schilderung der damaligen Vorfälle ganz offensichtlich auch bei Hoffmann-LaRoche spielt, der Muttergesellschaft von Givaudan. Diese Verschleierungstechnik des Proszeniums ist möglicherweise bewusster Teil des „Tatsachenromans“, dessen Arbeitsweise der Autor unter anderem wie folgt charakterisiert: „... zwischen Wirklichkeit und Fantasie habe ich mir die Freiheit genommen, um meine Wahrheit darzustellen ...“ – und in der Tat, zwischen Fantasie und Wirklichkeit spielt sich bei ihm vieles ab, nur bleibt der Leser im Unwissen, auf welcher Ebene und mit welcher Absicht der Autor jeweils „Facts and Fiction“ verwechselt und je nach Gusto verbreitet.

Ein Tatsachen-Roman ist eben dem Ernst der Vorgänge nicht angemessen. Zur Erinnerung: Am 10. Juli 1976 wurde aus einem Reaktor der Icmesa das extrem giftige 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-1,4-dioxin (TCDD, in der Umgangssprache kurz „Dioxin“ genannt) freigesetzt. Das frei zugängliche Schrifttum hält sich in der Bewertung der Ursachen auffallend zurück und spricht