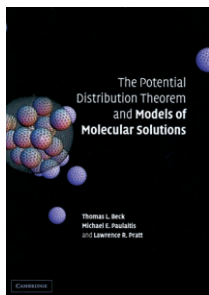


The Potential Distribution Theorem and Models of Molecular Solutions



Von Thomas L. Beck,
Michael E. Paulaitis
und Lawrence R.
Pratt. Cambridge
University Press,
Cambridge 2006.
230 S., geb.,
65,00 £.—ISBN
0-521-82215-7

Ein Buch zum Thema Molekulartheorie zu verfassen, ist eine außerordentliche Herausforderung, denn theoretische Beschreibungen molekularer Flüssigkeiten sind niemals einfach gewesen. Die meisten Ansätze für ein solches Buch waren von Meinungen wie der folgenden begleitet, die Landau und Lifshitz in der ersten englischen Ausgabe ihres 1969 erschienenen Lehrbuchs *Statistical Physics* äußerten: „We have not included in this book the various theories of ordinary liquids and of strong solutions, which to us appear neither convincing nor useful.“ Diese Feststellung unterstreicht die Unvollkommenheit der damals bekannten Theorien über Flüssigkeiten. Daher ist es sehr zu begrüßen, dass mit Beck, Paulaitis und Pratt drei renommierte Experten auf den Gebieten Simulationsmethoden, Theorie und Modelle flüssiger Phasen sowie Thermodynamik der Hydratation das Thema Molekulartheorie in Angriff genommen haben. In der Einleitung dieses ausgezeichneten Buchs versichern die Autoren, dass die angewandte Molekulartheorie einfacher sein kann, als es auf den ersten Blick erscheint.

Das Hauptaugenmerk der Autoren richtet sich darauf, die Unterschiede zwischen der theoretischen Beschreibung von molekularen Flüssigkeiten und der gängigeren Theorie der „atomaren“ Flüssigkeiten aufzuzeigen. Die Herangehensweise erscheint sinnvoll, da zum einen die letztgenannte Theorie in anderen Werken bereits ausführlich dargestellt wurde, andererseits aber

molekulare Aspekte von Lösungen in vielen aktuellen Forschungsgebieten eine wichtige Rolle spielen, z. B. bei der Erforschung von Ionenkanälen.

Das Buch ist übersichtlich in acht Kapitel eingeteilt. Kapitel 1 gibt einen Überblick über die historische Entwicklung bei der Beschreibung von Flüssigkeiten und Lösungen im Verlauf der letzten Jahrzehnte. Mehrere Ansätze zur Beschreibung einfacher, molekularer und komplexer Flüssigkeiten werden erwähnt. Es wird hervorgehoben, dass Theorien über molekulare Flüssigkeiten molekülspezifische Eigenschaften berücksichtigen müssen, auf die bei der Beschreibung einfacher Flüssigkeiten verzichtet werden kann. In diesem Sinne ist beispielsweise Wasser keine einfache, sondern eine komplizierte molekulare Flüssigkeit.

In Kapitel 2 zeigt sich, dass zum Verständnis der Eigenschaften molekularer Flüssigkeiten Kenntnisse in statistischer Thermodynamik unverzichtbar sind. Neue Erkenntnisse, die über klassisches Lehrbuchwissen hinausgehen, sind in diesem Kapitel nicht zu finden – man sollte aber schon wissen, wie freie Enthalpien und chemische Potentiale aus der Verteilungsfunktion berechnet werden können, um das zentrale Theorem des Buchs, das im folgenden Kapitel 3 im Mittelpunkt steht, verstehen zu können. Das Potentialverteilungstheorem („potential distribution theorem“, PDT), 1963 von Widom eingeführt, ist das zentrale Prinzip in der theoretischen Beschreibung molekularer Flüssigkeiten und der Entwicklung realistischer Modelle. Die Autoren nennen mehrere Gründe, warum das PDT so wenig Anerkennung findet, aber zeigen auch, dass es einige interessante Einblicke in Computersimulationen und ganz allgemein in die Theorie des Molecular Modeling bietet. Sie weisen darauf hin, dass durch PDT kürzlich eine neue Entwicklungsstufe beim Molecular Modeling von Flüssigkeiten erreicht wurde: quasichemische Theorien, von denen man sich eine detaillierte Simulation von Molekülen und ihres chemischen Verhaltens auf der Grundlage gängiger Elektronenstrukturechnungen ver-

spricht. Die Autoren verstehen das PDT als direkte Entsprechung der Gibbschen Verteilungsfunktion in der statistischen Mechanik. Das PDT kann als Formel für ein thermodynamisches Potential im Sinne einer Verteilungsfunktion aufgefasst werden, bezieht sich aber im Unterschied zu Gibbschen Verteilungsfunktionen auf den aktuellen lokalen thermodynamischen Zustand und hängt von lokalen Informationen ab. Die Autoren haben sich bemüht, das sehr komplexe Thema durch möglichst verständliche molekulartheoretische Erläuterungen zu vereinfachen. Die Kapitel über PDT und Flüssigkeitsmodelle führen zum eigentlichen Kern des Buchs, nämlich zur Idee einer quasichemischen Theorie, die in Kapitel 7 eingeführt und in Kapitel 8 anhand von Beispielen hydrophober Effekte und hydrophiler Phänomene veranschaulicht wird.

Die im Buch behandelten Themen werden auf präzise und gut verständliche Weise erklärt, wobei nützliche Modellierungen und zahlreiche Übungen die Ausführungen illustrieren. Moderne quasichemische Theorien, die basierend auf Elektronenstrukturechnungen Untersuchungen statistischer thermodynamischer Eigenschaften ermöglichen, werden ausführlich abgeleitet, und die Ergebnisse werden durch Vergleiche mit Ab-initio-Moleküldynamiksimulationen überprüft.

Dieses Buch bietet einen neuen Blick auf alte Probleme auf der Grundlage aktueller Forschungen. Es ist für Studierende mit ausgeprägten physikalischen Kenntnissen und besonders für Doktoranden, die sich mit der Modellierung von Flüssigkeiten, chemischer Technologie, Biophysik, molekularer Biotechnologie oder Nanotechnologie befassen, geeignet. Für aktive Wissenschaftler auf dem Gebiet gehört dieses hervorragende Buch, das in keiner naturwissenschaftlichen Bibliothek fehlen sollte, zur Pflichtlektüre.

Ralf Ludwig

Institut für Chemie, Universität Rostock

DOI: 10.1002/ange.200685460