

Angriff auf das „Niemandsland“ des Wassers: Zwei Flüssigkeiten?

Dietmar Paschek* und Ralf Ludwig*

Glasübergang · Metastabile Flüssigkeiten · Phasenübergänge · Röntgenbeugung · Wasser

Professor Alfons Geiger
zum 70. Geburtstag gewidmet

Wasser ist die auf der Oberfläche der Erde am häufigsten vorkommende Flüssigkeit und ist für seine anomalen Flüssigkeitseigenschaften bekannt.^[1,2] Die wohl berühmteste Anomalie ist das Dichtemaximum bei 277 K und 1 atm, welches die Abgrenzung zu einem Bereich negativer Expansivität bei tiefen Temperaturen darstellt.^[3] Viele der anomalen Eigenschaften des Wassers verstärken sich bei Unterkühlung unter seinen Schmelzpunkt. In den vergangenen etwa 30 Jahren sind eine Reihe von Szenarien vorgestellt worden, die die ungewöhnlichen Eigenschaften des unterkühlten Wassers erklären sollen: 1) Das SL/CPF-Szenario (stability limit/critical-point-free), das einen Phasenübergang ohne kritischen Punkt beschreibt,^[4,5] 2) das singularitätenfreie Szenario (SF)^[6] und 3) das LLCP-Szenario (liquid-liquid critical point), das eine flüssig-flüssig-Phasengrenze mit kritischem Punkt beschreibt.^[7] Den Kern dieser Szenarien bildet die Vorstellung, dass flüssiges Wasser bei tiefen Temperaturen als eine Mischung aus zwei strukturell unterschiedlichen Flüssigkeiten angesehen werden kann: Einer niedrigdichten (LDL) und einer hochdichten (HDL) Flüssigkeit. Computersimulationen beschreiben die LDL-Form als hochgeordnet mit lokaler tetraedrischer Ordnung, nicht unähnlich dem Eis I,^[8,9] während experimentelle Untersuchungen ergeben, dass die HDL-Form durch stärkere lokale Unordnung und eine höhere Koordinationszahl gekennzeichnet ist (siehe Abbildung 1).^[10] Die beiden Flüssigkeiten besitzen experimentell gut untersuchte Entsprechungen im amorphen, glasartigen Zustand des Wassers.^[11] Die niedrigdichte (low-density) Form (LDA) kann dabei entweder durch hyperschnelles Abkühlen von flüssigem Wasser hergestellt werden, oder durch Abscheidung aus der Gasphase auf ein kaltes Substrat, gefolgt jeweils von einem Temperier-Schritt. Unter hohem Druck kann LDA reversibel in eine amorphe Hochdruckmodifikation (HDA) umgewandelt werden, wobei der Übergang abrupt erster-Ordnung-artig erfolgt. Bei Erhöhung der Temperatur

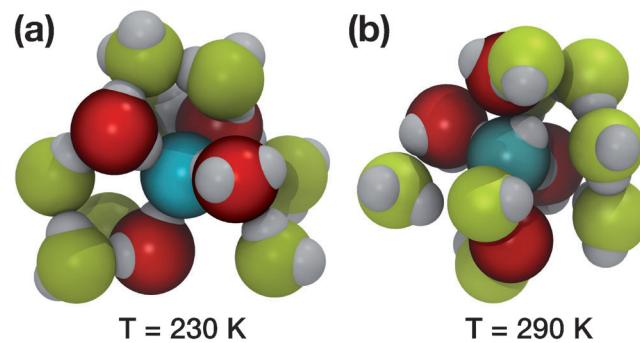


Abbildung 1. Typische lokale Umgebungen eines Wassermoleküls bei den angegebenen Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen strebt flüssiges Wasser einen vierfach koordinierten Zustand mit hohem tetraedrischen Ordnungsgrad an. Die Cluster wurden aus MD-Simulationen des TIP4P/2005-Modells bei 1 bar ausgewählt.

über die Glasübergangstemperatur des Wassers bei $T_g = 136$ K setzt ab etwa $T_x = 150$ K schnelle Kristallisation ein, was eine Untersuchung der Flüssigkeit oberhalb dieser Temperatur nahezu unmöglich macht.^[11]

Das LLCP-Szenario, von Gene Stanley und Mitarbeitern 1992 eingeführt,^[7] stellt eine konzeptionelle Erweiterung des erster-Ordnung-artigen Übergangs zwischen den beiden glasartigen amorphen Phasen des Wassers dar. Es vermutet die Existenz eines Phasenübergangs erster Ordnung zwischen zwei metastabilen Flüssigkeiten, deren Koexistenzlinie in einem kritischen Punkt endet. Der Ansatz beruht im Wesentlichen auf Ergebnissen von Molekulardynamiksimulationen, da die schnelle Kristallisation der Flüssigkeit im Bereich oberhalb von $T_x = 150$ K und unterhalb der „Grenze der homogenen Nukleation“ bei $T_H = 232$ K direkte experimentelle Hinweise auf das mögliche Phasenverhalten erschwert.^[11] Da die vermutete HDL/LDL-Gleichgewichtslinie vollständig in diesem unzugänglichen Temperaturbereich liegt, wird dieser gerne auch als das „Niemandsland“ des Wassers bezeichnet (siehe Abbildung 2). Vor einiger Zeit ist das LLCP-Szenario zudem von theoretischer Seite kritisiert worden.^[12,13] Mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen mit „umbrella sampling“ haben Limmer und Chandler den Konfigurationsraum des Wassers im Temperaturbereich des HDL/LDL-Übergangs untersucht und konnten dabei die LDL-Form nicht als einen eigenständigen thermodynamischen Zustand identifizieren. Vielmehr wurde LDL als eine stark gestörte

[*] Dr. D. Paschek, Prof. R. Ludwig

Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: dietmar.paschek@uni-rostock.de
ralf.ludwig@uni-rostock.de

Prof. R. Ludwig
Abteilung Physikalische Chemie, Institut für Chemie
Universität Rostock
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock (Deutschland)

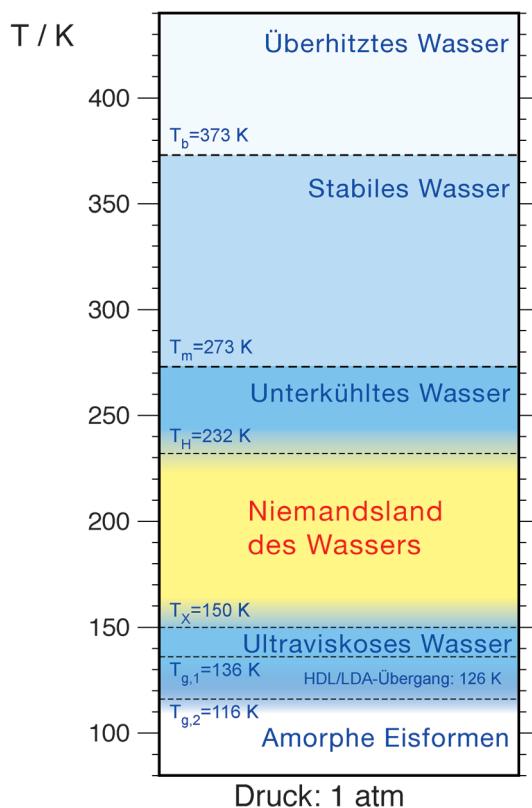


Abbildung 2. Charakteristische Temperaturen für die stabilen und metastabilen Formen des flüssigen und amorphen Wassers bei Normaldruck.

Form von Eis I ermittelt, da zwischen dem Eis und der LDL-Form keine Freie-Energie-Barriere gefunden werden konnte. Die früheren, anders lautenden Simulationsergebnisse wurden aufgrund der vorliegenden langsamen Relaxationsprozesse einem unzureichenden thermodynamischen „sampling“ zugeschrieben. Kürzlich publizierte Ergebnisse haben jedoch jetzt zu einer Rehabilitierung des LLCP-Szenarios geführt. Unter Verwendung einer Reihe von unterschiedlichen Sampling-Methoden haben Palmer et al.^[14] unzweifelhaft die Existenz eines Phasenübergangs erster Ordnung zwischen der HDL- und der LDL-Form des „ST2“-Modells für Wasser nachweisen können, des Modells also, welches auch von Stanley und Mitarbeitern originär verwendet wurde.^[7] Es konnten die freien Gibbs-Enthalpien der beiden flüssigen Phasen und des Eis-Zustands ermittelt werden, wobei deren thermodynamische Konsistenz nachgewiesen wurde. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Freie-Energie-Barrieren zwischen den jeweiligen Phasen eine Funktion der Systemgröße sind und dabei einem gut bekannten Skalierungsverhalten genügen. Wie sieht es nun, nach der theoretischen Wiederauferstehung des LLCP-Szenarios, mit experimentellen Hinweisen aus? Nun, kürzlich wurden auch hier Fortschritte erzielt. Zwei Gruppen berichten von neuen experimentellen Resultaten, die jeweils eine der beiden Seiten des Niemandslands in Angriff nehmen.

Eine große internationale Kollaboration, angeführt von Anders Nilsson, konnte kürzlich unter Verwendung der koärenten Linac-Lichtquelle am SLAC National Accelerator

Laboratory die Struktur des flüssigen Wassers deutlich unterhalb der homogenen Nukleationstemperatur aufklären.^[15] Mittels eines Rayleigh-Jets wurden tausende wohldefinierte, mikrometergroße Tröpfchen (9, 12, 34 oder 37 μm) erzeugt und mithilfe von ultrakurzen Röntgenlaserpulsen untersucht. Dabei konnte für jedes der erzeugten Tröpfchen ein separates Röntgenstreuexperiment durchgeführt werden. Durch die hohe Intensität des Röntgenlasers war es möglich, mithilfe von etwa 100 Röntgenpulsen von etwa 50 fs Dauer jeweils das vollständige Streumuster jedes einzelnen Tropfens aufzunehmen. Bereits gefrorene Tropfen konnten aufgrund von Bragg-Reflexen ausgeschieden werden. Bei der tiefsten untersuchten Temperatur von 227 K konnten selbst nach 5 ms immer noch etwa 3 % der Tropfen als flüssig charakterisiert werden. Dies beweist, dass flüssiges Wasser auch unterhalb der „homogenen Nukleationstemperatur“ auf der Millisekunden-Zeitskala vorübergehend zu existieren vermag. Die Experimente stellen einen bedeutenden Fortschritt dar, da sie erstmalig von einem experimentellen Eindringen in den Bereich des Niemandslands des Wassers berichten und dabei die Grenze für die experimentell ermittelte Struktur des flüssigen Wassers um 23 K nach unten verschieben.^[16,17] Die bei 227 K festgestellte Struktur des Wassers unterscheidet sich dabei erheblich von der Struktur des Wassers bei Raumtemperatur. Wasser ist nahezu vollständig in eine Flüssigkeit mit hoher tetraedrischer Nahordnung übergegangen (wie in Abbildung 1a dargestellt), die der Struktur von LDA sehr stark ähnelt. Sellberg et al. stellen fest, dass die experimentell ermittelte Veränderung der Struktur dem Verhalten nahekommt, wie es durch Molekulardynamiksimulationen des TIP4P/2005-Modells des Wassers vorhergesagt wurde.^[15] Dies ist von nicht unerheblicher Bedeutung für die Frage, ob das LLCP-Szenario auch in Wirklichkeit zutrifft, da für das TIP4P/2005-Modell die Existenz eines metastabilen zweiten kritischen Punkts berichtet worden ist.^[18]

Dazu komplementär berichtete eine zweite Studie kürzlich von Eigenschaften des flüssigen Wassers auf der Niedrigtemperaturseite des Niemandslands. Zwei Arbeitsgruppen, angeführt von Thomas Loerting aus Innsbruck und Roland Böhmer aus Dortmund, haben gemeinsam einen bislang unbekannten zweiten Glasübergang des Wassers weit unterhalb des Temperaturbereichs des Niemandslandes entdeckt.^[19] Der Ausgangspunkt ihrer Untersuchung war die hochdichte Modifikation des amorphen Wassers (HDA), welche bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs stabil gehandhabt werden kann. Bei langsamem Erwärmen des Materials wurde bei $T_{g,2} = 116 \text{ K}$ ein kalorimetrischer Glasübergang festgestellt, der ein sehr stark endothermes DSC-Signal (DSC = dynamische Differenzkalorimetrie) verursacht. Das gemessene Signal ist etwa fünfmal stärker als das Signal des vorher bekannten Glasübergangs des Wassers bei $T_{g,1} = 136 \text{ K}$. Mithilfe von dielektrischer Breitbandspektroskopie wurden Relaxationszeiten im Bereich von unterhalb 100 s ermittelt, welche auf eine flüssigkeitsartige, wenn auch stark viskose Dynamik hinweisen. Die Autoren führen aus, dass ausgiebiges Tempern des HDA-Materials bei hohem Druck für die Präparation der Ausgangssubstanz entscheidend ist, und dies der Grund dafür ist, dass der zweite Glasübergang bislang unentdeckt geblieben war. Bei weiterem Erwärmen wandelt

sich die dann hochdichte Flüssigkeit bei etwa 126 K in den niedrigdichten amorphen Zustand des Wassers (LDA) um, um dann bei 136 K den bekannten Glasübergang zu durchlaufen. Dielektrizitätsspektren, aufgenommen am HDL/LDA-Übergangspunkt bei 126 K, zeigen, dass sich die Dynamik des Wassers nach Umwandlung in LDA signifikant verlangsamt. Eine weitere Erwärmung führt schließlich zur Bildung von kubischem Eis bei etwa 151 K. Für beide Flüssigkeiten, HDL und LDL, existiert ein etwa 10–14 K breiter Temperaturbereich, in welchem die ultraviskosen Flüssigkeiten untersucht werden können. Die mithilfe der dielektrischen Verlustspektroskopie ermittelten Relaxationszeiten weisen ein Arrhenius-artiges Temperaturverhalten auf, mit einer Aktivierungsenergie von 34 kJ mol^{-1} für jeweils beide Flüssigkeiten. HDL und LDL können damit als „starker“ und „superstarker“ Glasbildner auf der Fragilitätsskala eingeordnet werden. Die Tatsache, dass beide unterschiedlichen Flüssigkeitsformen offenbar existieren und experimentell untersucht werden können, ist zwar noch kein Beweis für das Vorliegen eines HDL/LDL-Phasenübergangs, es bedeutet aber einen vielversprechenden Schritt in Richtung auf ein umfassendes Verständnis des eigentümlichen Verhaltens des flüssigen Wassers.

Eingegangen am 7. August 2014

Online veröffentlicht am 22. September 2014

- [1] P. G. Debenedetti, H. E. Stanley, *Phys. Today* **2003**, *56*, 40–46.
- [2] R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808–1827; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1856–1876.

- [3] W. Wagner, A. Prüß, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, *31*, 387–535.
- [4] C. A. Angell, *Science* **2008**, *319*, 582–587; R. J. Speedy, C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 851–858.
- [5] P. H. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, C. A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1632–1635.
- [6] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. Sciortino, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 6144–6154.
- [7] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Nature* **1992**, *360*, 324–328.
- [8] J. R. Errington, P. G. Debenedetti, *Nature* **2001**, *409*, 318–321.
- [9] A. Geiger, M. Klene, D. Paschek, A. Rehtanz, *J. Mol. Liq.* **2003**, *106*, 131–146.
- [10] A. K. Soper, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 121–137.
- [11] P. G. Debenedetti, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R1669–R1726.
- [12] D. T. Limmer, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 134503.
- [13] D. T. Limmer, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 214504.
- [14] J. C. Palmer, F. Martelli, Y. Liu, R. Car, A. Z. Panagiotopoulos, P. G. Debenedetti, *Nature* **2014**, *510*, 385–388.
- [15] J. A. Sellberg, C. Huang, T. A. McQueen, N. D. Loh, H. Laksmono, D. Schlesinger, R. G. Sierra, D. Nordlund, C. Y. Hampton, D. Starodub, D. P. DePonte, M. Beye, C. Chen, A. V. Martin, A. Barty, K. T. Wikfeldt, T. M. Weiss, C. Caronna, J. Feldkamp, L. B. Skinner, M. M. Seibert, M. Messerschmidt, G. J. Williams, S. Boutet, L. G. M. Pettersson, M. J. Bogan, A. Nilsson, *Nature* **2014**, *510*, 381–384.
- [16] J. Neufeld, C. J. Benmore, J. K. R. Weber, D. Paschek, *Mol. Phys.* **2011**, *109*, 279–288.
- [17] C. C. Huang, T. M. Weiss, D. Nordlund, K. T. Wikfeldt, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134504.
- [18] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 234502.
- [19] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer, T. Loerting, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 17720–17725.