

Es ist das Wasser, das in verschiedenen Formen die Erde, die Atmosphäre, den Himmel, die Berge, die Götter und Menschen, die Landtiere und Vögel, das Gras und die Bäume und Tiere bis hinab zu Würmern, Fliegen und Ameisen bildet. Sie alle sind nur unterschiedliche Formen des Wassers. Meditiert über das Wasser!

Thales von Milet (um ca. 585 v. Chr.)

2 Die Eigenschaften des Wassers

2.1 Das Wassermolekül

Wasser ist eine kovalente, polare Verbindung aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom. Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der Verbindung offenbart ein verhältnismäßig großes Dipolmoment von 1.85 D. Messungen der molaren Wärmekapazität von Wasserdampf zeigen, daß drei Freiheitsgrade der Rotation existieren. Diese Befunde sowie die gruppentheoretische Analyse verschiedener Spektren beweisen die nichtlineare, C_{2v} -symmetrische Struktur des Moleküls. Der Winkel zwischen den Bindungen der beiden Wasserstoffatome an das zentrale Sauerstoffatom beträgt 104.5° und weicht damit deutlich von 90° , dem Winkel zwischen den einfach besetzten $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitalen, ab. Deshalb setzt man im *Valence Bond Model* die Bildung von vier sp^3 -Hybridorbitalen voraus, die insgesamt eine tetraedrische Symmetrie bilden. Die Abweichung des Bindungswinkels vom Tetraederwinkel (109.5°) kann durch den hohen sterischen Anspruch der beiden freien, sp^3 -hybridisierten Elektronenpaare am Sauerstoffatom erklärt werden¹.

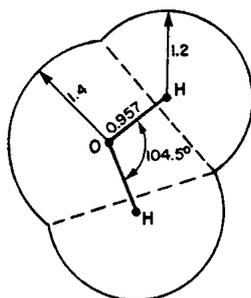


Abb. 2.1: Geometrie des Wassermoleküls. Die O-H-Bindungslänge sowie die Radien der Atome sind in Einheiten von 10^{-10} m angegeben. Abbildung aus [PruKle].

¹ Diese Vorstellungen werden im sogenannten *valence shell electron pair repulsion model* (VSEPR-Modell) entwickelt.

Die Elektronegativität² χ des Sauerstoffatoms ($\chi_{\text{O}} = 3.5$) ist wesentlich größer als die der Wasserstoffatome ($\chi_{\text{H}} = 2.2$). Infolgedessen besitzen die Bindungen im Wassermolekül einen ausgeprägten polaren Charakter und die Atome sind mit beträchtlichen Partialladungen versehen. Dadurch ist das Wassermolekül geradezu prädestiniert zur Ausbildung von *Wasserstoffbrückenbindungen* in tetraedrischer Koordination. Wie wir in den folgenden Abschnitten sehen werden, ist diese Fähigkeit von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften des Wassers in den kondensierten Aggregatzuständen.

Das D₂O-Molekül unterscheidet sich bezüglich der Molekülgeometrie von seinem leichteren Analogon nur unwesentlich (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Geometrische Abmessungen des H₂O- bzw. D₂O-Moleküls. Quelle: [EiKau].

	H ₂ O	D ₂ O
Bindungslänge / 10^{-10} m	0.95718	0.9575
Bindungswinkel / °	104.523	104.474

2.2 Wasser im flüssigen Aggregatzustand

Flüssiges Wasser ist ein Medium, das seit langer Zeit das Interesse ganzer Heerscharen von Forschern auf sich zieht. Dies liegt zum einen in der großen Bedeutung des Wassers in der Natur und in der Wirtschaft begründet. Zum anderen aber ist es das in vielerlei Hinsicht „exzentrische“ Verhalten des Wassers, welches es aus der übergroßen Mehrheit der „gewöhnlichen“ Flüssigkeiten heraushebt und den Wissenschaftlern bis in die heutige Zeit großes Kopfzerbrechen bereitet. Von diesen Eigenarten des Wassers sind in erster Linie zu nennen:

- die für eine kovalente Verbindung mit derart niedriger Molekülmasse anormal hohe Schmelz- und Siedetemperatur,
- die ungewöhnlich hohe molare Wärmekapazität,
- das negative molare Schmelzvolumen,
- das Dichtemaximum bei 4 °C, d. h. deutlich oberhalb des Schmelzpunktes,
- die mit steigendem Druck abnehmende Viskosität,
- das Minimum der isothermen Kompressibilität bei 46 °C und
- die hohe Beweglichkeit der H⁺- und OH⁻-Ionen.

² nach *Allred* und *Rochow*

Ein gutes theoretisches Modell für die Struktur des flüssigen Wassers sollte alle diese Phänomene nicht nur qualitativ erklären, sondern auch quantitativ beschreiben können. An dieser Aufgabe haben sich in den vergangenen hundert Jahren viele Wissenschaftler mit unterschiedlichem Erfolg versucht. Die Vielzahl der entstandenen Modelle kann man im wesentlichen in zwei große Klassen einteilen, nämlich einerseits die sogenannten *Mischungsmodelle* und andererseits die *Kontinuumsmodelle*. Im folgenden sollen die Charakteristika dieser beiden Ansätze kurz erläutert werden. Für eine umfassendere Behandlung sei z. B. auf [PruKle], [Lud01], [Franks] und [Flet] verwiesen.

Die Mischungsmodelle betrachten Wasser als eine *Mischung zweier oder mehrerer Komponenten mit verschiedenen Strukturen*. Jede dieser Strukturen ist durch ein wohldefiniertes Bindungsmuster charakterisiert und existiert in scharf abgegrenzten Bereichen, den sogenannten *Clustern*. Die Cluster stehen untereinander in einem dynamischen Gleichgewicht und wandeln sich mit hoher Frequenz (ca. 10^{10} bis 10^{11} Hz) ineinander um [Flet]. Deshalb ist die Struktur in einem kleinen Volumenelement, welches etwa die Größe eines Clusters³ besitzt, im zeitlichen Mittel dieselbe wie die zu einem bestimmten Zeitpunkt über das gesamte Flüssigkeitsvolumen gemittelte Struktur. In der Regel handelt es sich bei den verschiedenen Strukturen um gebundene, mit intakten H-Brücken versehene und ungebundene Molekülpopulationen mit gebrochenen H-Brücken. Versteht man die strukturell verschiedenen Bereiche als eigenständige Phasen, so kann man die Flüssigkeit als eine hochdisperse Mischung der beiden Phasen auffassen.

Den wahrscheinlich ersten Versuch zur Aufstellung eines Mischungsmodells hat im Jahr 1892 *Conrad Röntgen* unternommen [Rön92]. Er betrachtete flüssiges Wasser als eine Lösung von Eis inmitten von ungebundenen Wassermolekülen. Dieses Lösungsgleichgewicht verschiebt sich bei Veränderung von Druck oder Temperatur gemäß dem *Prinzip von le Chatelier*. Auf diese Weise konnte Röntgen das Dichtemaximum des flüssigen Wassers erklären.

In der Folgezeit wurde eine Vielzahl von weiteren Mischungsmodellen entwickelt. Die weitaus meisten dieser Modelle entstanden zunächst, um spezielle Teilaspekte im Verhalten des Wassers zu erklären. Bezüglich anderer Flüssigkeitseigenschaften besteht deshalb oft eine weniger gute Übereinstimmung mit der Realität. Trotzdem spielen Mischungsmodelle auch heute noch eine wichtige Rolle. Ein Beispiel aus neuerer Zeit ist das Modell von *Vedamuthu, Singh* und *Robinson* [VeSiRo94]. Sie betrachten das flüssige Wasser als Mischung aus Bereichen mit gewöhnlicher Eis- I_h -Struktur sowie Bereichen mit der dichteren Eis-II-Struktur und erzielen auf diese Weise sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bezüglich der Dichte, der isothermen Kompressibilität und einer Reihe weiterer Größen.

³ Die Cluster umfassen bis zu einigen Hundert Moleküle. Siehe auch Abb. 2.2(a).

Bei den Mischungskomponenten in der Flüssigkeit muß es sich nicht notwendigerweise um *gebundene* Strukturen handeln. Eine der Phasen kann auch aus völlig ungebundenen Molekülen bestehen. Befinden sich diese Moleküle in den Hohlräumen einer gebundenen Struktur, so spricht man von einem *interstitiellen Modell*. Als Prototyp für ein derartiges Modell gilt die Arbeit von *Samoilov* [Sam46].

Némethy und *Scheraga* [NeSche62] haben diesen Ansatz erfolgreich verfeinert. Sie unterscheiden nicht einfach zwischen ungebundenen und gebundenen Molekülen, sondern in die Mischung gehen fünf verschiedene Molekülspezies ein, nämlich Moleküle mit 0, 1, 2, 3 oder 4 ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zur Umgebung. Diesen Bindungszuständen werden die Energien $E_0 = 2E_H$, $E_1 = 1.5E_H$, $E_2 = E_H$, $E_3 = 0.5E_H$ und $E_4 = 0$ zugeordnet. $2E_H$ ist dabei die Energie, die pro Molekül aufgewendet werden muß, um eine makroskopische Menge Eis in hypothetisches flüssiges Wasser ohne jegliche Wasserstoffbrückenbindung zu überführen. Die Moleküle der Flüssigkeit werden auf diese fünf Energieniveaus Boltzmann-verteilt. Unter Berücksichtigung der mechanischen Freiheitsgrade läßt sich anschließend für jede Molekülspezies die Zustandssumme formulieren. Daraus können eine Reihe von thermodynamischen Funktionen, die mittlere Cluster-Größe und die Stoffmengenanteile der einzelnen Molekülspezies berechnet werden. *Némethy* und *Scheraga* verwenden E_H sowie das molekulare „freie Volumen“ innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen als veränderbare Parameter und erreichen auf diese Weise gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

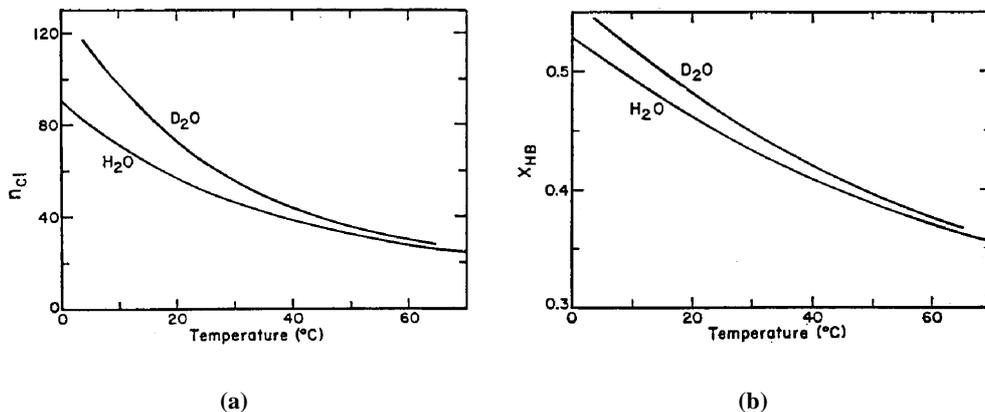


Abb. 2.2: Modell von *Némethy* und *Scheraga*: a) Berechnete mittlere Anzahl n_{cl} von Molekülen pro Cluster. b) Berechnete relative Häufigkeit x_{HB} als Verhältnis aus der Zahl intakter H-Brückenbindungen zur Zahl der überhaupt möglichen H-Brücken. Beide Abbildungen stammen aus [NeSche64].

Eadie [Ead71] entwarf 1971, aufbauend auf den Vorstellungen von *Némethy* und *Scheraga*, ein verbessertes statistisch-thermodynamisches Modell, das er speziell auf die Beschreibung der homogenen Nukleation in unterkühl-

tem Wasser zuschnitt. Die von ihm berechneten Nukleationsraten stehen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (siehe Abb. 4.6).

Wie der Name bereits andeutet, existieren in den *Kontinuumsmodellen* keine abgegrenzten Bereiche unterschiedlicher Struktur. Das gesamte betrachtete Flüssigkeitsvolumen besteht zu jedem Zeitpunkt aus einem einzigen zusammenhängenden, dreidimensional durch H-Brücken verknüpften Molekülnetzwerk mit quasi-kristallinen Eigenschaften. *Isolierte Cluster kommen im Kontinuumsmodell nicht vor*. Jedes Wassermolekül ist von vier nächsten Nachbarmolekülen in variabler Position und Orientierung umgeben. Im Gegensatz zu den Mischungsmodellen wird bei Kontinuumsmodellen vorausgesetzt, daß die H-Brücken niemals vollständig brechen, sondern nur mehr oder weniger stark von der optimalen Geometrie abweichen. Diese Variabilität wird mit Hilfe von verschiedenen, temperatur- und druckabhängigen Parametern quantifiziert. Statt des Aufbrechens von lokalen H-Brücken-gebundenen Assoziaten kommt es in den Kontinuumsmodellen zur *kontinuierlichen Änderung* der Topologie des H-Brücken-Netzwerkes. Neben der Verzerrung von H-Brücken können zusätzlich echte *Störstellen* in der Netzwerkstruktur auftreten. Dazu zählen beispielsweise unbesetzte Gitterpositionen oder Moleküle, die derart stark verdreht sind, daß sich auf der Verbindungslinie zwischen zwei Sauerstoffatomen zwei bzw. überhaupt keine Wasserstoffatome gegenüberstehen⁴.

Eines der ersten und bekanntesten Kontinuumsmodelle stammt von *Bernal* und *Fowler* [BerFow33]. In diesem Modell sind die Wassermoleküle tetraedrisch von vier nächsten Nachbarmolekülen koordiniert und bilden eine quatzähnliche Struktur, die dichter ist als die tridymitartige Eisstruktur. Mit steigender Temperatur bricht das Kristallgitter allmählich zusammen und geht in eine dichter gepackte Struktur über. Ein weiteres bedeutendes Kontinuumsmodell wurde 1951 von *Pople* entwickelt [Pop51].

Der fundamentale Unterschied zwischen den beiden beschriebenen Modellklassen liegt vor allem in der unterschiedlichen Bewertung der *Kooperativität der H-Brückenbindung*. Wenn man eine H-Brücke als isolierte Bindung betrachtet, dann kann diese Bindung praktisch unabhängig von ihrer Umgebung willkürlich verzerrt oder gebrochen werden. Setzt man jedoch ein hohes Maß von Kooperativität unter benachbarten H-Brücken voraus, dann wird eine Modifizierung einer einzelnen Bindung nicht ohne Wirkung auf ihre Umgebung bleiben und es entsteht unter dem Einfluß thermischer Fluktuationen die Tendenz zur konzertierten Bildung bzw. zum spontanen Zerfall ganzer Molekülcluster. Diese Vorstellungen gehen vor allem auf das *flickering cluster model* von *Frank* und *Wen* zurück [FraWen57], welches den Mischungsmodellen zuzuordnen ist.

Beide Modellklassen haben ihre Stärken und Schwächen bei der Beschreibung des realen Wassers, und die Realität dürfte etwa auf halbem Wege zwi-

⁴ Vgl. die Ausführungen über Gitterdefekte im Eis auf Seite 14

schen beiden, miteinander korrespondierenden Ansätzen zu suchen sein. Zweifellos und modellunabhängig wird die Struktur des flüssigen Wassers durch H-Brückenbindungen und eine mehr oder weniger stark verzerrte tetraedrische Koordination geprägt. Die tatsächlich existierenden Cluster sind wahrscheinlich viel weniger scharf definiert als in den Mischungsmodellen angenommen und finden in den Kontinuumsmodellen in Bereichen mit verzerrter Bindungsstruktur ihre analoge Entsprechung. Andererseits wird sehr wohl – im Gegensatz zu einem reinen Kontinuumsmodell – ein gewisser Anteil von H-Brücken nicht nur verzerrt, sondern tatsächlich gebrochen sein. Wenn wir jedoch den Bindungsbruch als eine extreme Verzerrung der Bindung verstehen, so nähern wir uns der Grenze zu den Mischungsmodellen. In beiden Modellen kommt gleichermaßen zum Ausdruck, daß wir es beim flüssigen Wasser mit einem hochassozierten, dreidimensionalen, amorphen Molekülnetzwerk zu tun haben.

Die hohe Kooperativität innerhalb des H-Brücken-Netzwerkes spiegelt sich in der sehr kurzen Lebensdauer der Cluster bzw. verzerrten Bereiche wider. In der Literatur wird eine Lebensdauer von 10^{-11} bis 10^{-10} Sekunden diskutiert [Flet].

Das flüssige D_2O ist naturgemäß dem H_2O in der Struktur sehr ähnlich, weicht aber in einigen Eigenschaften wegen des Isotopeneffektes graduell vom H_2O ab. Die Bindungsenergie ϵ_H einer O-D-O-Brückenbindung ist um 1.00 kJ mol^{-1} (entspricht 0.01 eV) größer als die der O-H-O-Bindung [NeSche64]⁵. Wegen der gegenüber dem Wasserstoffatom größeren Masse des Deuteriumatoms sind die intermolekularen Schwingungsfrequenzen sowie die Nullpunktsenergien im D_2O trotz der kräftigeren O-D-O-Bindung kleiner. Dies führt bei einer bestimmten Temperatur im D_2O im Mittel zur Bildung größerer Cluster und einem kleineren Anteil gebrochener Brückenbindungen im Vergleich zum H_2O (siehe Abb. 2.2).

Diese höhere Ordnung schlägt sich in einer höheren Viskosität und molaren Wärmekapazität, einem höheren Schmelzpunkt und einem zu höheren Temperaturen verschobenen Dichtemaximum nieder. Allgemein kann man annehmen, daß sich flüssiges D_2O bei einer bestimmten Temperatur verhält wie H_2O bei etwas niedrigerer Temperatur. Die mittlere Clustergröße in Abb. 2.2(a) ist allerdings für eine bestimmte Temperatur im D_2O auch dann größer als im H_2O , wenn die Kurve für H_2O um $3.82 \text{ }^\circ\text{C}$ (nämlich die Schmelztemperatur des D_2O) zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. Diese Tatsache läßt bei gleicher Unterkühlung im D_2O eine höhere Nukleationsrate erwarten.

⁵ $\epsilon_H = N_A E_H$ ist die molare Energie, die zum Brechen einer H-Brücke aufgewendet werden muß, abzüglich der Dipolwechselwirkungsenergie, die wegen der zunehmenden Koordinationszahl des Moleküls frei wird. *Némethy* und *Scheraga* [NeSche64] geben für H_2O $\epsilon_H = 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für D_2O $\epsilon_H = 6.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ an. Bezüglich einer ausführlichen Diskussion der H-Brückenbindungsenergie siehe [PruKle] S. 83 f.. Zum Vergleich: Die Bindungsenergie einer kovalenten H-O-Bindung beträgt $427.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [CRC].

2.3 Wasser im unterkühlten Zustand

Die Umwandlung einer flüssigen Phase in den festen Aggregatzustand stellt einen *Phasenübergang erster Ordnung* dar (vgl. Kap. 3). Phasenübergänge erster Ordnung neigen zur sogenannten „Überschreitung“, d. h., sie treten in vielen Fällen nicht bereits am thermodynamischen Umwandlungspunkt ein, sondern erst, wenn dieser hinreichend weit überschritten ist. Die umzuwandelnde Phase ist dann thermodynamisch metastabil und geht zu einem unbestimmten Zeitpunkt in einem zweistufigen Prozeß in die unter den herrschenden Bedingungen thermodynamisch stabile Phase über (siehe Kap. 3).

Wasser läßt sich unter geeigneten Bedingungen bei Temperaturen weit unter der Schmelztemperatur über längere Zeit flüssig halten. Es befindet sich dann im *unterkühlten Zustand*. Wir wollen die Differenz zwischen der Schmelztemperatur und der tatsächlichen Temperatur im folgenden als *Unterkühlung* bezeichnen. In Abbildung 2.3 wird der Prozeß der Unterkühlung anhand der Zustandsfläche bzw. des Zustandsdiagramms des Wassers illustriert.

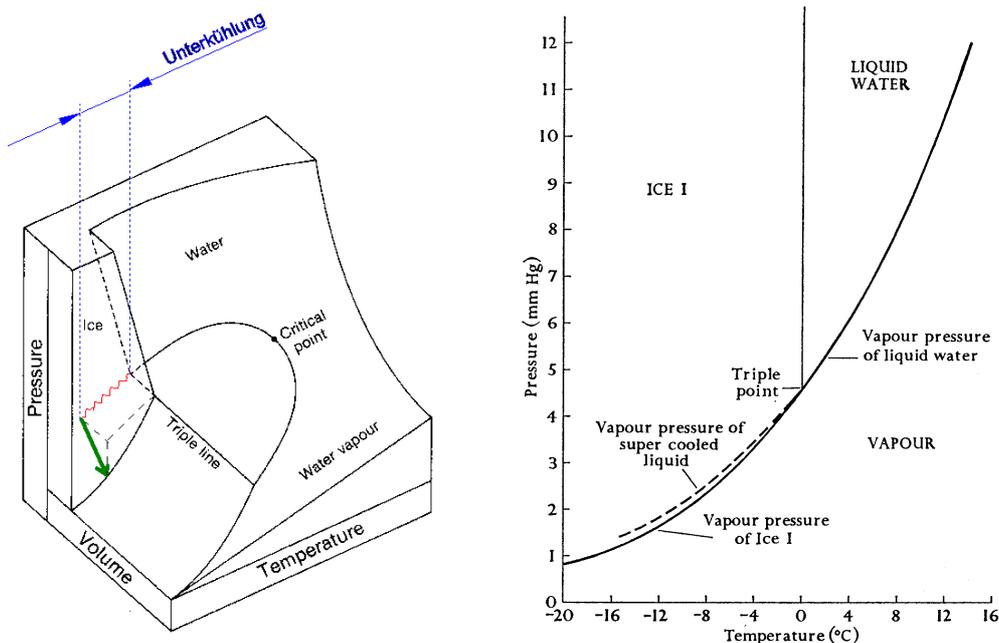


Abb. 2.3: Linke Abb.: Schematische (p, V, T)-Zustandsfläche des Wassers. Die Flüssigkeit kann entlang der Verlängerung der Dampfdruckkurve (Schlangelinie) in den stabilen (p, V, T)-Raum des Eises hinein unterkühlt werden. Nach der Nukleation erfolgt der Übergang in die thermodynamisch stabile Eisphase entlang dem schräg nach unten gerichteten Pfeil unter Volumenzunahme und Abnahme des Dampfdruckes. Dabei stellt sich der Sättigungsdampfdruck des Eises ein.

Rechte Abb.: (p, T)-Zustandsdiagramm, entstanden durch Projektion der Zustandsfläche in Richtung der V-Achse. Die Unterkühlung erfolgt entlang der metastabilen (gestrichelten) Verlängerung der Verdampfungskurve. Linke Abb. nach [Lock] und [Gmel-5] S. 1216. Rechte Abbildung aus [EiKau].

Die physikalischen Eigenschaften des unterkühlten flüssigen Wassers lassen sich unter Standarddruck nur bis etwa $\vartheta_h \approx -38 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_h \approx 235 \text{ K}$) untersuchen⁶. Bei noch tieferen Temperaturen ist es unmöglich, ausreichend große Mengen Wasser lange genug im flüssigen Zustand zu halten, weil praktisch sofort homogene Nukleation und in deren Folge das Erstarren der Probe eintritt. Extrapoliert man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die isotherme Kompressibilität, die Viskosität oder die Wärmekapazität bei konstantem Druck auf Temperaturen unterhalb von ϑ_h , so stellt man fest, daß diese Größen bei Annäherung an $\vartheta_s \approx -45 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_s \approx 228 \text{ K}$) asymptotisch gegen Unendlich zu gehen scheinen⁷. Auch einige weitere Größen wie z. B. die Dichte zeigen offenbar bei dieser Temperatur ein singuläres⁸ Verhalten. Diese Beobachtungen führten *Angell* [Ang83] zu der Vermutung, daß das unterkühlte Wasser bei ϑ_s infolge eines kooperativen Prozesses einen Phasenübergang höherer Ordnung eingehen könnte, wie er z. B. bei der Umwandlung eines ferromagnetischen in einen paramagnetischen Körper beobachtet wird.

Allerdings wird in jüngerer Zeit die Existenz einer singulären Temperatur von verschiedenen Autoren in Zweifel gezogen. Die Diskussion betrifft vor allem die Natur des sogenannten *ultraviskosen Wassers*, das durch Schmelzen von amorphem Eis bei etwa 136 K entsteht (vgl. Seite 14 im Abschnitt 2.4). Die Ergebnisse einiger neuer Experimente [SmiKay99] deuten darauf hin, daß es sich bei dem ultraviskosen Wasser möglicherweise um gewöhnliches unterkühltes Wasser handelt, wie es zwischen 273 K und $T_h \approx 235 \text{ K}$ beobachtet wird. Dieser Bereich wäre dann um den Existenzbereich des ultraviskosen Wassers ($T_G = 136 \text{ K} < T < \approx 145 \text{ K}$) zu erweitern. Andererseits könnte es sich bei dem ultraviskosen Wasser aber auch um eine separate thermodynamische Phase handeln. Zur Entscheidung dieser Frage muß mit Hilfe weiterer Experimente in das sogenannte „Niemandland“, d. h. den Temperaturbereich zwischen etwa 145 K und 228 K, vorgestoßen werden. Bisher wurde angenommen, daß in diesem Bereich flüssiges Wasser prinzipiell nicht existieren kann. Diese Ansicht wurde allerdings inzwischen von *Huang* und *Bartell* [HuBa95] ins Wanken gebracht, die unter extremen Bedingungen⁹ flüssiges Wasser dicht unterhalb von 203 K beobachtet haben. Leider sind die Wege ins Niemandland recht unwegsam, weil die ultrakurzen Nukleationszeiten die Messungen sehr erschweren.

⁶ ϑ_h = Celsius-Temperatur der instantanen homogenen Nukleation

⁷ ϑ_s = singuläre Celsius-Temperatur

⁸ singulär = einzigartig, einen Einzel- oder Sonderfall darstellend

⁹ *Huang* und *Bartell* erzeugten durch adiabate Expansion von Wasserdampf im Überschalldüsenstrahl aus 4000 bis 6000 Molekülen bestehende flüssige Cluster. Sie kühlten sich durch adiabates Verdampfen auf etwa 200 K ab und gefroren nach einer mittleren Nukleationszeit in der Größenordnung von 10 μs . Der Aggregatzustand der Cluster wurde zeitaufgelöst mit Hilfe von Elektronenbeugung beobachtet. Auf diese Weise konnte die Rate der homogenen Nukleation bestimmt werden.

Die Struktur des unterkühlten Wassers zwischen 0 °C und ϑ_s ist von der Struktur des thermodynamisch stabilen Wassers qualitativ nicht zu unterscheiden. Der Grad der Molekülassoziation nimmt jedoch mit fallender Temperatur immer weiter zu. Sind bei 0 °C 12 % aller möglichen H-Brücken gespalten, so sind es bei -40 °C nur noch 1.5 % ([PruKle] S. 96). Die H-Brückenbindungen sind offenbar auch im unterkühlten Wasser in hohem Maße verzerrt, denn es konnten bisher keine Moleküle mit einer Koordination, die der Koordination im Eis I entspricht, nachgewiesen werden ([PruKle] S. 92 oben).

Wie bereits im Kap. 2.2 erwähnt, sprechen verschiedene experimentelle Befunde und theoretische Untersuchungen dafür, daß die Wasserstoffbrückenbindungen ein ausgeprägt kooperatives Verhalten zeigen [Prup95], welches mit fallender Temperatur immer ausgedehntere Bereiche in der Flüssigkeit erfaßt. Infolgedessen könnte sich ein Netzwerk von Molekülclustern bilden, in deren Innern die H-Brücken intakt sind. Zu ihrer Umgebung hin bilden diese Cluster möglicherweise so gut wie keine H-Brücken aus. Mit sinkender Temperatur werden die Cluster immer größer und die Wasserstoffbrückenbindungen werden zunehmend linear, wodurch deren Bindungsenergie steigt. Die Struktur des unterkühlten flüssigen Wassers ist jedoch viel zu facettenreich, als daß es nicht Autoren gäbe, die das geschilderte Bild relativ scharf begrenzter Cluster kritisch beurteilen. So schreibt Stillinger [Sti80] auf Seite 454: *... any suggestion that disconnected „icebergs“ of any internal structure ought to dominate the description receives no support..*

Weitgehender Konsens herrscht immerhin in der Annahme, daß mit zunehmender Unterkühlung die Konzentration von einer Reihe hochsymmetrischer polyederförmiger Molekülaggregate stark ansteigt (siehe Abb. 2.4). Diese polyederförmigen, an mechanischer Spannung vergleichsweise armen und dementsprechend voluminösen Cluster sind in die „Matrix“ des ungeordneten Molekülnetzwerks eingebettet und mit diesem über H-Brücken verbunden [Sti80].

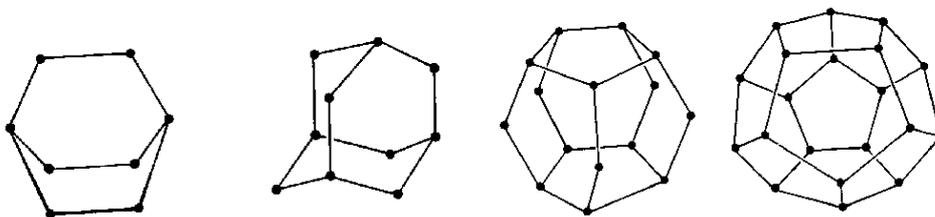


Abb. 2.4: Verschiedene voluminöse, ungespannte Polyeder, die über H-Brücken aus Wassermolekülen aufgebaut werden können. Die Punkte entsprechen den Positionen der Sauerstoffatome. Die Bindungswinkel liegen durchgängig nahe beim Tetraederwinkel (109.5 °). Nach außen, zur Umgebung des Clusters gerichtete Bindungen sind vorhanden, aber nicht eingezeichnet. Abb. aus [Sti80].

Viele dieser relativ ungespannten Polyeder können über gemeinsame Kanten oder Flächen paarweise vereinigt werden, ohne daß dabei in nennenswer-

tem Umfang zusätzliche mechanische Spannung aufgebaut wird. Mit fallender Temperatur wächst die Konzentration dieser Polyeder an und ihre Aggregation wird immer wahrscheinlicher. Es kommt quasi zur Kondensation dieser Cluster in dem „Hintergrundgas“ des ungeordneten, gespannten sowie defektreichen Molekülnetzwerkes und es bilden sich immer größere Clusterverbände.

Das Verhalten von D_2O im unterkühlten Bereich ist qualitativ mit dem von H_2O identisch. In der folgenden Tabelle werden die verschiedenen charakteristischen Temperaturen für die beiden Flüssigkeiten miteinander verglichen.

Tabelle 2.2: Vergleich der Schmelztemperatur ϑ_m , der Temperatur der instantanen homogenen Nukleation ϑ_h , der singulären Temperatur ϑ_s sowie der Glastemperatur ϑ_G für H_2O und D_2O . Quelle von $\vartheta_h(D_2O)$, $\vartheta_s(D_2O)$, $\vartheta_G(D_2O)$ [Ang83]. Quelle der entsprechenden Daten für H_2O : z. B. [MiSta98].

	H_2O	D_2O
$\vartheta_m / ^\circ C$	0.00	3.82
$\vartheta_h / ^\circ C$	≈ -38	≈ -33
$\vartheta_s / ^\circ C$	≈ -45	≈ -50
$\vartheta_G / ^\circ C$	≈ -137	≈ -145

Im Abschnitt 2.2 wurde darauf hingewiesen, daß thermodynamisch stabiles flüssiges D_2O bei gegebener Temperatur stärker assoziiert ist als H_2O bei derselben Temperatur. Dieser Unterschied tritt im unterkühlten Zustand der Flüssigkeiten noch ausgeprägter hervor. Deshalb läßt sich schweres Wasser unter identischen Bedingungen etwas weniger stark unterkühlen als das leichte Pendant, d. h., die homogene Nukleation setzt bei gleicher Unterkühlung im Mittel früher ein. Die ausgeprägtere Molekülassoziation im D_2O kommt weiterhin in der bemerkenswerten Tatsache zum Ausdruck, daß die Viskosität des schweren Wassers bei $-30^\circ C$ mehr als doppelt so groß ist wie die des H_2O [Rob99].

Auch beim D_2O wird eine singuläre Temperatur beobachtet. Sie beträgt $\vartheta_s = -42^\circ C$ [BeFu98].

2.4 Die Struktur des Eises

Vom Eis, d. h. Wasser im festen Aggregatzustand, sind mindestens 11 verschiedene kristalline Modifikationen bekannt, von denen jedoch nur 6 in bestimmten Bereichen von Druck und Temperatur thermodynamisch stabil sind. Unter Standarddruck und bei Temperaturen zwischen $-80^\circ C$ und $0^\circ C$ kristallisiert Wasser sowohl aus der flüssigen als auch aus der gasförmigen Phase in einer hexagonalen Struktur, dem sogenannten Eis I oder I_h . Nur diese Modifikation ist in unseren Experimenten von Bedeutung, und wir wollen uns im folgenden mit ihrer Struktur näher vertraut machen.

Im Eis I_h ist jedes Sauerstoffatom über H-Brückenbindungen mit vier nächsten Sauerstoffatomen in nahezu perfekt tetraedrischer Anordnung¹⁰ verknüpft (siehe Abb. 2.5). Die Sauerstofftetraeder sind über jeweils drei Ecken so miteinander verbunden, daß gefaltete hexagonale Schichten entstehen, deren Sechsringe in der Sesselkonformation vorliegen (Schichtfolge ABAB). Diese Schichten (in Abb. 2.5 senkrecht eingezeichnet) sind über die verbleibende vierte Ecke der Tetraeder miteinander verknüpft. Auf diese Weise entsteht eine offene Käfigstruktur mit parallel zu den Schichten verlaufenden geräumigen Kanälen. Die Struktur von Eis I_h gehört zur Raumgruppe D_{6h}^4 oder $P6_3/mmc$ und ist isomorph mit der des *Tridymits*, einer Modifikation des SiO_2 , sowie des *Wurtzits*, einer Modifikation des ZnS . Auf jede Elementarzelle entfallen vier Wassermoleküle.

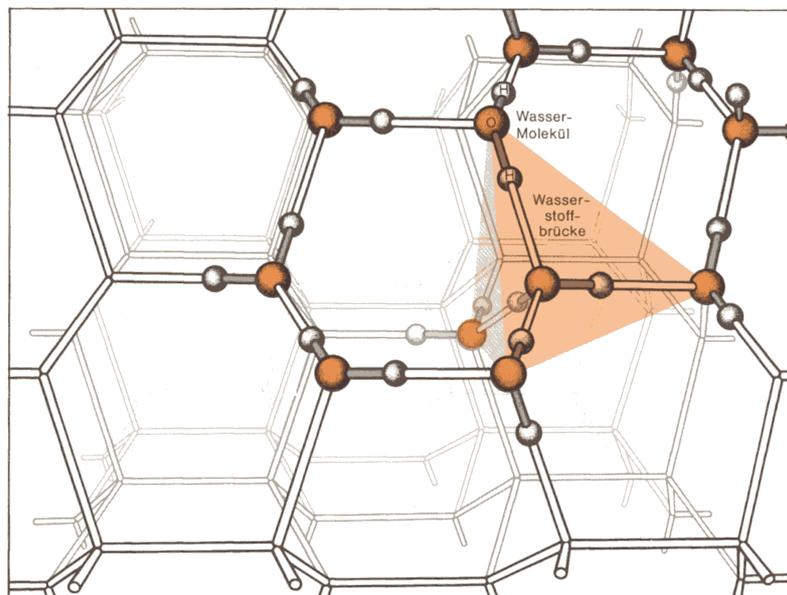


Abb. 2.5: Struktur von Eis I_h . Abbildung aus [DiGei].

Die bisherigen Erläuterungen betrafen nur die Sauerstoffatome. Für die Positionen der Wasserstoffatome im Eis I_h haben *Bernal* und *Fowler* folgende Regeln aufgestellt (siehe [PruKle] S. 80):

- 1) Jedes Wassermolekül ist im Zentrum des Tetraeders so orientiert, daß die beiden Wasserstoffatome in Richtung zweier Tetraederecken zeigen.
- 2) Auf jeder O-O-Verbindungsline befindet sich nur ein Wasserstoffatom.

¹⁰ Der O-O-O-Winkel beträgt laut [PruKle] $\approx 109.5^\circ$ und entspricht damit dem Tetraederwinkel. Über die tatsächliche Größe des H-O-H-Winkels im Eis besteht offenbar noch Uneinigkeit (siehe [PruKle] S. 82 f.). Wahrscheinlich weicht dieser Winkel nur sehr wenig von 104.5° ab, woraus folgt, daß die Wasserstoffbrückenbindungen leicht gebogen sind. Für den Winkel O-H-O werden 173.2° diskutiert.

- 3) Jedes Sauerstoffatom hat zwei nächstbenachbarte Wasserstoffatome, d. h., das Wassermolekül als strukturelle Einheit bleibt erhalten.

Gibt es in einer I_h -Struktur keine Abweichungen von diesen Regeln, so wollen wir sie als ideal bezeichnen. Im natürlichen Eis kommt es stets zu Abweichungen von den Bernal-Fowler-Regeln, und zwar z. B. durch Stapelfehler, molekulare Fehlstellen (*Schottky-Defekte*), interstitielle Moleküle (*Frenkel-Defekte*), ionische Spezies und Orientierungsdefekte (*Bjerrum-Defekte*).

Stapelfehler entstehen, wenn die hexagonalen Schichten nicht in der Folge ABAB übereinanderliegen. Ist beispielsweise erst die vierte Schicht wieder genau deckungsgleich mit der ersten (Stapelfolge ABCABC), so erhalten wir statt eines hexagonalen ein kubisches Gitter vom Diamant-Typ. Stapelfehler werden vor allem bei der Deposition von Eis aus der Dampfphase unterhalb von -80 °C beobachtet. Unter diesen Bedingungen treten Schichten von hexagonalem und kubischem Eis nebeneinander auf.

Eis ist kein elektrischer Isolator¹¹, d. h., es müssen in seiner Struktur bewegliche ionische Spezies (H_3O^+ , OH^-) existieren. Diese Ionen werden gebildet, wenn ein Proton seine Position innerhalb der Brückenbindung von dem einen neutralen Wassermolekül zum zweiten an der Bindung beteiligten Molekül verschiebt. Dadurch wird die dritte Bernal-Fowler-Regel verletzt.

Im Gegensatz zu den Schottky-Defekten, bei denen das Wassermolekül im Zentrum des Tetraeders ganz und gar fehlt, ist das Molekül bei Vorliegen eines Bjerrum-Defektes zwar vorhanden, aber in seiner Position verdreht, so daß die Bernal-Fowler-Regeln Eins und Zwei verletzt werden.

Neben den erwähnten 6 kristallinen thermodynamisch stabilen Modifikationen des Eises gibt es das sogenannte glasartige, amorphe Eis. Diese thermodynamisch metastabile Modifikation entsteht, wenn Wasser sehr schnell auf Temperaturen unterhalb der Glasktemperatur ($T_G \approx 136\text{ K}$) abgekühlt wird. Erwärmt man glasartiges Eis langsam bis über die Glasktemperatur, so geht es in eine hochviskose Flüssigkeit, das sogenannte *ultraviskose Wasser*, über. Dieses erstarrt bei weiterer Erwärmung unter Standarddruck auf etwa 140 bis 145 K zu Eis I [Stan00a, MiSta98].

Schweres Wasser erstarrt unter gewöhnlichen Bedingungen in derselben hexagonalen Eis-I-Struktur wie das leichte Wasser. Ähnlich wie beim H_2O sind noch weitere 5 bei höheren Drucken stabile Modifikationen sowie eine in allen Druckbereichen instabile Modifikation bekannt. Bei sehr niedriger Temperatur kondensiert D_2O ebenso wie H_2O aus der Dampfphase in einem kubischen Gitter. Auch D_2O kann in amorpher, glasartiger Form erhalten werden.

¹¹ Die elektrische Leitfähigkeit von Eis ist sehr schwierig zu messen, weil Elektrodenpolarisation und Oberflächenleitung die Ergebnisse verfälschen. Nach [Hobbs] S. 105 liegt die elektrische Leitfähigkeit σ in der Größenordnung von $10^{-7}\text{ Ohm}^{-1}\text{ m}^{-1}$. Andere Autoren gehen davon aus, daß selbst diese kleine Leitfähigkeit nicht auf Volumen-, sondern auf Oberflächenleitung in einem durch Oberflächenschmelzen entstandenen flüssigen Film zurückgeht, und betrachten Eis als einen Isolator [Gmel-5].