

KONDENSIERTE MATERIE

Die zwei Facetten von Wasser

Existiert flüssiges Wasser in zwei verschiedenen Formen?

Claudia Goy und Robert E. Grisenti

Wasser zeichnet sich durch zahlreiche Anomalien aus, von denen das Dichtemaximum bei 4 Grad Celsius wohl die bekannteste ist. Überraschenderweise lässt es sich weit unter den Schmelzpunkt von 0 Grad Celsius abkühlen, ohne zu gefrieren. Dieses so genannte unterkühlte Wasser besitzt spannende Eigenschaften und lässt vermuten, dass es möglicherweise zwei verschiedene flüssige Phasen gibt. Untersuchen lässt sich das unterkühlte Wasser in Form winziger Tropfen in einem Flüssigkeitsstrahl.

Wasser spielt eine übergeordnete Rolle in zahlreichen chemischen und biologischen Prozessen. Dazu tragen besonders seine zahlreichen anomalen Eigenschaften bei, von denen viele immer noch Gegenstand intensiver Forschung sind. Rätselhaft wird das Verhalten von Wasser, wenn es unter den Schmelzpunkt abgekühlt wird, ohne zu kristallisieren. In diesem Fall ist das Wasser „unterkühlt“ und metastabil relativ zur Eisphase. Die Eisbildung bei Temperaturen knapp unter 0 °C, wie sie normalerweise zu beobachten ist, erfolgt nicht von selbst, sondern durch den Kontakt zu Oberflächen, Parti-

keln oder anderen Störungen im Wasser. Denn die Kristallisation erfordert auf mikroskopischer Ebene die Bildung eines kleinen, lokalisierten Keims der neuen Kristallphase in der metastabilen Flüssigkeit. Da sich dabei die Oberfläche vergrößert, ist allerdings eine hohe lokale Energie pro Volumeneinheit aufzubringen. Die Kristallisation an einer fremden Oberfläche oder Verunreinigung kann aufgrund der schon vorhandenen Grenzfläche ohne zusätzliche Energie erfolgen und ist als heterogene Keimbildung bekannt. In reinem Wasser ist die Wahrscheinlichkeit der Eisbildung durch spontane Ordnungsschwankungen – homogene Keimbildung – bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt nahezu Null. Die erste wissenschaftliche Beschreibung von unterkühltem Wasser geht wahrscheinlich ins Jahr 1724 auf Daniel Fahrenheit zurück, der flüssiges Wasser auf etwa -9 °C abgekühlt hatte. Durch die signifikant reduzierte Konzentration von keimbildenden Verunreinigungen in einer Wasserprobe ist es möglich, Wasser bis auf -25 °C zu unterkühlen.

Wasser unterscheidet sich verglichen mit anderen einfachen Flüssigkeiten deutlich bei verschiedenen thermodynamischen Antwortfunktionen, also bei denjenigen ther-

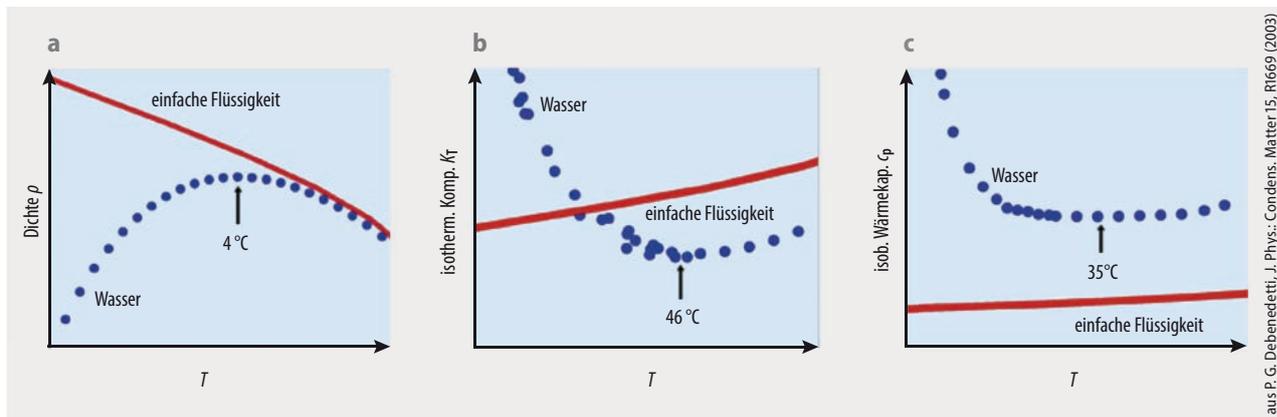


Abb. 1 Im Vergleich zu einer einfachen Flüssigkeit zeigt Wasser bei der isobaren Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ (a), der isothermen Kompressibilität κ_T (b) und der isobaren Wärmekapazität c_p (c) ein komplett unterschiedliches Verhalten.

mododynamischen Größen, die sich bei Veränderung von Temperatur oder Druck ebenfalls ändern könnten (**Abb. 1**). Einfache Flüssigkeiten sind solche, deren Wechselwirkung zwischen den Molekülen nur von ihrem Abstand abhängen. Dazu zählen verflüssigte Edelgase, viele geschmolzene Metalle oder niedermolekulare Flüssigkeiten. Die isobare Wärmekapazität c_p von Wasser hängt stark von der Temperatur ab und besitzt ein schwaches Minimum bei 35 °C. Beim Abkühlen steigt die isobare Wärmekapazität zunächst kontinuierlich an, bei niedrigen Temperaturen sehr stark. Ein ähnliches Verhalten ist für die isotherme Kompressibilität κ_T zu beobachten.

Im Jahr 1977 stellten C. Austen Angell und Robin J. Speedy fest, dass sich die thermodynamischen Antwortfunktionen von stabilem und unterkühltem Wasser durch Potenzgesetze annähern lassen [1]. Extrapoliert zu niedrigen Temperaturen, divergieren alle Funktionen bei einer Temperatur von etwa -45 °C bei Atmosphärendruck. Die

Anomalien in den einzelnen thermodynamischen Antwortfunktionen sind nicht getrennt voneinander anzusehen, sondern bedingen sich gegenseitig. Dies manifestiert sich in der gemeinsamen kritischen Temperatur. Bis heute ist umstritten, welche Mechanismen für dieses anomale Verhalten verantwortlich sind. Die wohl eleganteste Erklärung für diese Divergenz schlugen Peter H. Poole und Kollegen 1992 vor [2]. Demnach sind die Anomalien von unterkühltem Wasser mit dem Übergang zwischen zwei Formen von flüssigem Wasser verbunden. In Analogie zu den lange bekannten amorphen Eisformen mit hoher und niedriger Dichte – High-Density Amorphous Ice (HDA) und Low-Density Amorphous Ice (LDA) – wird in der tief unterkühlten flüssigen Phase eine Form mit niedriger Dichte und eine Form mit höherer Dichte vermutet: Low-Density Liquid (LDL) und High-Density Liquid (HDL). Der Übergang der beiden Phasen endet im Druck-Temperatur-Diagramm in einem zweiten kritischen Punkt, wobei der erste kritische

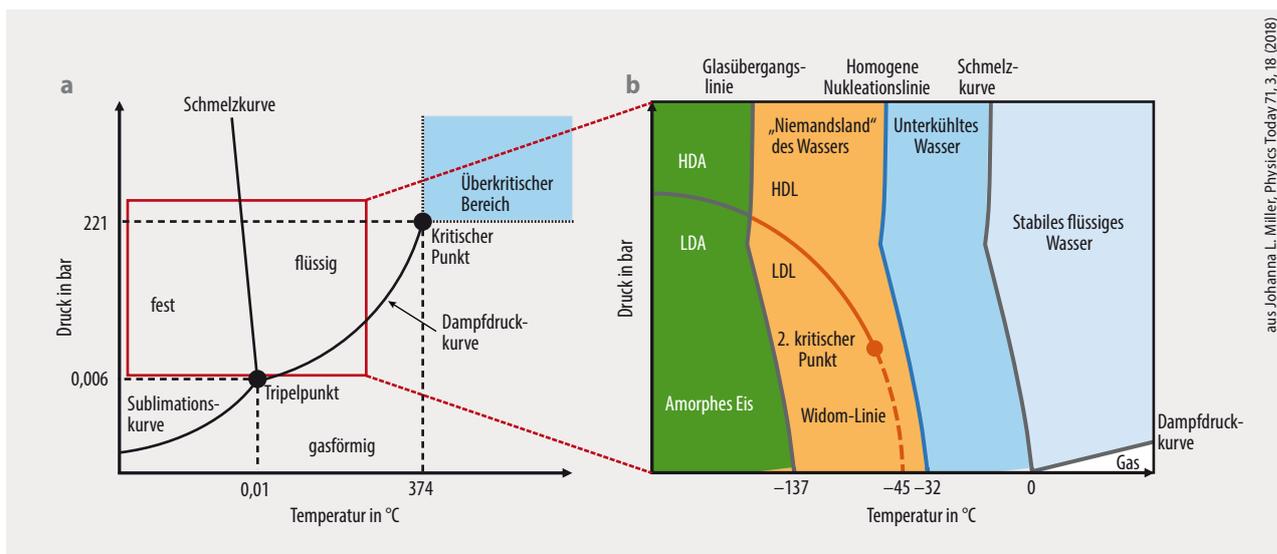


Abb. 2 Das Phasendiagramm von Wasser und seinen stabilen Phasen besitzt einen kritischen Punkt am Ende der Dampfdruckkurve, wo flüssiges Wasser und Wasserdampf sich nicht mehr unterscheiden lassen (a). Der Ausschnitt zeigt die metastabilen Zustände bei niedrigen Temperaturen (b). Der orange Bereich zwischen der Glasübergangslinie und der Linie der homogenen Nukleation war bislang aufgrund von Eisbildung nicht experimentell zu untersu-

chen. In diesem tief unterkühlten Bereich wird angenommen, dass Wasser in den zwei flüssigen Phasen HDL und LDL vorliegt. Es wird postuliert, dass die Flüssig-Flüssig-Phasengrenze an einem zweiten kritischen Punkt endet. Die Widom-Linie (gestrichelt) verläuft über den kritischen Punkt hinaus und besitzt Maxima in den thermodynamischen Antwortfunktionen.

Punkt der Gas-Flüssigkeitspunkt ist (Abb. 2a). Diese Theorie ist als „Liquid-Liquid Critical Point“ (LLCP)-Szenario bekannt [3]. Mit dem zweiten kritischen Punkt sind erhöhte Entropie- und Dichtefluktuationen verbunden, die sich in der erhöhten Wärmekapazität und Kompressibilität von flüssigem Wasser beim Abkühlen manifestieren. Dies liefert eine thermodynamisch konsistente Perspektive auf das globale Phasenverhalten von metastabilem Wasser (Abb. 2b).

Gemäß eines Postulats lässt sich die Linie der Koexistenz zwischen den beiden amorphen Eisformen oberhalb der Temperatur, bei welcher der Glasübergang auftritt, in den bisher experimentell nicht zugänglichen Bereich – das sogenannte „Niemandland“ von Wasser – verlängern und endet im zweiten kritischen Punkt. Dort markiert die Linie den Phasenübergang erster Ordnung zwischen den zwei vermuteten flüssigen Spezies. Nach der Klassifikation von Paul Ehrenfest besitzen Phasenübergänge erster Ordnung eine Diskontinuität in den thermodynamischen Antwortfunktionen. Insbesondere ist die isobare Wärmekapazität am Phasenübergang erster Ordnung unendlich. Ein Phasenübergang zweiter Ordnung ist ein kontinuierlicher Übergang, der lediglich einen Sprung in der isobaren Wärmekapazität aufweist.

Ursprung im Kleinen

Der mikroskopische Ursprung der thermodynamischen Erklärung der Anomalien von Wasser hängt mit dem Richtungscharakter der Wasserstoffbrückenbindung (H-Brücke) zusammen, d. h. der starken Anziehung zwischen dem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls und einem Wasserstoffatom eines benachbarten Wassermoleküls. Diese starke Anziehung entsteht durch die relativ große Differenz der Elektronegativitäten von Sauerstoff (3,21) und Wasserstoff (2,10). Wenn es die H-Brücken-Wechselwirkung nicht gäbe, würde sich Wasser wie alle anderen dreiatomigen H_2X -Moleküle verhalten, wobei X ein beliebiges Element der Sauerstoff-Gruppe ist. Diese bilden aufgrund der kleinen Differenz ihrer Elektronegativitäten – Schwefel (2,65), Selen (2,51) und Tellur (2,34) – keine Wasserstoffbrücken aus. Ohne H-Brücken-Wechselwirkung wäre Wasser beispielsweise bei Umgebungsbedingungen gasförmig. Hinzu kommt, dass ein Wassermolekül zwei H-Brücken und damit dreidimensionale Strukturen bilden kann. Bei anderen Molekülen wie HF und NH_3 ist nur eine H-Bindung und damit eine Kettenstruktur möglich.

Dass die Anomalien von Wasser nicht allein durch die Präsenz von Wasserstoffbrücken zu erklären sind, zeigt sich dadurch, dass es auch andere tetraedrisch angeordnete Flüssigkeiten ohne Wasserstoffbrücken gibt, die einige Anomalien mit Wasser teilen, zum Beispiel die flüssige Phase von Silizium [4], Siliziumdioxid und Germanium. Auf der anderen Seite gibt es Flüssigkeiten mit mehrfachen H-Bindungen wie Hydrazin (N_2H_4), die keine vergleichbaren Anomalien aufweisen.

In gewöhnlichem hexagonalen Eis bilden sich mehrere Wasserstoffbrücken. Jedes Wassermolekül hat darin vier nächste Nachbarn und fungiert für zwei von ihnen als Protonendonator und für die anderen beiden als Pro-

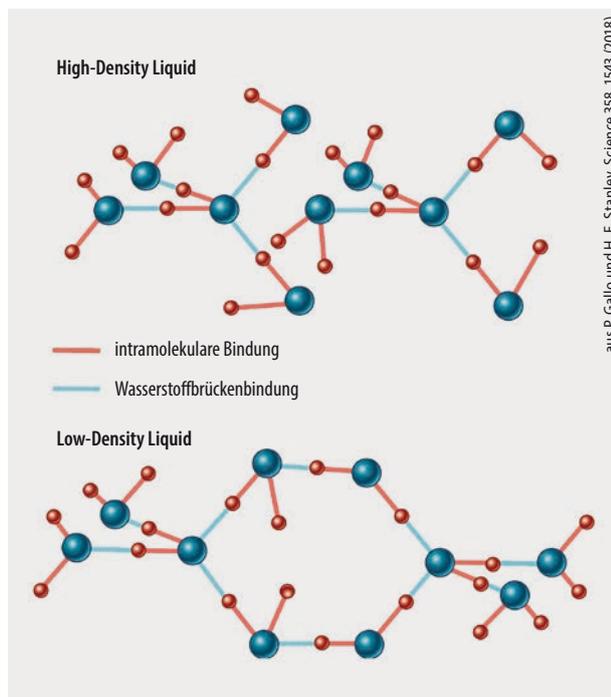


Abb. 3 In Low-Density Liquid (LDL) haben die Wassermoleküle vorwiegend zwei H-Bindungen (blaue Linien) und bilden ein tetraedrisches Netzwerk aus. In High-Density Liquid (HDL) sind weniger H-Brücken vorhanden. In Bereichen ohne bzw. mit einfacher H-Bindung können die Wassermoleküle auch Positionen in den Zwischenbereichen besetzen und damit eine etwas ungeordnetere dichtere Struktur bilden.

tonenakzeptor. Das Ergebnis ist ein Netzwerk, in dem sich diese vier nächsten Nachbarn an den Scheitelpunkten eines regelmäßigen Tetraeders um das zentrale Sauerstoffatom befinden. Durch die tetraedrische Käfigstruktur nehmen die Moleküle ein größeres Volumen ein als in einer ungeordneten Molekülstruktur, in der sie dichter gepackt sind. In flüssigem Wasser bilden sich durch thermische Schwankungen spontan transiente Bereiche, in denen Moleküle mit hoher tetraedrischer Symmetrie angeordnet sind. Diese Umgebungen haben ebenfalls eine geringere Dichte und stehen in Konkurrenz zu dichteren ungeordneten Konfigurationen, in denen ein fünftes Wassermolekül in der ersten Koordinationsschale das H-Brückennetzwerk lokal verzerrt (Abb. 3). Diese Konkurrenz zwischen verschiedenen lokalen Strukturen, die in keiner anderen einfachen Flüssigkeit zu finden ist, scheint für das Dichtemaximum von Wasser verantwortlich zu sein. Beim Abkühlen von Wasser unter 4 °C kompensiert die vermehrte Bildung lokaler Strukturen, die sich durch viele H-Brücken und reduzierte Dichte auszeichnen, die normale Erhöhung der Dichte durch die geringere thermische Bewegung der Moleküle.

Einfach oder doppelt kritisch?

Ob Wasser tatsächlich einen zweiten kritischen Punkt aufweist, ist eine zentrale Frage der heutigen Wasserforschung [5]. Moderne Freie-Energie-Berechnungen zeigen eindeutig, dass ein seit Langem verwendetes realistisches Modell von Wasser einen diskontinuierlichen Flüssig-Flüssig-Übergang, also einen Phasenübergang erster Ordnung,

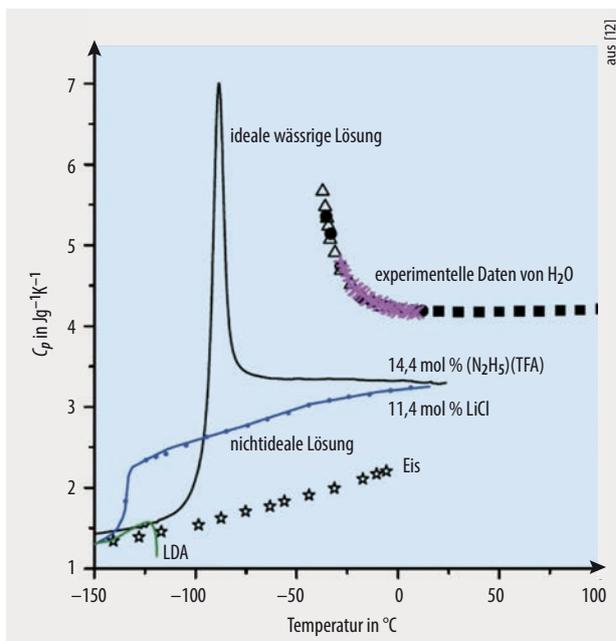


Abb. 4 Die isobare Wärmekapazität von idealen (schwarze Kurve) und nicht-idealen (blaue Kurve) wässrigen Lösungen verhält sich bei Unterkühlung völlig unterschiedlich. Die ideale wässrige Lösung verhält sich ähnlich den Wärmekapazitätsdaten für reines Wasser aus unterschiedlichen Messungen.

enthält [6]. Andere gültige Wassermodelle liefern jedoch keine ausgeglichene zweite flüssige Phase, bevor die Kristallisation beginnt und sehen lediglich Fluktuationen in der lokalen Struktur von stark unterkühltem Wasser, die Eiskeimen ähneln [7]. Eine ältere Theorie schlägt einen kontinuierlichen Übergang vor [8]. Das „Critical-Point free“-Szenario vermutet einen versteckten kritischen Punkt bei negativen Drücken [9].

Tatsache ist, dass die Simulation von Wasser durch die komplizierte Dynamik des Wasserstoffbrücken-Netzwerkes schwierig ist und Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Modellen nicht ungewöhnlich sind. Es gibt viele Möglichkeiten, die Kräfte zwischen Wassermolekülen zu modellieren – und jede von ihnen ist unvollkommen. Unterstützung für das LLCSP-Szenario kommt von einem Modell, das auf der Annahme beruht, dass sich Wassermoleküle, die sich in ihrer lokalen Umgebung unterschei-

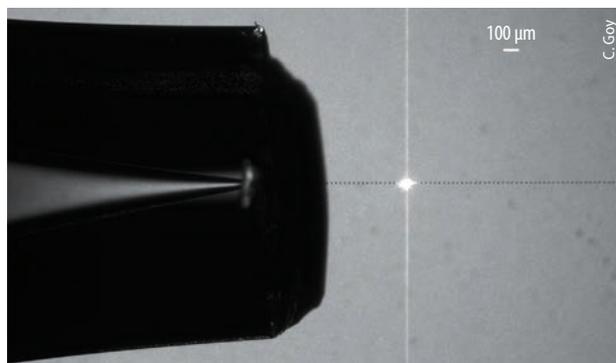


Abb. 5 Dieser Flüssigkeitsstrahl im Vakuum besteht aus perfekt gleichgroßen Wassertropfen mit 6 μm Durchmesser, die aus der Düse austreten. Im hell leuchtenden Punkt treten die Tropfen mit einem Laserstrahl in Wechselwirkung.

den, wie verschiedene, austauschbare Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht behandeln lassen [10]. Das Modell betrachtet unterkühltes Wasser als nicht-ideale Mischung der beiden Spezies HDL und LDL. Durch die Annahme, dass ein zweiter kritischer Punkt existiert, kann das Modell die meisten experimentellen Daten für unterkühltes Wasser reproduzieren und demonstriert damit die Möglichkeit, die thermodynamischen Anomalien von Wasser theoretisch zu beschreiben.

Von experimenteller Seite aus wurde kürzlich über eine mögliche Beobachtung zweier flüssiger Phasen beim Übergang zwischen den beiden amorphen Eisformen von Wasser mittels Röntgenspektroskopie berichtet [11]. Weitere indirekte Hinweise auf die Existenz eines Flüssig-Flüssig-Übergangs stammen aus einer aktuellen Untersuchung des thermischen Verhaltens einer bestimmten Art von „idealer“ wässriger Lösung [12]. Seit langem ist bekannt, dass es die Zugabe einer zweiten Komponente wie Salz ermöglicht, die Kristallisation zu verzögern und in der flüssigen Phase niedrigere Temperaturen zu erreichen. Doch die zugegebene Komponente zerstört in der Regel das anomale Verhalten von Wasser schon bei geringeren Konzentrationen, als sie für die Unterdrückung der Keimbildung des Eises notwendig sind.

Fast wie Wasser

Vor kurzem wurde eine Klasse ionischer Lösungen entdeckt, bei denen sich die Wassermoleküle thermodynamisch weiterhin wasserähnlich verhalten und die Unterkühlung ermöglichen, ohne die Flüssigkeitszustandsanomalien zu unterdrücken. Bei der Untersuchung einer dieser Lösungen – Hydraziniumtrifluoracetat (N₂H₅TFA) – beobachteten Angell und seine Kollegen beim Kühlen eine Anomalie der isobaren Wärmekapazität in Form eines sehr hohen Peaks bei etwa -88 $^{\circ}\text{C}$ (schwarze Linie, **Abb. 4**). Diese Anomalie war voll reversibel beim Aufwärmen und deutet auf einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei homogenen flüssigen Zuständen hin. Dieser Verlauf ähnelt dem Trend der bisher gemessenen Wärmekapazitäten von reinem Wasser (**Abb. 4**), insbesondere steigt die Wärmekapazität beim Abkühlen zu etwa -45 $^{\circ}\text{C}$ stark an. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem der üblichen LiCl-Lösung, bei der die Salzzugabe die Wasseranomalien unterdrückt und zu einem Glasübergang führt (blaue Linie, **Abb. 4**). Infrarotstudien mit der neuen Lösung ergaben, dass die am beobachteten Übergang beteiligten Strukturen die gleichen spektroskopischen Signaturen und damit auch die gleichen strukturellen Veränderungen in der Wasserstoffbindung aufweisen wie die beiden amorphen Eisformen von Wasser. Dies deutet auf die Existenz eines Flüssig-Flüssig-Übergangs auch in reinem Wasser.

Ein direkter Nachweis, ob Wasser zwei flüssige Phasen hat, fehlt weiterhin, da der vermeintliche zweite kritische Punkt experimentell extrem schwer zu erreichen ist. Unterhalb einer Temperatur von -35 $^{\circ}\text{C}$ kristallisiert Wasser fast sofort, unabhängig von der Reinheit. In den letzten Jahren gab es aber enorme Anstrengungen, um die experimentell erreichbare Grenze der Unterkühlung zu erweitern. Um

diese neuen Entwicklungen voll würdigen zu können, ist daran zu erinnern, dass die Rate der spontanen Bildung von kritischen Keimen der Eisphase $J(T)$, ausgedrückt pro Volumen- und Zeiteinheit, extrem mit wachsender Unterkühlung ansteigt [13]. Während diese Nukleationsrate bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt vernachlässigbar klein ist, erreicht sie bei -40 °C etwa $10^{13}\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$. Dabei ist zu beachten, dass die Nukleationsraten in Wasser bei diesen Temperaturen mit Unsicherheiten von mehreren Größenordnungen behaftet sind und die hier genannten Werte nur eine grobe Einordnung darstellen. Die Zeit τ , die eine flüssige Probe mit dem Volumen V in der flüssigen Phase bleibt, lässt sich durch $\tau \approx 1/[J(T) \cdot V]$ nähern. Bei gegebener Temperatur T steigt die Lebensdauer der Probe in der flüssigen Phase mit abnehmendem Volumen. Die Probengröße zu reduzieren ist daher ein üblicher Ansatz, den Anstieg der Nukleationsrate bei tiefen Temperaturen zu kompensieren und so die Grenze der möglichen Unterkühlungen zu tieferen Temperaturen zu schieben. Ein Wassertropfen mit einem Durchmesser von 1 mm hat eine Lebensdauer von $\sim 10^{-2}\text{ s}$ bei -35 °C . Diese Zeit erhöht sich auf $\sim 10^4\text{ s}$ bei einem Tröpfchen mit einem Durchmesser von 10 μm . Diese Zeit reicht aus, um die Eigenschaften des Wassertropfens experimentell zu untersuchen. Das gleiche Tröpfchen würde wegen des raschen Anstiegs der Nukleationsrate bei -40 °C nur $\sim 10^{-4}\text{ s}$ in der flüssigen Phase überleben. Bei -45 °C , also derjenigen Temperatur, bei welcher der zweite kritische Punkt vorhergesagt wird, würde die Lebensdauer gar auf wenige Nanosekunden sinken. Diese Zahlen verdeutlichen die experimentelle Herausforderung. Zudem stellt sich die Frage, wie weit sich Wasser tatsächlich kühlen lässt, bevor es zu Eis gefriert.

Tropfen für Tropfen

Ein sehr eleganter Ansatz, um diese experimentelle Herausforderung zu bewältigen, besteht darin, einen mikroskopischen Flüssigkeitsstrahl zu erzeugen und zu untersuchen [14]. Expandiert eine unter Druck stehende Flüssigkeit durch eine mikrometergroße kreisförmige Öffnung (Düse) mit Durchmesser d , entsteht ein Flüssigkeitsstrahl. Ist die Strömung in der Düse laminar, bildet sich die Flüssigkeit als kontinuierlicher, zylindrischer Faden aus. Bei einem bestimmten kritischen Abstand von der Düsenöffnung bricht dieser Flüssigkeitsfaden spontan in einen gerichteten Strom kugelförmiger Tropfen unterschiedlicher Größe auf (Abb. auf Seite 35). Dafür sind kleinste Strahlinstabilitäten verantwortlich, die Lord Rayleigh erstmals wissenschaftlich beschrieben hat. Die Instabilität kann auch durch eine extern angelegte periodische Störung entstehen. Die passende Modulationsfrequenz sorgt für eine periodische Reihe perfekt gleichgroßer Tropfen. Der Tropfendurchmesser lässt sich durch Variation der Modulationsfrequenz von unter $2d$ bis über $2,5d$ feinjustieren (Abb. 5).

Wenn sich die Tropfen im Vakuum bewegen, sind sie einem Umgebungsdruck weit unterhalb des Dampfdrucks von Wasser (bei 0 °C etwa 6 mbar) ausgesetzt. Während bei Dampfdruck Verdunstung und Kondensation der Flüssigkeitsmoleküle an der Flüssigkeitsoberfläche im Gleichgewicht stehen, überwiegt unterhalb des Dampfdrucks die Verdunstung, da die Gasphase über der Flüssigkeit im Vakuum kontinuierlich abgepumpt wird. Da sich aus der thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in der Flüssigkeit statistisch eher jene mit einer hohen kinetischen Energie aus der Flüssigkeitsoberfläche herauslösen

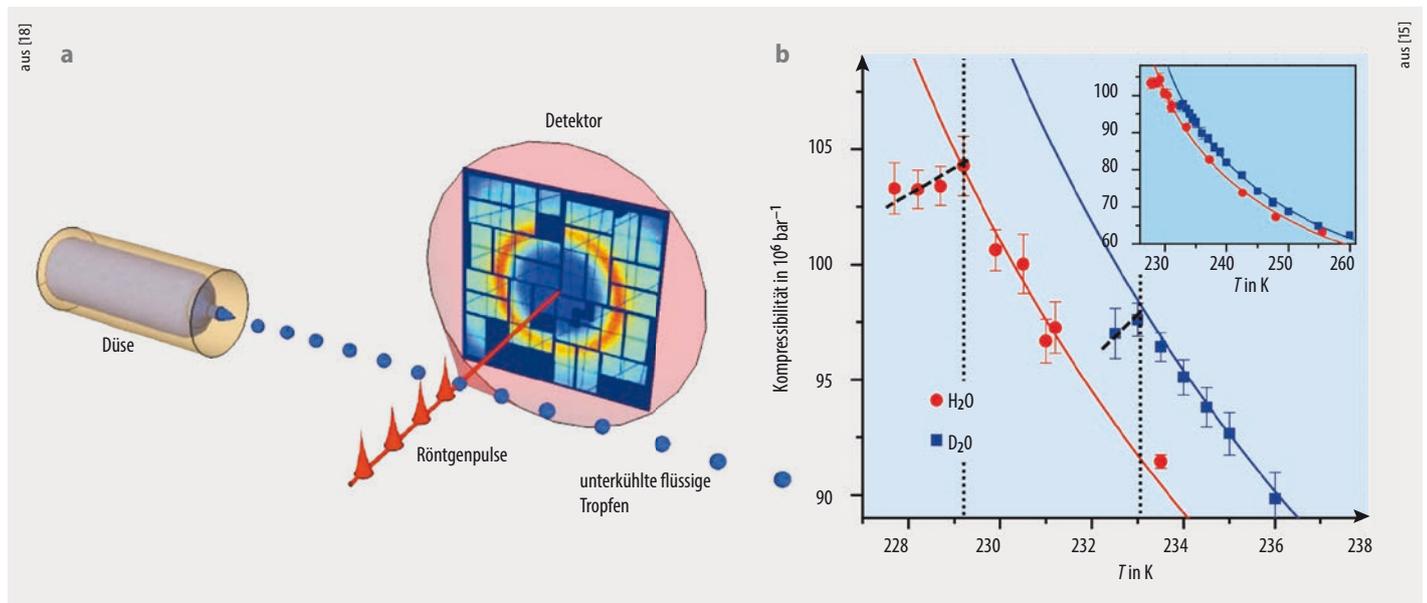
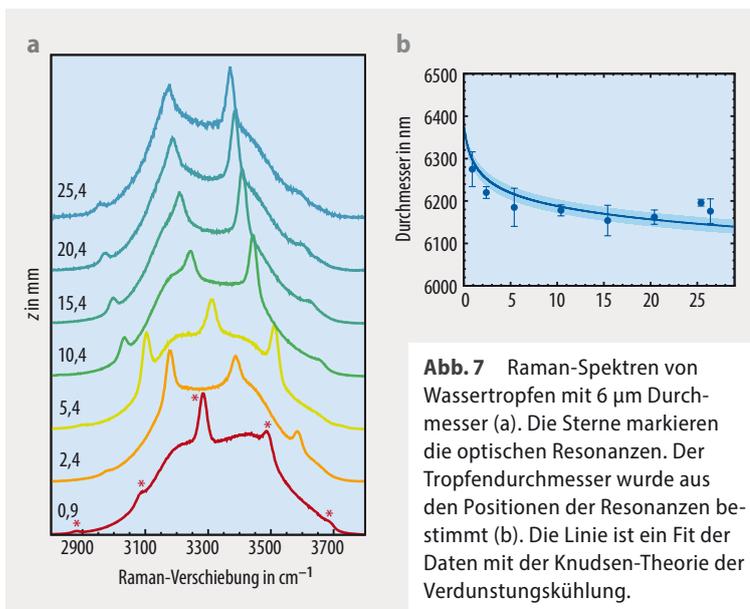


Abb. 6 Tröpfchen mit einem Durchmesser von 12 μm wurden in ein Vakuum injiziert und mit Femtosekunden-Röntgenpulsen untersucht (a). Der Detektor zeichnet die Intensität der Photonen, die an der Flüssigkeit unter verschiedenen Winkeln gestreut wurden, als zweidimensionales Bild auf. Die radiale Verteilung der Streuintensitäten spiegelt die jeweiligen Impulsüberträge der gestreuten Photonen wider. Verschiedene Temperaturmesspunkte

werden durch Veränderung des Abstands zwischen Düse und Interaktionspunkt mit den Röntgenpulsen eingestellt. Die isotherme Kompressibilität κ_T von H_2O (rot, b) und D_2O (blau) leitet sich aus der Extrapolation auf die Nullimpulsübertragung der Streukurven ab. Die Kurven zeigen die Näherung der Daten mit einem Potenzgesetz.



Adaptiert aus [14]

Abb. 7 Raman-Spektren von Wassertropfen mit 6 µm Durchmesser (a). Die Sterne markieren die optischen Resonanzen. Der Tropfendurchmesser wurde aus den Positionen der Resonanzen bestimmt (b). Die Linie ist ein Fit der Daten mit der Knudsen-Theorie der Verdunstungskühlung.

können, senkt sich die mittlere thermische Energie der verbleibenden Flüssigkeit entsprechend ab, d. h. die Flüssigkeit kühlt ab. Möglichst hohe Kühlraten dieser Oberflächenkühlung erfordern möglichst kleine Düsen, da dadurch das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis maximiert und Temperaturgradienten im Tropfen minimiert werden. Abhängig von den Vakuumbedingungen sind bei einer Tropfengröße von rund 10 µm Kühlraten von bis zu 10^6 K s^{-1} möglich. Anders Nilsson von der Universität Stockholm und seine Kollegen haben kürzlich ultrakurze Pulse von einem Freie-Elektronen-Röntgenlaser verwendet, um unterkühlte Wassertropfen mit 12 µm Durchmesser in einem Flüssigkeitsstrahl zu untersuchen (Abb. 6). Sie lieferten damit einige der bisher stärksten Beweise für die beschriebene Zwei-Flüssigkeits-Theorie [15]. Durch die Veränderung des Abstands z zwischen der Düse und dem Messpunkt des Röntgenlasers ließen sich die Wassertropfen bei unterschiedlichen Temperaturen untersuchen. Dabei war es möglich, die Abkühlzeit $t = z/v$ der Tropfen mit der Strahlgeschwindigkeit v mit einer Auflösung von etwa 100 ns zu berechnen. Das ist kurz genug, um aus der Streukurve die isotherme Kompressibilität bei Temperaturen von bis zu $-45,4 \text{ °C}$ abzuleiten. Bemerkenswerterweise erreichte κ_T , wie andere Größen auch, einen endlichen Wert nahe -41 °C .

Diese bis dahin nicht messbaren Maxima markieren nicht den Phasenübergang der beiden Flüssigkeitsphasen selbst – dieser wäre durch eine Divergenz oder Diskontinuität gekennzeichnet – sondern werden als Widom-Linie interpretiert. Die Widom-Linie ist eine Verlängerung der Phasengrenze vom zweiten kritischen Punkt in das überkritische Regime (Abb. 2b) und fällt mit dem Ort der lokalen Maxima in den thermodynamischen Antwortfunktionen zusammen. Die Beobachtung der Widom-Linie deutet also stark auf einen kritischen Punkt und einen Phasenübergang bei höheren Drücken hin.

Diese Experimente von Nilsson und Kollegen haben also Hinweise auf einen kritischen Punkt ergeben, aber nicht alle Wissenschaftler des Fachgebiets sind mit den Schluss-

folgerungen einverstanden. Frédéric Caupin und Kollegen äußerten beispielsweise mehrere Bedenken hinsichtlich der Analyse der experimentellen Daten, was darauf hindeutet, dass das beobachtete Maximum möglicherweise nicht statistisch signifikant ist. Sie sehen in den Daten Spielraum für alternative Interpretationen [16]. Nilsson und Kollegen haben diese Bedenken jedoch zurückgewiesen [17]. Darüber hinaus ist die Tropfentemperatur nur mit großer Unsicherheit zu bestimmen. Dies lässt sich letztendlich nur durch direkte Messung während des Experiments umgehen. Nilsson und Kollegen schätzen die Tropfentemperatur auf Basis der kinetischen Knudsen-Theorie der Verdunstungskühlung ab [18]. Dieses Modell liefert zwar meist eine gute Schätzung der Temperatur eines Flüssigkeitsstrahls, erfordert allerdings die Kenntnis einer Reihe experimenteller Parameter wie des Anfangstropfendurchmessers. Diese sind in der verwendeten Messanordnung aber nur sehr schwer mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Da bei kleinen Temperaturschwankungen im unterkühlten Bereich große strukturelle Veränderungen im Wasser auftreten, muss die Tropfentemperatur genau bekannt sein, um die Interpretation der experimentellen Daten zu untermauern.

Kürzlich gelang es, dieses Problem mittels Raman-Spektroskopie an verdampfenden Wassertropfen zu lösen [19]. Die von der Oberfläche der Tropfen verdampften Wassermoleküle lassen die Tropfen proportional schrumpfen. In Raman-Spektren von Wassertropfen mit einem Durchmesser von 6 µm (Abb. 5) trat eine Reihe von Resonanzspitzen auf, die dem Raman-Band des gestreuten Lichts überlagert waren. Mit wachsendem Abstand zur Düse und damit längerer Abdampfzeit in Vakuum verschoben sich die Resonanzen allmählich zu kleineren Wellenlängen (Abb. 7).

Die Resonanzen werden im Rahmen der klassischen Lorenz-Mie-Debye-Theorie beschrieben, sodass sich der Durchmesser der Tropfen aus den Positionen der Peaks extrem genau ableitet (Abb. 7). Die Messung der Mie-Resonanzen ist ein eindrucksvoller Beweis für die geringe Schwankung der Tropfengröße: Da die einzelnen Spektren die Summe der Streusignale von über einer Million Tropfen sind, sind die Resonanzen nur zu beobachten, wenn die Variation der Tropfendurchmesser im Bereich weniger Nanometer liegt. Andernfalls würden die jeweiligen Resonanzen der verschiedenen Tropfendurchmesser destruktiv interferieren und sich gegenseitig auslöschen.

Während die Messunsicherheit bislang bei etwa $\pm 1 \text{ µm}$ lag, reduzierte sie sich somit durch die Analyse der Resonanzen um etwa zwei Größenordnungen auf $\pm 12 \text{ nm}$. Aus der gemessenen Größenabnahme der Tropfen lässt sich der mit der Verdampfung verbundene Wärmeverlust berechnen. So gelang es, eine unterkühlte Wassertemperatur von $-42,5 \text{ °C}$ für die kältesten Tropfen exakt zu bestimmen. Dies ist die niedrigste bisher gemessene Wassertemperatur.

Von Wasser zu Wolken

Die Experimente mit mikroskopisch kleinen Wassertropfen zeigen deutlich, wie vielversprechend dieser Ansatz ist, um das anomale Verhalten von Wasser im stark unterkühlten Regime zu verstehen. Die Auswirkungen dieser Untersu-

chungen gehen jedoch weit über die Debatte, ob Wasser einen zweiten kritischen Punkt hat oder nicht, hinaus. So sind beispielsweise unterkühlte mikrometergroße Wassertropfen bei ähnlichen Temperaturen wie in den besprochenen Messungen in den oberen Wolken der Erdatmosphäre und insbesondere in den aerosolarmen arktischen Schichtwolken natürlich vorhanden. Das Verständnis, wie sich solche Tröpfchen in Eis verwandeln, ist wichtig für die unterschiedlichen Strahlungseigenschaften von Flüssigkeitströpfchen und Eisparkeln. So können kleine Unterschiede in der Wasser- und Eismenge einen dramatischen Einfluss auf die Strahlungswirkung der Wolken haben. Die Fähigkeit, solche Tröpfchen zu untersuchen, kann daher auch das Verständnis der Eisbildung in der Atmosphäre verbessern und somit ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu zuverlässigeren Klimamodellen sein.

Literatur

[1] R. J. Speedy und C. A. Angell, J. Chem. Phys. 65, 3 (1976)
 [2] P. H. Poole et al., Nature 360, 324 (1992)
 [3] O. Mishima und H. E. Stanley, Nature 396, 329 (1998)
 [4] M. S. Shell et al., Phys. Rev. E 66, 011202 (2002)
 [5] L. G. M. Pettersson et al., Chem. Rev. 116, 7459 (2016)
 [6] J. C. Palmer et al., Nature 510, 385 (2014)
 [7] E. B. Moore und V. Molinero, Nature 479, 506 (2011)
 [8] S. Sastry et al., Phys. Rev. E 53, 6144 (1996)
 [9] C. A. Angell, Science 319, 582 (2008)
 [10] M. A. Anisimov et al., Phys. Rev. X 8, 011004 (2018)
 [11] F. Perakis et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 114, 8193 (2017)
 [12] S. Woutersen et al., Science 359, 1127 (2018)
 [13] T. Koop und B. J. Murray, J. Chem. Phys. 145, 211915 (2016)
 [14] R. E. Grisenti et al., Adv. Phys. X 3, 1418183 (2018)
 [15] K. H. Kim et al., Science 358, 1589 (2017)
 [16] F. Caupin et al., Science 360, 1634 (2018)
 [17] K. H. Kim et al., Science 360, 1729 (2018)
 [18] J. A. Sellberg et al., Nature 510, 381 (2014)
 [19] C. Goy et al., Phys. Rev. Lett. 120, 015501 (2018)

Die Autoren



Claudia Goy studierte Physik und Rechtswissenschaften an der Universität Marburg und fertigte ihre Diplomarbeit in der experimentellen Halbleiterphysik an. Seit 2014 promoviert sie an der Goethe-Universität Frankfurt auf dem Gebiet der Laser- und Röntgenspektroskopie an stark unterkühltem Wasser. Dabei entwickelt sie Düsen für Flüssigkeitsstrahlen, deren Tropfen Durchmesser von unter 10 µm besitzen.



Robert E. Grisenti hat an der U Mailand sein Diplom in theoretischer Physik erhalten. Danach promovierte er am MPI Göttingen in Experimentalphysik. Dort begann er, mit Flüssigkeitsstrahlen zu arbeiten und setzte diese Arbeit in Frankfurt mit dem Ziel fort, mikroskopische Flüssigkeitsstrahlen als Targets für Speicherring-Experimente zu entwickeln. Die Förderung einer Helmholtz-Hochschulnachwuchsgruppe ermöglichte den Aufbau einer Forschungsgruppe, die das Potenzial von Flüssigkeitsstrahlen erforscht und an verschiedenen Großgeräten wie DESY einsetzt.

Dipl.-Phys. Claudia Goy, Institut für Kernphysik, Goethe Universität Frankfurt am Main, 60438 Frankfurt am Main

Priv.-Doz. Dr. Robert E. Grisenti, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, 64291 Darmstadt und Institut für Kernphysik, Goethe Universität Frankfurt am Main, 60438 Frankfurt am Main

POLARIZATION ANALYZER

for polarization maintaining fiber cables and free-beam applications.
 Series SK010PA with multiple wavelength ranges 375 – 1660nm



- special routines for PM-fiber evaluation and polarization alignment
- determination of the state of polarization (SOP) with all four Stokes parameters



Visit us in North Hall,
 Booth 5080, 5 - 7 February 2019, SAN FRANCISCO, CALIFORNIA

Schäfter+Kirchhoff develop and manufacture laser sources, line scan camera systems and fiber optic products for worldwide distribution and use.



FIBER OPTIC COMPONENTS

FIBER PORT CLUSTERS FOR MOT



FIBER-COUPLED LOW COHERENCE LASER SOURCES 51NANO

Schäfter + Kirchhoff 
 info@SukHamburg.de www.SuKHamburg.com