

Wasser ohne Brücken

Im überkritischen Zustand bildet Wasser keine Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Metin Tolan

Wasser ist die wichtigste Substanz auf der Erde. Seine vielfältigen und auch ungewöhnlichen Eigenschaften sind dabei weit besser untersucht als verstanden [1]. So zeigten Untersuchungen in den 1990er-Jahren, dass Eis bereits weit unterhalb von 0 °C an der Oberfläche zu schmelzen beginnt [2]. Dieses Oberflächenschmelzen kann erklären, warum Schlittschuhläufer auf einem dünnen Wasserfilm gleiten, obwohl der Druck der Kufen nicht ausreicht, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen.

Als Lehrbuchwissen hat sich etabliert, dass sich die wesentlichen Eigenschaften von Wasser zumindest qualitativ durch Wasserstoffbrückenbindungen erklären lassen. Diese Erkenntnis geht auf eine Arbeit von John Desmond Bernal und Ralph H. Fowler aus dem Jahr 1933 zurück und liefert den Schlüssel, um die Struktur von Eis und die Dichteanomalie bei 4 °C zu verstehen [3]. Demnach führen die gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen zu einer tetraederförmigen Koordination der Wassermoleküle und damit zu einem „Wasser-Netzwerk“, das bei sinkender Temperatur zunächst die Dichteanomalie verursacht und bei weiterer Absenkung in die te-

traedrisch koordinierte Eisstruktur mündet [4]. Bisher dachte man, dass diese tetraedrische Koordination in allen Phasen des Wassers eine große Rolle spielt.

Nun zeigen aber Philipp Schienbein und Dominik Marx von der Ruhr-Universität Bochum, dass dieses generelle Bild für Wasser im überkritischen Zustand, also für Temperaturen oberhalb von 374,12 °C und Drücken jenseits von 22,1 MPa, nicht zutrifft [5]. Unter diesen Bedingungen, bei denen Wasser die Dichte von flüssigem Wasser hat, aber nur die Viskosität von Wasserdampf, verhält es sich wie eine normale Van-der-Waals-Flüssigkeit ohne gerichtete Wasserstoffbrücken. Dieses Resultat steht zunächst im Widerspruch zu experimentellen Studien, die zwar ein Aufbrechen des Wasser-Netzwerks im überkritischen Zustand belegen, aber die gerichtete Brückenbindung immer noch als das wesentliche Strukturelement sehen. Allerdings erfolgten diese Experimente mit Methoden wie der Neutronen- oder Röntgenstreuung, die es im Wesentlichen zulassen, gemittelte radiale Dichtefunktionen zu bestimmen. Somit erlauben sie nur einen eher indirekten Zugang zur Wasserstruktur [6].

Schienbein und Marx gehen einen anderen Weg: Sie haben umfangreiche Ab-initio-Molekulardynamik-Simulationen über einen Bereich von der Raumtemperatur bis in den überkritischen Bereich durchgeführt und zu den erhaltenen Strukturen die jeweiligen Terahertzspektren (THz) berechnet. Mithilfe der THz-Spektroskopie lässt sich die intermolekulare Dynamik der Wassermoleküle unmittelbar bei den entsprechenden niedrigen Frequenzen untersuchen. Dabei haben die beiden Wissenschaftler herausgefunden, dass die Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischem Wasser im Durchschnitt deutlich kürzer ist als eine einzelne Schwingungsperiode einer intermolekularen Schwingung zwischen zwei benachbarten Wassermolekülen (**Abb. 1**). Damit gibt es in überkritischem Wasser kein Wasser-Netzwerk mehr.

Dies führt unmittelbar zu der Frage, ob bei überkritischem Wasser überhaupt von Bindungen einzelner Wassermoleküle untereinander die Rede sein kann. Die Ergebnisse der Ab-initio-Simulationen stimmen gut mit den bisherigen experimentellen Daten in der überkritischen Phase von Wasser überein. Diese Daten

stammen aus indirekteren Methoden, beispielsweise aus der Bestimmung von Relaxationszeiten bei der Reorientierung mit Kernspinresonanz-Spektroskopie oder aus der Messung orientierungs- und zeitgemittelter radialer Verteilungsfunktionen mit Röntgen- oder Neutronendiffraktion. Die zeitabhängigen und orientierungsaufgelösten Analysen der Struktur- und insbesondere der niederfrequenten Schwingungsspektren stützen aber definitiv nicht die Vorstellung, dass überkritisches Wasser durch Wasserstoffbrücken dominiert wird. Stattdessen gehen die niederfrequenten intermolekularen Schwingungen, die in überkritischem Wasser bei THz-Frequenzen auftreten, eindeutig auf isotrope Wasser-Wasser-Kontakte zurück. Zu diesen gehören neben vielen anderen Orientierungen auch ultrakurzlebige lineare Donor-Akzeptor-Anordnungen.

Dieses Szenario unterscheidet sich völlig von dem in flüssigem Wasser, bei dem die THz-Resonanz sehr eindeutig auf langlebige lineare Donor-Akzeptor-Anordnungen und damit auf das tetraedrische wasserstoffgebundene Netzwerk zurückgeht. Langlebig bedeutet hier, dass viele Wasser-Wasser-Schwingungen in linearen Donor-Akzeptor-Anordnungen möglich sind, die als Fingerabdruck von Wasserstoffbrücken gelten. Bei kurzlebigen Anordnungen ist dagegen nicht einmal eine einzige solche intermolekulare Schwingung möglich. Daher entspricht die zugrundeliegende gehinderte Translations-

bewegung von Wassermolekülen unter überkritischen Bedingungen nicht den intermolekularen Wasserstoffbindungs-Streckschwingungen in hochgerichteten tetraedrischen Anordnungen. Aus diesem Grund ist die gehinderte Translationsbewegung – und damit die niederfrequente Schwingungs-Spektralantwort – in überkritischem Wasser die gleiche wie bei überkritischen Van-der-Waals-Flüssigkeiten. Letztere besitzen keine gerichtete H-Bindung und lassen sich daher perfekt mit rein isotropen Lennard-Jones-Wechselwirkungen beschreiben, wie explizit für den überkritischen Zustand gezeigt wird.

Im überkritischen Wasser gibt es also keine Wasserstoffbrücken. Dies ist wahrscheinlich der Hauptgrund dafür, dass überkritisches Wasser ein Lösungsmittel mit deutlich anderen Eigenschaften ist als flüssiges Wasser.

[1] P. Ball, *H₂O: A Biography of Water*, Weidenfeld & Nicolson, London, Großbritannien (2000)
 [2] A. Lied, H. Dosch und J. H. Bilgram, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3554 (1994)
 [3] J. D. Bernal und R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933)
 [4] U. Kaatz, *Physik Journal*, Oktober 2017, S. 41
 [5] P. Schienbein und D. Marx, *Angew. Chem. Int. Ed.* **10.1002/anie.202009640**
 [6] C. J. Sahle et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 6301 (2013)

Der Autor

Prof. Dr. Metin Tolan, Experimentelle Physik 1
 Technische Universität Dortmund, Otto-Hahn-Straße 4, 44227 Dortmund

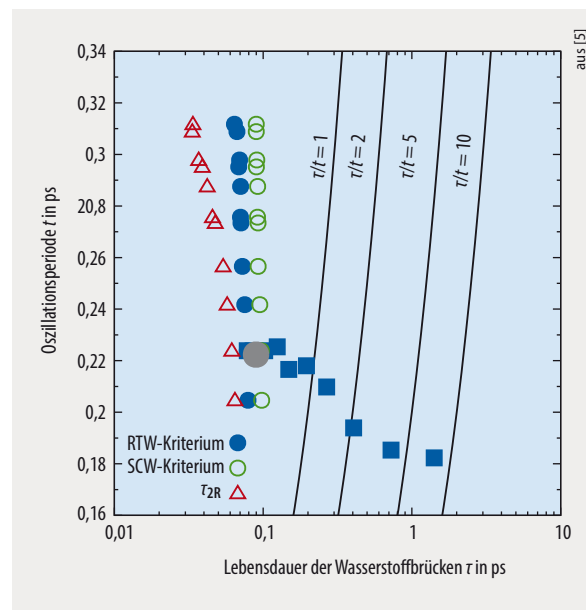


Abb. 1 Die Oszillationsperiode t der intermolekularen Streckschwingung ist hier aufgetragen gegen die Lebensdauer τ der Wasserstoffbrücken. Die Linien markieren verschiedene Regionen, wobei die Wasserstoffbrückenlebensdauer links immer kleiner ist als ein bestimmtes Vielfaches der Oszillationsperiode. Bei den Simulationen kamen zwei spezielle Kriterien (RTW und SCW) für alle überkritischen (Kreise) und unterkritischen (Quadrate) Zustandspunkte zur Anwendung. Der unterkritische Zustandspunkt der höchsten Temperatur (700 K) ist mit einem großen grauen Kreis markiert. Weiterhin sind Reorientierungsrelaxationszeiten t_{2R} , die mittels NMR bestimmt wurden, entlang der überkritischen Isotherme durch rote Dreiecke dargestellt.

Kurzgefasst

Verschmelzende Giganten

Als zwei Schwarze Löcher mit 66- bzw. 85-facher Sonnenmasse verschmolzen, sendeten sie das Gravitationswellensignal GW190521 aus. Das resultierende Schwarze Loch ist mit 142 Sonnenmassen das schwerste bisher von LIGO und Virgo nachgewiesene.

R. Abbott et al. (LIGO Scientific Coll., Virgo Coll.), *Phys. Rev. Lett.* **125**, 101102 (2020) und *ApJL* **900**, L13 (2020)

Eigenschaften von Astat

An der Ionenquelle ISOLDE des CERN ist es gelungen, die Elektronenaffinität von

Astat zu messen. Für das seltenste natürlich vorkommende Element beträgt der Wert 2,41578(7) eV. Damit setzt Astat weniger Energie als alle anderen Halogene frei, wenn es ionisiert wird. Das radioaktive Element könnte in der Tumorbehandlung zum Einsatz kommen, sobald die chemischen Eigenschaften besser bekannt sind.

D. Leimbach et al., *Nat. Commun.* **11**, 3824 (2020)

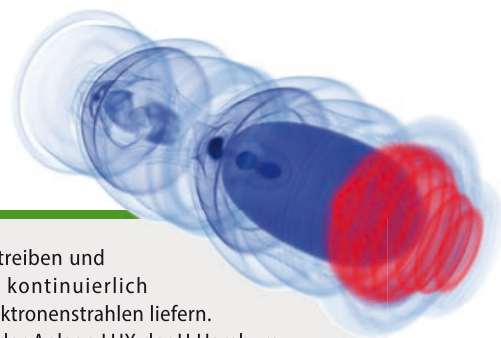
Kontinuierlich beschleunigt

Erstmals konnte ein Forscherteam einen Plasmabeschleuniger länger als einen Tag

betreiben und so kontinuierlich Elektronenstrahlen liefern.

In der Anlage LUX der U Hamburg und des DESY erzeugte ein starker Laserpuls (rot) eine Plasmawelle (blau) in Wasserstoffgas. Die Elektronen im Plasma folgen der Welle wie Wakeboarder der Heckwelle eines Bootes. In 30 Stunden ließen sich mehr als 100 Elektronenpakete auf etwa 370 MeV beschleunigen – ein bedeutender Fortschritt auf dem Weg vom Labor zur Anwendung.

A. R. Maier et al., *Phys. Rev. X* **10**, 031039 (2020)



U Hamburg / Laurids Jeppe