

Die rätselhafte Struktur von Wasser

Machine Learning liefert einen weiteren Hinweis auf einen möglichen Übergang in Wasser zwischen zwei unterschiedlichen Flüssigkeitsphasen.

Claudia Goy

Trotz seiner einfachen Zusammensetzung aus einem Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatomen weist Wasser zahlreiche Anomalien auf. Die bekannteste ist wohl das Dichtemaximum bei Umgebungsdruck und 4 °C. Viele einzelne Phänomene dieser Anomalien sind gründlich untersucht und beschrieben. Die Herausforderung ist jedoch bis heute, eine über das ganze Phasendiagramm konsistente Beschreibung von Wasser zu finden.

Viele Besonderheiten flüssigen Wassers hängen mit dem stark ausgeprägten, zeitlich fluktuierenden Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zusammen. Das gilt speziell im unterkühlten Bereich, also für flüssiges Wasser bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes. Hier sind einige Anomalien sehr ausgeprägt: So steigen thermodynamische Antwortfunktionen wie die Wärmekapazität und isotherme Kompressibilität stark an. Beide Funktionen scheinen bei Umgebungsdruck und etwa 229 K zu divergieren, und einige Experimente deuten darauf hin, dass sie dort ein Maximum aufweisen [1, 2]. Wasser kommt unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G je nach Druck in zwei strukturell unterschiedlichen amorphen Formen vor (Abb. 1): als hochdichtes amorphes Eis (HDA) und als niedrigdichtes Eis (LDA). Gläser lassen sich als erstarrte Flüssigkeit betrachten, also könnte die flüssige Phase von Wasser ebenfalls zwei Strukturen besitzen.

Schon vor über 30 Jahren wurde vorgeschlagen, dass ein Phasenübergang zwischen einer Flüssigkeit höherer Dichte (HDL) und einer mit niedriger Dichte (LDL) diese Anomalien im unterkühlten Bereich hervorrufen könnte [3]. Der Phasenübergang müsste von einem zweiten kritischen Punkt im unterkühlten Bereich ausgehen (Abb. 1). Ein solcher würde sich bis zum Umgebungsdruck über

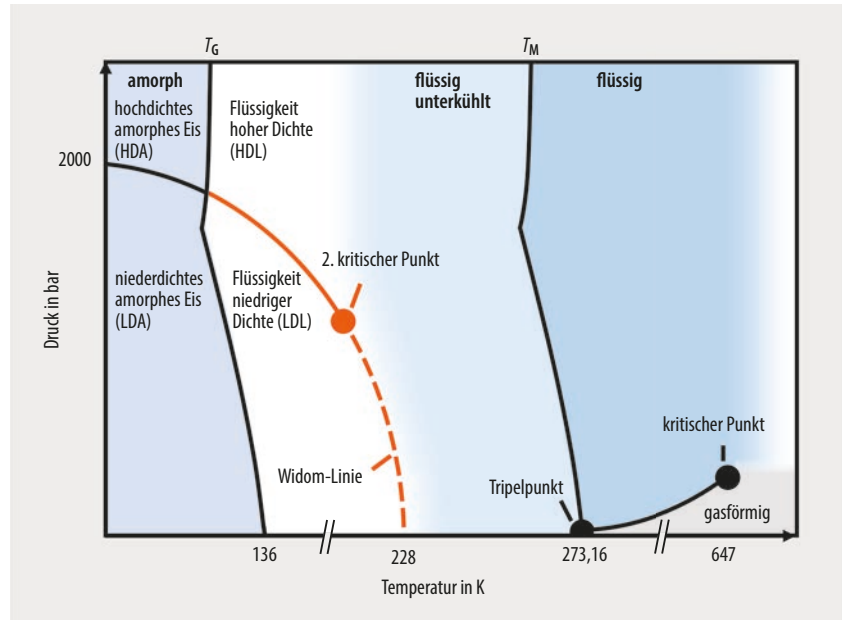


Abb. 1 Die Skizze des Phasendiagramms von Wasser zeigt seine metastabile unterkühlte Phase sowie einen zweiten kritischen Punkt, der Ausgangspunkt sein müsste zwischen der Flüssigkeit höherer Dichte (HDL) und derjenigen niedriger Dichte (LDL).

die sogenannte Widom-Linie auswirken. Bei dieser findet zwar kein Phasenübergang statt, aber die thermodynamischen Antwortfunktionen der überkritischen Flüssigkeit weisen Maxima auf. Forschende arbeiten mit Hochdruck daran, diese Hypothese durch Nachweis der Widom-Linie und genaue Lokalisierung des möglichen zweiten kritischen Punktes von Wasser zu überprüfen. Hierzu nutzen sie Molekulardynamik-Simulationen (MD) sowie Experimente.

Wasser kann in jeweils bis zu zwei Wasserstoffbrückenbindungen als Protonendonator und -akzeptor agieren und bildet dadurch zeitlich fluktuierende langreichweitige dreidimensionale Netzwerke aus. Kein aktuelles Modell von Wasser bildet alle Eigenschaften quantitativ über das gesamte Phasendiagramm ab [4]. Meist beschränkt sich die gute Übereinstimmung auf die Bereiche, in denen die MD-Modelle auf experimentelle Daten angepasst sind, während Extra-

polationen darüber hinaus begrenzte Aussagekraft haben. So reproduziert ein häufig verwendetes empirisches Modell [5], das ein rigides Wassermolekül annimmt, das Dichtemaximum bei 4 °C. Der Schmelzpunkt liegt jedoch mit 250 K über 20 K zu niedrig. Komplexere Modelle [6] berücksichtigen die Polarisierbarkeit und Mehrkörperinteraktionen und bringen einige Anomalien wie das Maximum in der Kompressibilität in quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Darüber hinaus scheinen einige dieser Modelle mit der Existenz eines zweiten kritischen Punktes kompatibel zu sein.

Reine Ab-initio-Simulationen sind durch die aktuell verfügbare Rechenleistung auf wenige Moleküle und kurze Zeitskalen unter einer Millisekunde begrenzt und damit nicht in der Lage, makroskopisches flüssiges Wasser zu modellieren. Eine neue Möglichkeit, eine Vorhersage über einen großen Bereich des Phasendiagramms auf

Basis von Ab-initio-Simulationen zu treffen, ist der Einsatz von Machine Learning. Ein Modell von Forschenden der Princeton Universität, das auf lokalen Ab-initio-MD-Simulationen in Kombination mit Machine-Learning-Algorithmen basiert, weist im unterkühlten Bereich einen Phasenübergang zweiter Ordnung und einen zweiten kritischen Punkt auf [7]. Es wurde alleine auf Ab-initio-Rechnungen der verschiedenen festen und flüssigen Wasserformen über einen großen Druck- und Temperaturbereich trainiert, deutet also nicht direkt auf einen Flüssig-Flüssig-Phasenübergang hin. Die Simulationen zeigten, dass Wasser bei 3200 bar auf einer Zeitskala von 100 ns reversibel zwischen Konfigurationen hoher und niedriger Dichte fluktuiert, bei geringerem Druck aber eine Konfiguration niedriger Dichte und bei höherem Druck eine Konfiguration hoher Dichte annimmt.

Das Forschungsteam konnte in der Simulation einen kritischen Punkt bei (242 ± 5) K und (2950 ± 150) bar lokalisieren. Bemerkenswerterweise zeigt die Existenz eines solchen kritischen Punktes in der Simulation, dass sich dieser auf die Struktur von Wasser bei Temperaturen und Drücken weit entfernt auswirkt, unter welchen sie trainiert wurde, insbesondere auch auf die Eigenschaften bei Normaldruck und -temperatur. Der gefundene kritische Punkt liegt jedoch über aktuellen Abschätzungen aus experimentellen Daten, die ihn bei etwa 184 bis 204 K und 600 bis 2100 bar erwarten. Die Abweichung könnte auf eine bekannte Übergewichtung der Wasserstoffbrückenbindung in den Ab-initio-Rechnungen zurückgehen. Dies zeigt sich auch deutlich an der Schmelzkurve, die mehr als 37 K über den experimentellen Werten liegt. Zudem sind zwei Eisphasen dieser MD-Simulation metastabil, obwohl sie in Experimenten stabil sind.

Dennoch zeigt die aktuelle Arbeit das große Potenzial der Kombination von Ab-initio-MD-Simulationen und Machine-Learning-Algorithmen, um komplexe Systeme zu berechnen, die mangels verfügbarer Rechenleistung bisher nicht simulierbar waren. Künftig sollten Simulationen neue Hinweise liefern, an welcher Stelle

ein möglicher zweiter kritischer Punkt von Wasser zu suchen ist und welche Vorgänge auf molekularer Ebene dort stattfinden.

Experimente bleiben aber unverzichtbar – zur Kontrolle und Basis als Trainingsdatensatz für Berechnungen und um die unerforschten Bereiche genauer zu untersuchen. Die ultraschnelle Eisbildung macht experimentelle Untersuchungen besonders im unterkühlten Temperaturbereich jedoch herausfordernd. Mit reinem Wasser werden dazu derzeit zwei experimentelle Ansätze intensiv verfolgt.

Unterkühlte Untersuchungen

Wenige Mikrometer große Wassertropfen werden ausgehend von Umgebungsdruck und Temperatur in ein Vakuum injiziert und durch Verdampfung schnell unter den Schmelzpunkt bis etwa 227 K unterkühlt. Sie lassen sich mit unterschiedlichen Spektroskopie- und Streumethoden untersuchen, bevor sie innerhalb von Millisekunden zu Eis gefrieren [1, 8, 9]. Bei der Röntgenstreuung trat ein Maximum in der Kompressibilität bei 229 K auf, was auf die Existenz einer Widom-Linie in diesem Bereich hindeutet. Die Nukleation von hexagonalem Eis verhindert jedoch die Untersuchung von flüssigem Wasser bei noch niedrigeren Temperaturen.

Einen zweiten Zugang ermöglicht das ultraschnelle Erhitzen von amorphem Eis. Ein starker Infrarot-Laserpuls bringt amorphes Eis zum Schmelzen, das direkt oder nach Dekompression in eine Flüssigkeit niedriger Dichte übergeht [10, 11]. Die aktuellen Experimente scheinen darauf hinzuweisen, dass sich die amorphen Phasen oberhalb der Glasübergangstemperatur jeweils in zwei unterschiedlichen Flüssigkeitsstrukturen HDL und LDL fortsetzen könnten. Die Interpretation der Experimente ist jedoch schwierig. Typischerweise ist die untersuchte Probe nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, und die genaue Bestimmung von Temperatur und Druck ist entscheidend, um die Ergebnisse in das Phasendiagramm einzuordnen.

Neue experimentelle Methoden können unerwartete Erkenntnisse liefern. Aktuell berichtet ein Forschungsteam vom University College London von einer neuen Form amorphes Eises mittlerer Dichte [12]. Sie entstand durch Mahlen von hexagonalem Eis unter kryogenen Bedingungen. Sollte sich diese Form tatsächlich bestätigen, verschiebt das unseren Blick auf die Theorie der zwei flüssigen Phasen von Wasser, die sich aus den bisher bekannten zwei amorphen Eisformen entwickelt hat. Die Physik von Wasser und Eis bei tiefen Temperaturen ist somit noch komplexer als angenommen und das Rätsel der Struktur von Wasser noch offen.

Der Schlüssel zu weiteren Erkenntnissen liegt in Multi-Methoden-Untersuchungen – in Theorie, Simulation und Experiment. Diesen Ansatz verfolgt auch das interdisziplinäre Centre for Molecular Water Science, das derzeit bei DESY aufgebaut und koordiniert wird. Forschende von mehr als 60 Instituten wirken in diesem Netzwerk mit, um molekulares Wasser in seinen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften und Interaktionen umfassend zu verstehen [13].

- [1] K. H. Kim et al., *Science* **358**, 1589 (2017)
- [2] H. Pathak et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, 6 (2021)
- [3] P. H. Poole et al., *Nature* **360**, 324 (1992)
- [4] S. Blazquez und C. Vega, *J. Chem. Phys.*, **156**, 216101 (2022)
- [5] J. L. F. Abascal und C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005)
- [6] T. E. Gartner et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 3652 (2022)
- [7] T. E. Gartner et al., *Phys. Rev. Lett.* **129**, 255702 (2022)
- [8] J. A. Sellberg et al., *Nature* **510**, 381 (2014)
- [9] C. Goy et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 015501 (2018)
- [10] K. H. Kim et al., *Science* **370**, 978 (2020)
- [11] K. Amann-Winkel et al., *Nat. Commun.* **14**, 442 (2023)
- [12] A. Rosu-Finsen et al., *Science* **379**, 474 (2023)
- [13] G. Grübel et al. (Hrsg.), Centre for Molecular Water Science (CMWS), White Paper, Hamburg (2021)

Die Autorin

Dr. Claudia Goy, Deutsches Elektronen-Synchrotron (Photon Science), Notkestr. 85, 22607 Hamburg