

**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**



**DRESDNER
LANGE NACHT**
DER WISSENSCHAFTEN
Weck den Forscher in Dir.

01.07.2011
18-1 Uhr | freitags



Physik des Eises

Lange Nacht der Wissenschaften
TU-Dresden - 1. Juli 2011

Xavier Prudent
Institut für Kern –und Teilchen Physik – TU-Dresden

Was wissen wir über Eis ?

- Besteht aus Wasser, schwimmt
- Kalt (≤ 0 Grad)
- Durchsichtig (ein bisschen blau)
- Kann schöne Kristalle machen



Was ist seine **Struktur?** Wie entsteht es? Woher kommt seine **Komplexität?** ...?

Hat **einzigartige Eigenschaften** → erweckt seit vielen Jahrhunderten die Neugier von Wissenschaftlern (Bacon, Hooke, Faraday, Kelvin)

Besonderes Interesse an Eis und seiner Vielfalt in **vielen Bereichen**:
Geophysik, Klimawissenschaften, Hydrologie, Cryobiologie, Planetologie, Ingenieurwesen,...

Heute:

kurze Einführung in die interessantesten Eigenschaften von Eis

Das Wasser Molekül

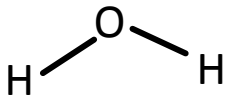
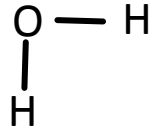
Baustein des Eises

Eis verstehen → Wasser verstehen

Reines Wasser: 99,73 % H₂O

(Isotope Inhalt H₂¹⁸O, D₂O, ...)

3 Atomen → **wie sind sie geordnet?**



Wasser-Hydrolyse (Nicholson, Carlisle 1800)

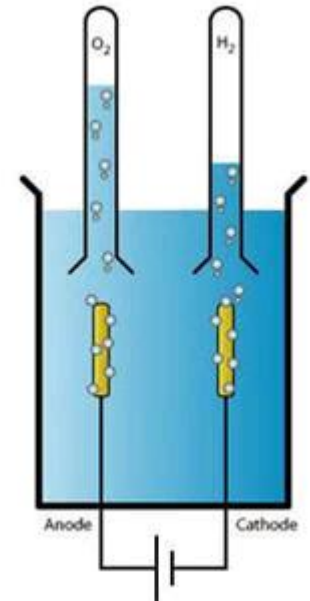
Wasser besteht aus:

- Sauerstoff O
- Wasserstoff H

Mengenverhältnis:

1x Wasser = 2x H + 1x O

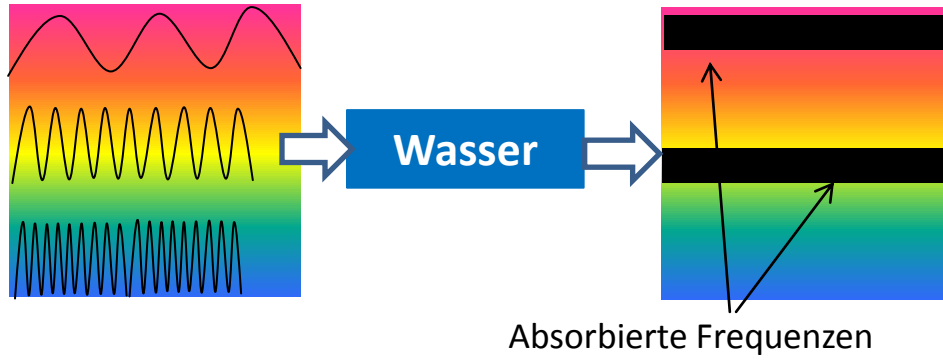
→ **H₂O**



→ Weitere Struktur des Wassermoleküls wird sichtbar durch **Spektrometrie**

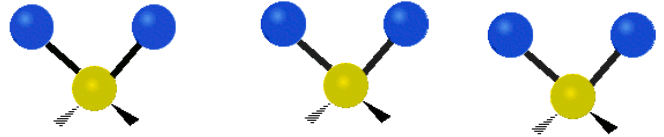
Elektromagnetische Welle (Licht) trifft auf Wasser

- Oszillierendes elektrisches Feld
- Molekül oszilliert: **Vibration, Drehung**
- Jede angeregte Bewegung: eigene Frequenz
- **Absorptionsspektrum**

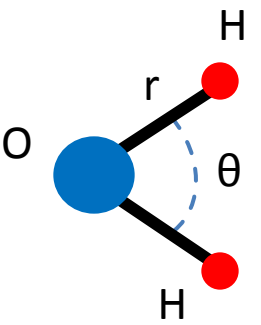


Arnold Eucken (1920):

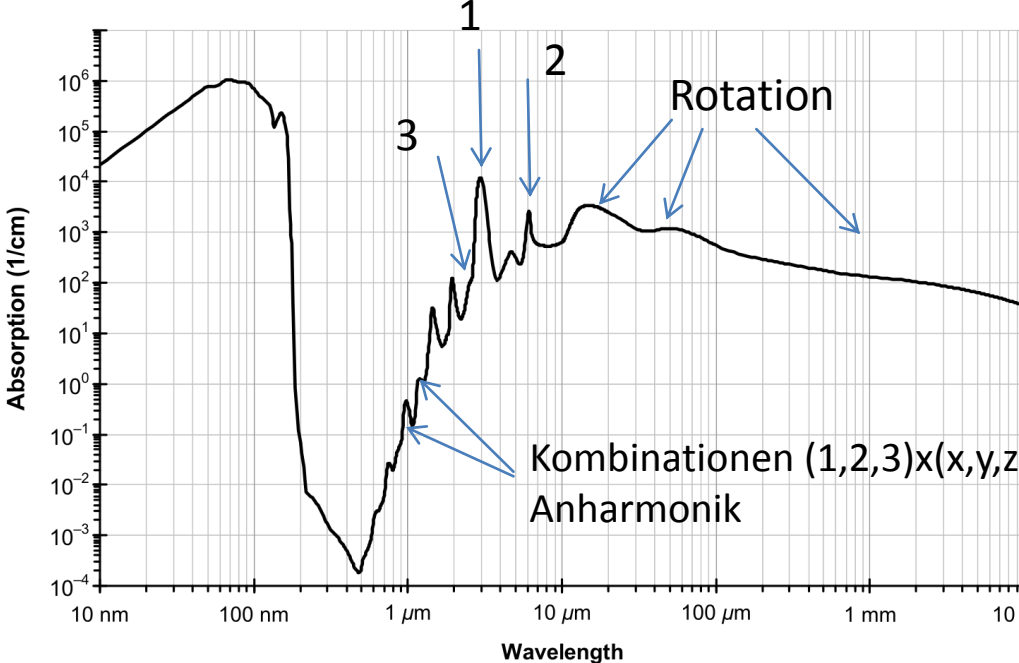
- Nur möglich mit dreieckigem Molekül
- 3 Rotation (x, y, z)
- 3 Vibration (1, 2, 3)



→ Information über Atomabstand & Winkel



$r = 9.6 \times 10^{-11} \text{ m}$
 $\theta = 104.5 \text{ Grad}$



Niedrige Absorption beim Blau

Gegenkraft höher mit O-H Ausschlag als HOH Winkel Erweiterung

→ Konsequenz für Eis Struktur bei hohem Druck (...)

Verbindung zwischen Atomen

Valenz -Theorie, Lewis (1916): Atomen verbunden durch **Elektronenteilung**

Ein einzelnes Atom: Elektron sind in *Schalen* geordnet

Wasserstoff H

Hat **1 e-**

- Schale #1

$1s^1$ (max. Anzahl: 2)

Sauerstoff O

Hat **8 e-**

- Schale #1

$1s^2$ (voll)

- Schale #2

$2s^2$ (voll)

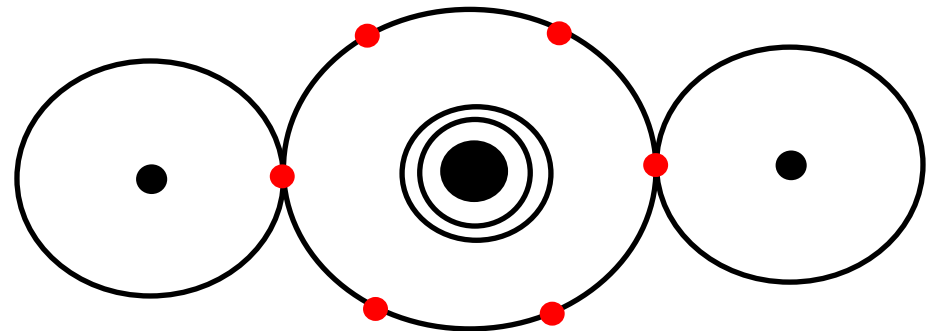
$2p^4$ (max. Anzahl: 6)

Äußere Schale
verbinden sich



Volle Schale → Atom stabiler
Elektronenaufteilung in den äußeren
Schalen

Aber...

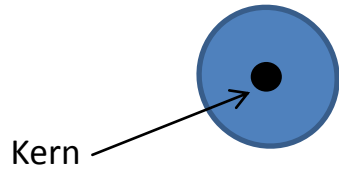


Falsches Modell (Bohr Atom 1913)

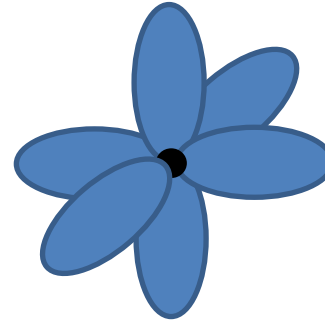
Elektron sind keine fliegende Kügelchen !

Quantenmechanik: Elektron Bewegung im **Orbital** (Bereich mit höchster Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

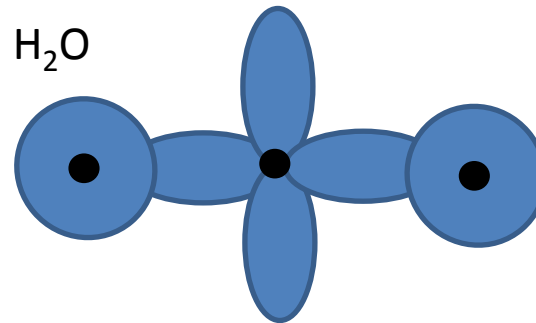
Orbital s (Sphärisch)



Orbital p (Polarisiert)

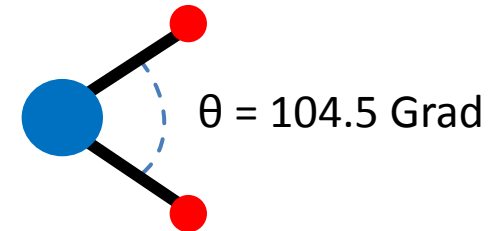


Atom verbinden durch Orbital-Überlappung



Heath, Linnett (1948)

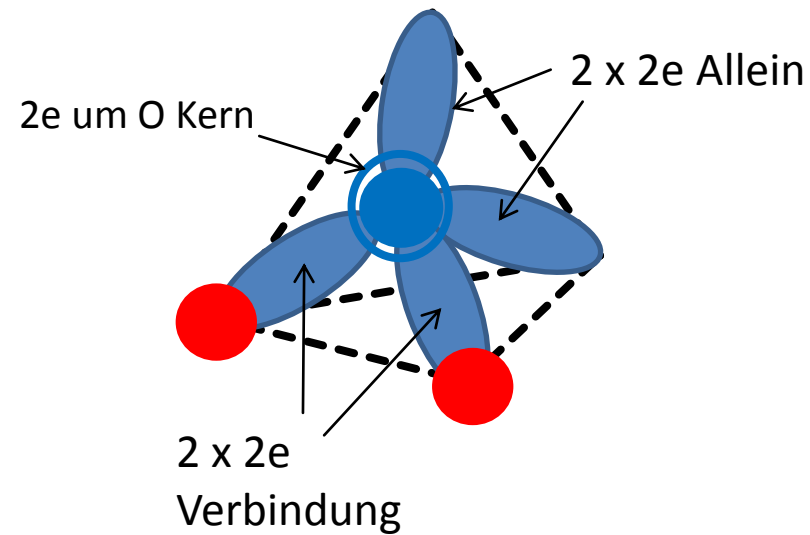
- Molekül H₂O linear oder senkrecht
- widerspricht Experiment



Molekulare Theorie der Valenz (Lennard Jones 1949)

- nicht nur äußere Schalen sind verbunden, auch innere Schale
- Elektronen bewegen sich durch die ganze molekulare Struktur (3 Kerne + 10 e⁻)
- **Andere Orbitale für gebundene Atome: Hybrid-Orbital**

Anwendung der Theorie: Völlig neue Orbital-Konfiguration für das Wasser-Molekül:



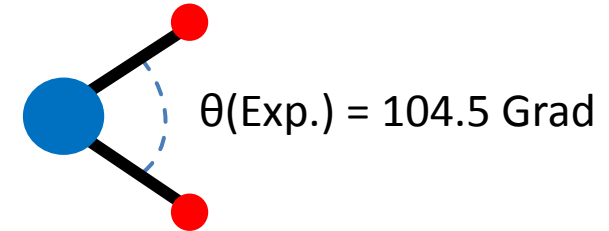
→ **Tetraedrische Konfiguration** ($\theta=109.5$ Grad)

Berücksichtigt:

Orbital-Abstoßung, Orbital-Kern-Anziehung

→ Vorhersage: $\theta(\text{Theo.}) = 105$ Grad

→ In Übereinstimmung mit dem Experiment



2 Verbindungsorbitale → Molekül-Kohäsion

2 weitere Orbitale → ... ?

Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung

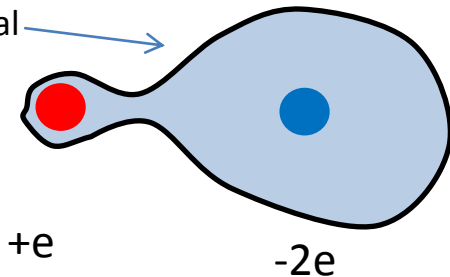
Atome ziehen Elektronen mit unterschiedlicher Stärke an

→ **Verschiedene Elektronegativität** (Pauling)

H 2,2																	He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr

H, O: unterschiedliche Elektronegativität
O zieht Elektronen stärker an als H

Elektron Orbital



H und O bekommen elektrische Ladung

→ Molekül wird *polarisiert*

→ Reagiert auf elektrische Felder

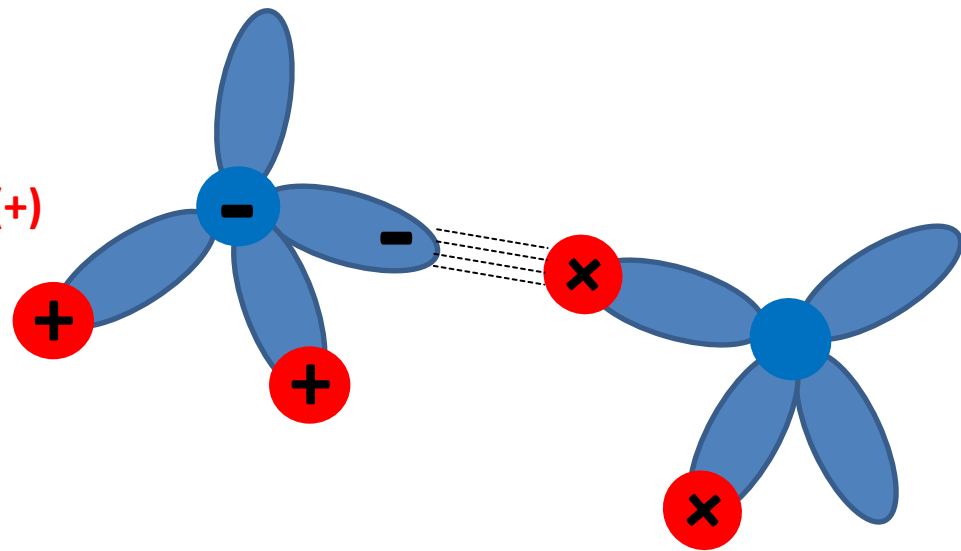
Einzel-Orbitale:

→ **Elektron (-) : Anziehung von Wasserstoff (+)**

→ p-Hybrid-Orbital: **Richtungskraft**

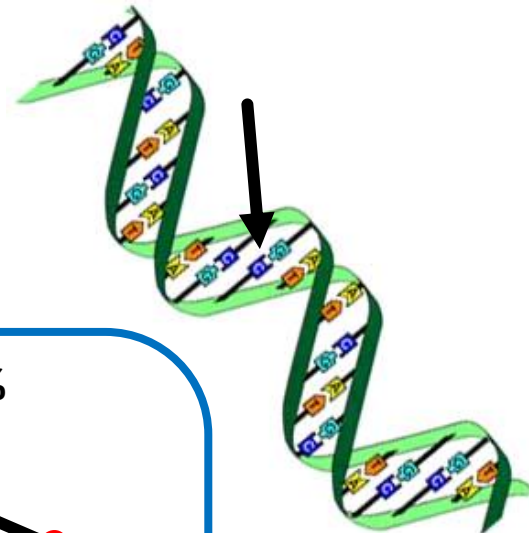
→ Keine kovalente Verbindung: **flexibel**
 (bis Abweichung von 30 Grad)

→ Das ist die Wasserstoffbrückenbindung



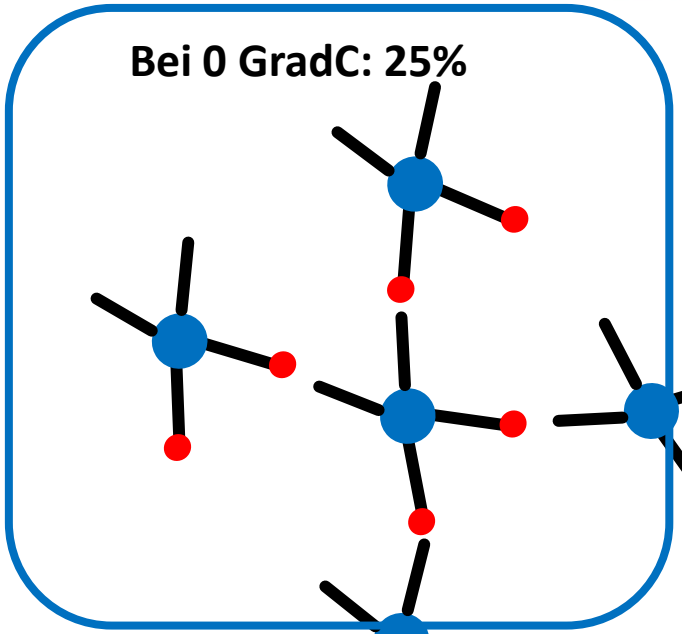
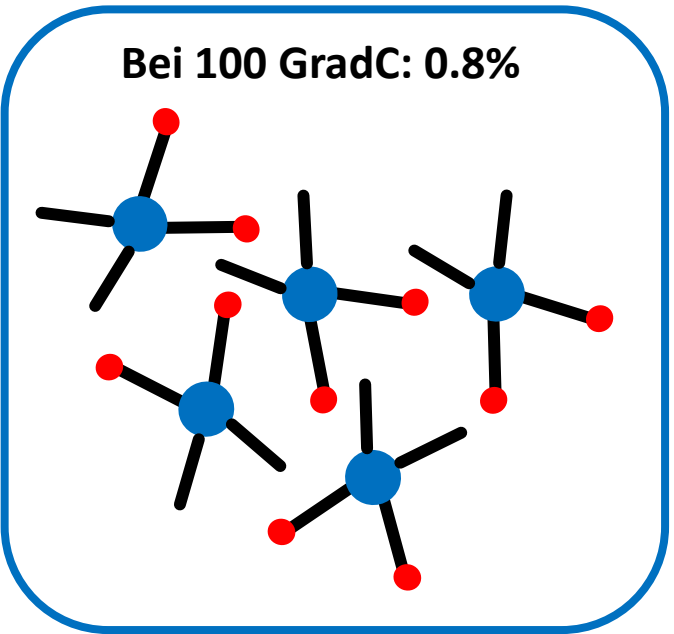
Wasserstoffbrückenbindung (WaBi): grundlegend in biologischen Molekülen

→ Schaffen Struktur, **Bindung & Flexibilität** (z.b. DNA)



Flüssiges Wasser: WaBi wirkt der **thermischen Bewegung** entgegen

Prozentsatz der Wasser Molekülen mit WaBi:



Mit Abkühlung:

[1] größerer Abstand → größeres Volumen → **kleinere Dichte**
(schwimmender Eisberg, gefrorene Wasserleitung im Winter)

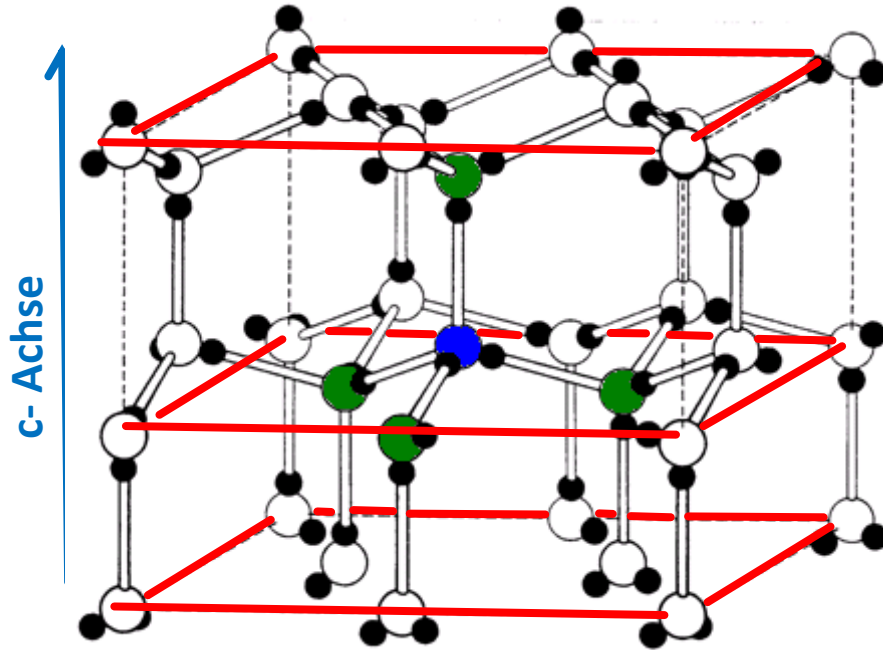
[2] Regelmäßige Struktur → **Kristall**



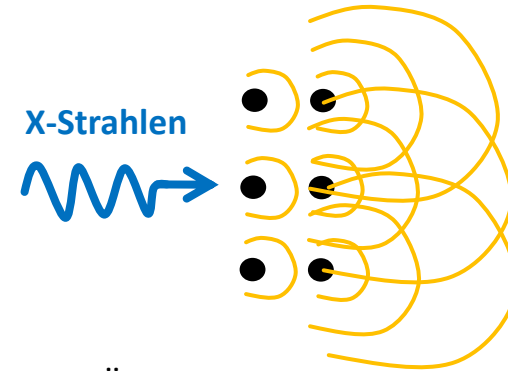
➔ EIS !

Das Eis

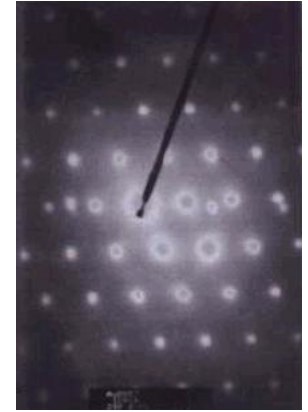
WaBi → Jedes Molekül hat 4 Nachbarmoleküle



Untersuchung der Eisstruktur mit Röntgenstrahlbeugung



Überlagerung von Abstrahlung von individuellen Atomen
→ Interferenz



→ Symmetrien des Kristalles und Atom-Abstände

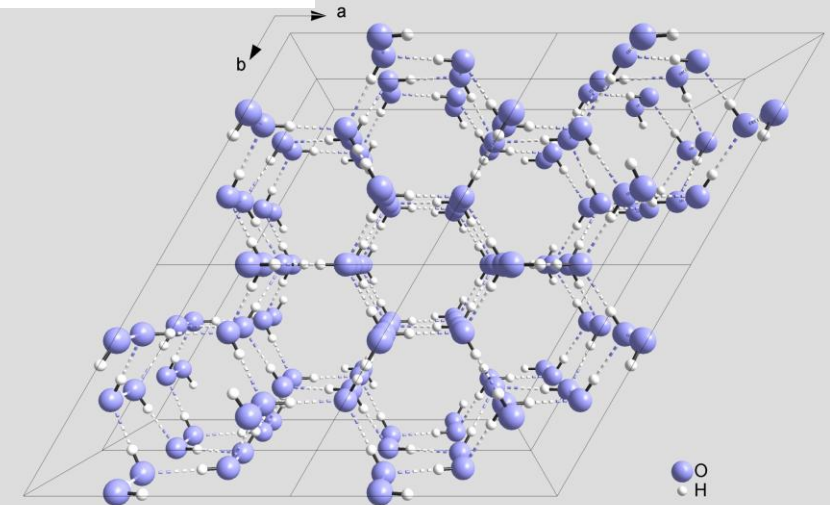
Überlagerung von Ebenen

Rinne, John, Dennison, Bragg (1917-1922)

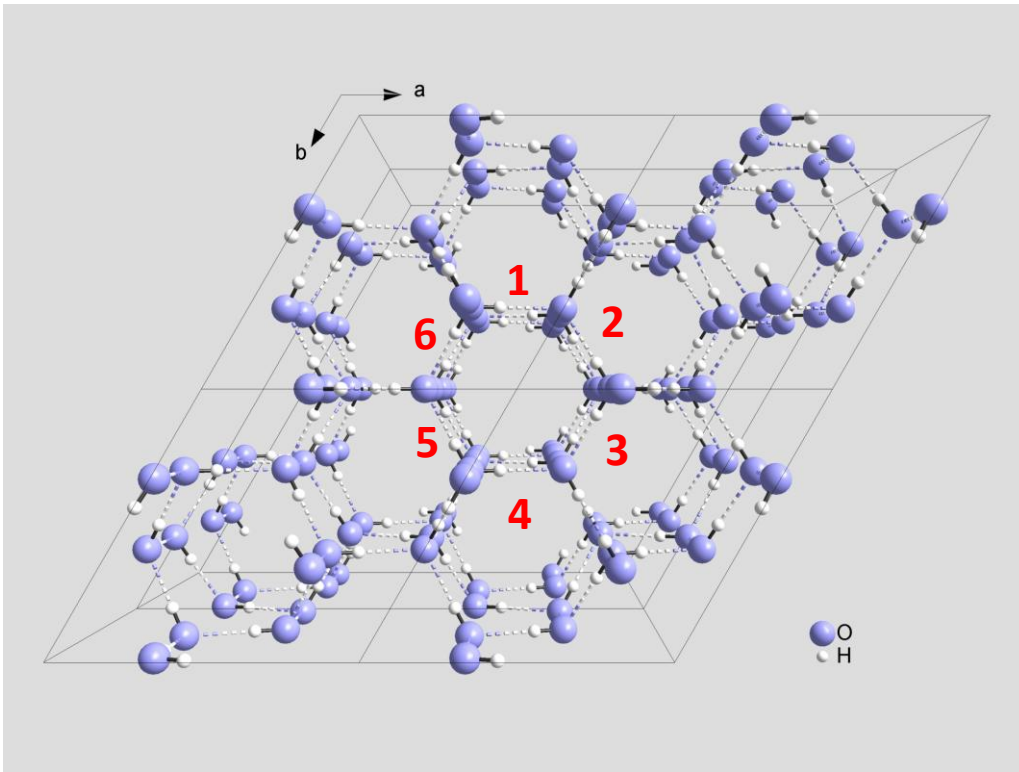
→ **HEXAGONALE STRUKTUR**
→ genannt **1h** → **gewöhnliches Eis im Kühlschrank**

(Symmetrie-Gruppe der Kristallographie **P6₃/mmc**)

Ansicht von oben



Hexagonal ?



6-fache Symmetrie...

...?

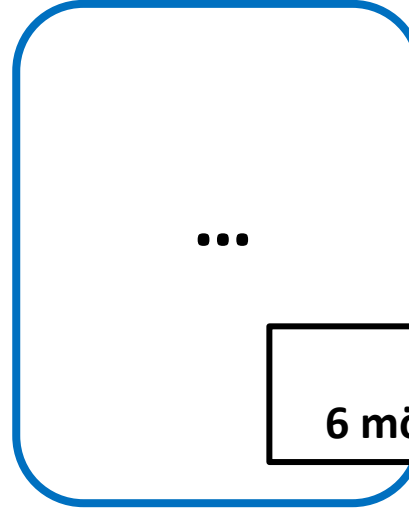
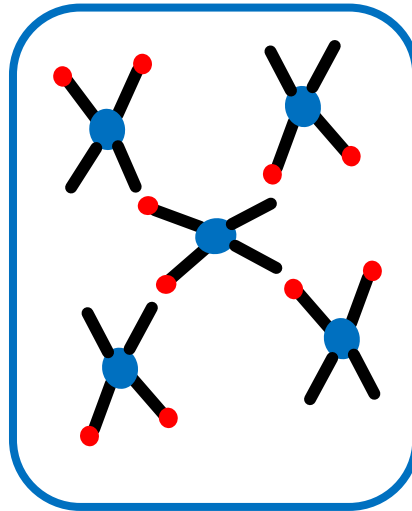
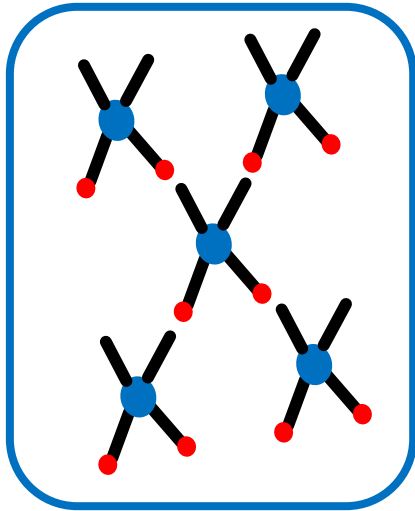
Die Erklärung kommt bald !



K. G. Libbrecht

Anordnung der Wasserstoff-Atome

Hexagonale Struktur : gilt nur für Sauerstoff-Atome, **sagt nicht aus, wo die H-Atome liegen**



Im Allgemeinen:
6 mögliche Positionen

Zufällige Kombination dieser 6 Konfigurationen → unordentliche Anordnung der H Atomen

Statistische Beschreibung der verschiedenen Konfigurationen:
jede ist möglich, mit einer eigenen Wahrscheinlichkeit

→ Pauling *Statistisches Modell* (1935)

Experimentelle Test:

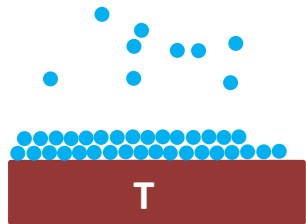
Röntgenstrahlenbeugung → schwierig, schwache Streuung im Vergleich mit O (nur 1 Elektron)

Neutronen-Streuung (H empfindlich), Streuung an D₂O (schweres Wasser)

→ **Übereinstimmung mit Pauling-Modell**

Weitere Struktur von dem Eis

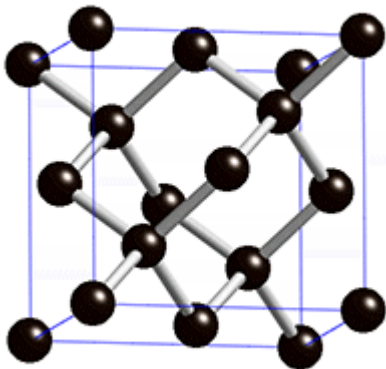
Dampf aus gekühltem Substrat
→ Eis entsteht



Kubisches Eis Ic:

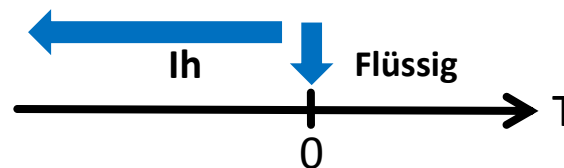
- Noch tetraedisch
- Schichten gleich wie in Ih aber verschoben

→ Selbe Struktur als der Diamant



Eisstruktur hängt ab von der Substrattemperatur T

Anfangstemperatur $T = 0$ Grad Celsius und abkühlen
→ Eis Ih (stabilste Forme)



Anfangstemperatur bei $T = -197$ Grad Celsius

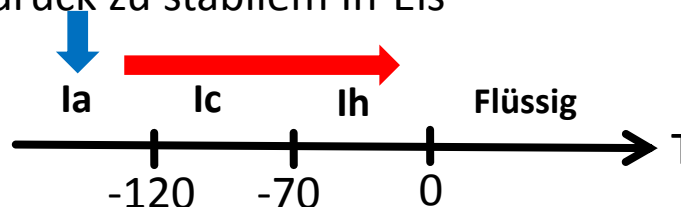
→ **Amorphes Eis** (gennant **la**), ohne Struktur (~flüssig)
Zu kalt, dass sich Moleküle in eine stabile Bindung bewegen können (direkt angefroren)

Dann aufwärmen, bis $T = -120$ GradC

→ Übergang zu **kubisches Eis** (nennt **Ic**)

Weiteres Aufwärmen, bis $T = -70$ GradC

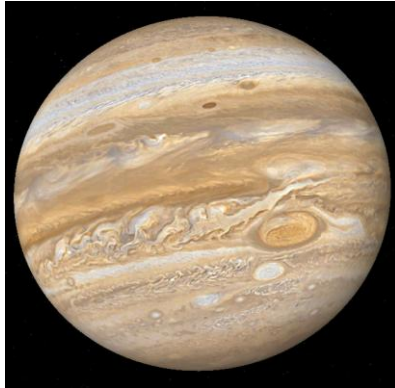
→ Zurück zu stabilem Ih-Eis



Weitere Struktur von Eis bei höherem Druck

➔ Warum höherer Druck P ?

Das meiste Wasser im Sonnensystem → in **riesigen Planeten** (Jupiter, Saturn, ...) und **Monden**



Kern ist aus Eis gemacht

Sehr hoher Druck:

Jupiter P \approx 50 Mega bar

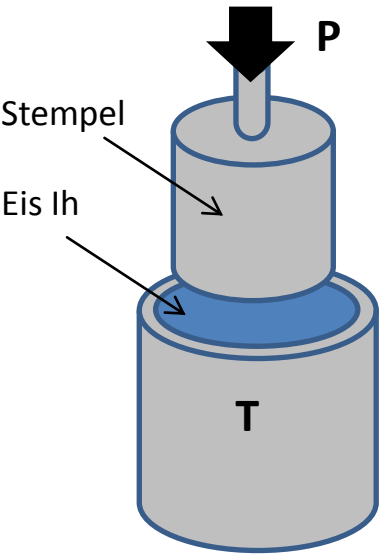
➔ **50 Millionen** mal unser Atmosphärischer Druck

Was ist die innere Dynamik diesen Planeten ?

Kann man flüssige Ozeane erwarten ?

➔ Hängt von Eigenschaften von Eis bei hohem Druck ab

Entdeckung der ersten Phasen: Gustav Tammann, Universität Leipzig (1900)



Bei $P = 1900 \text{ bar}$, $T = -70 \text{ GradC}$
 Bei $P = 2200 \text{ bar}$, $T = -30 \text{ GradC}$

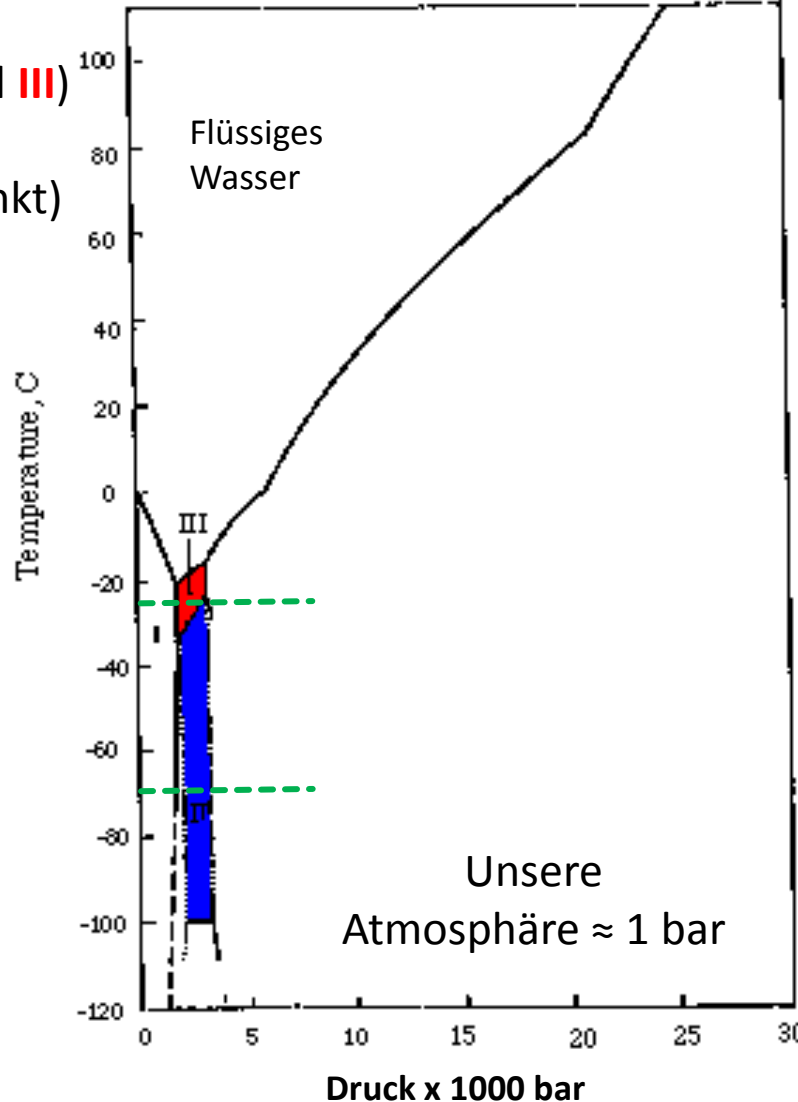
Volumen plötzlich verringern
 → 2 neue Kristalle (genannt II und III)
 Eis ist dann dichter als Wasser (sinkt)

Unter höherem Druck:

- Verzerrung der tetraedischer Konfiguration
 - Ebenen abgeflacht
- **Höhere Dichte**

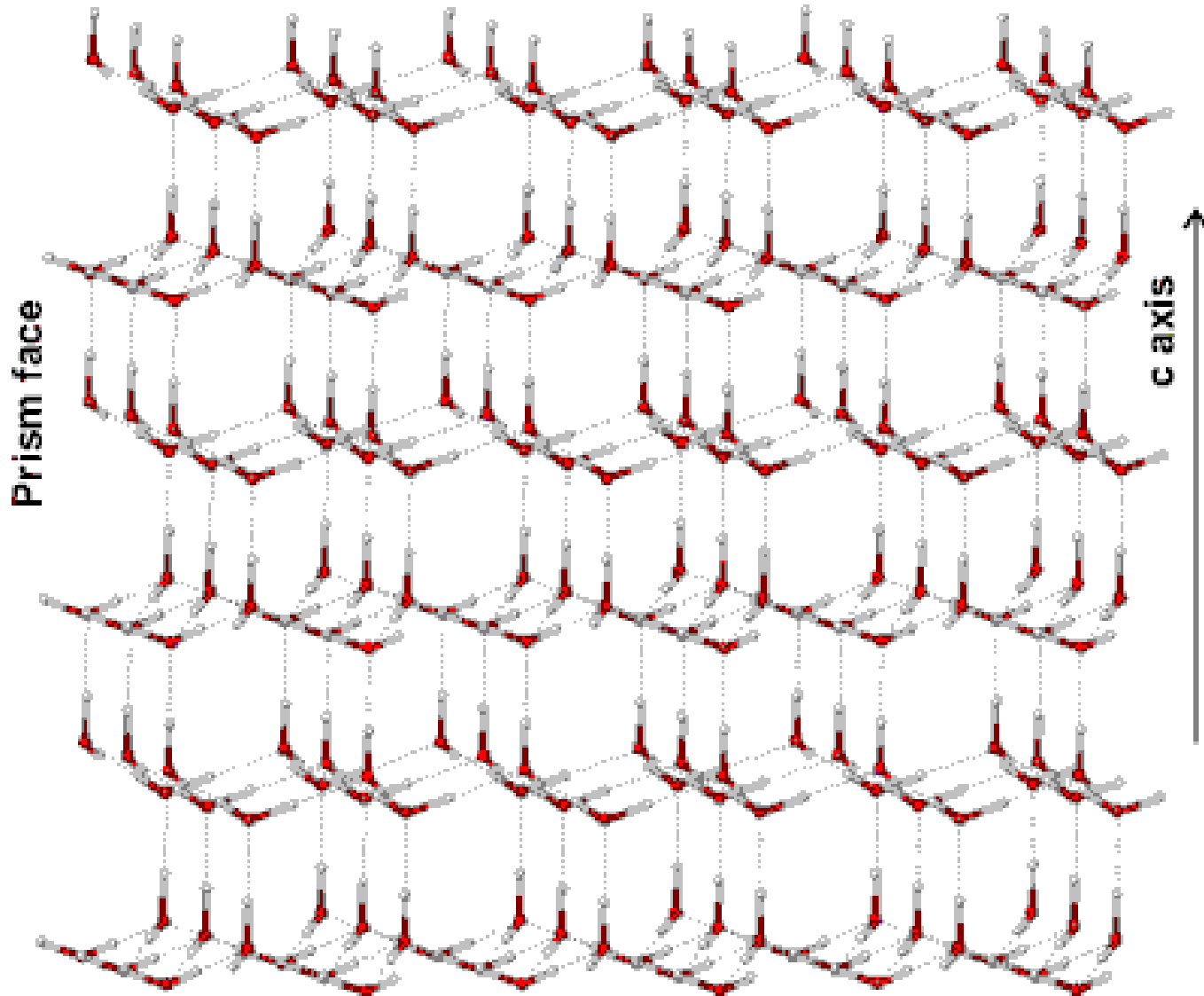


WaBi-Winkel ändern sich mit dem Druck (Flexibilität)



Wiederholung: Hexagonale Struktur des Eis bei 1 Atmosphäre (**Ih**)

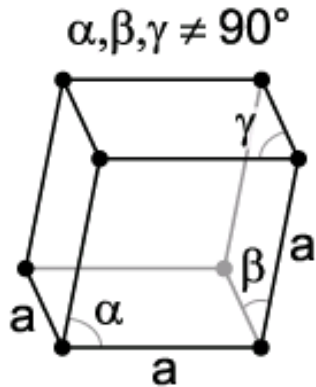
Basal plane



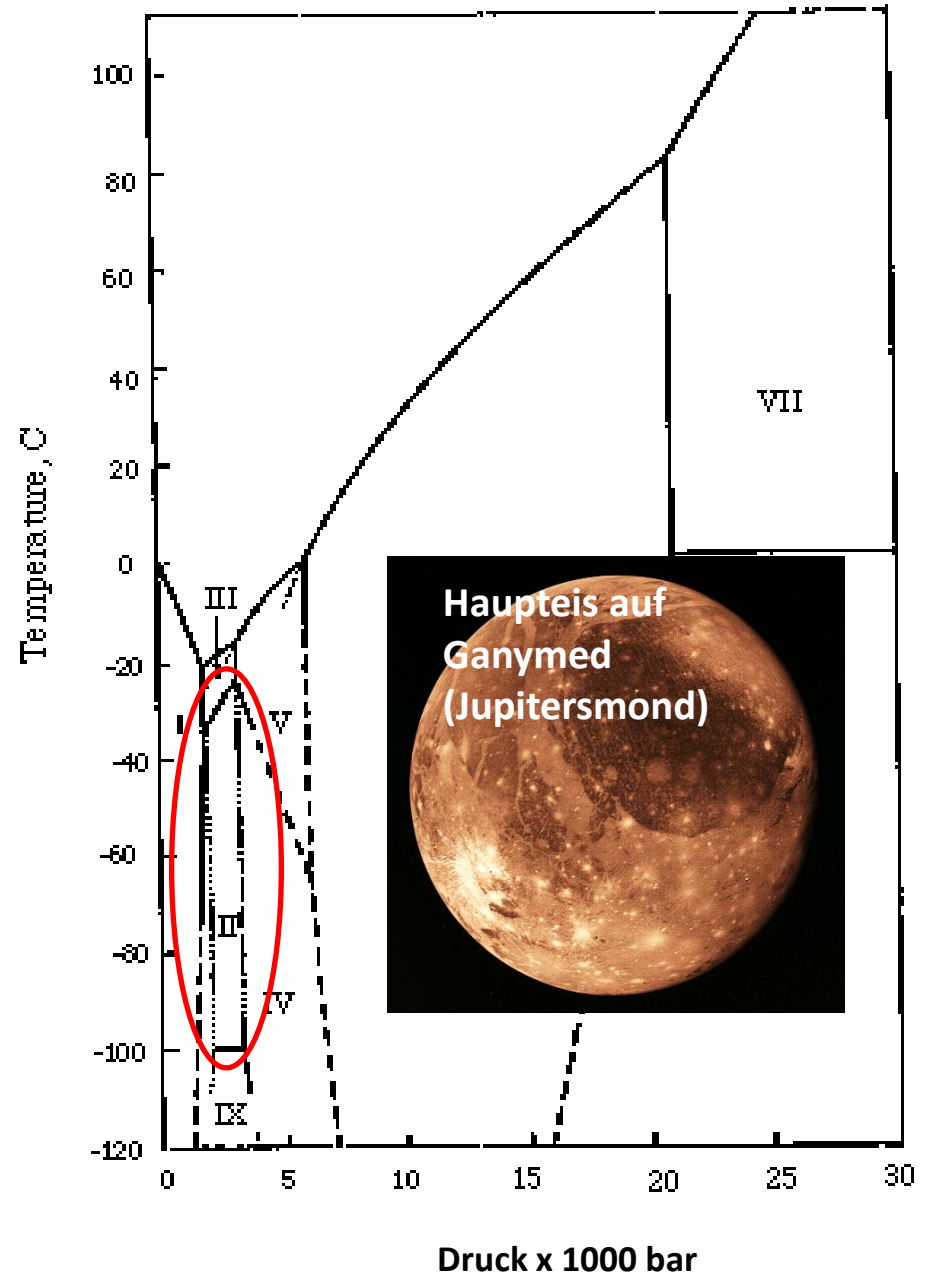
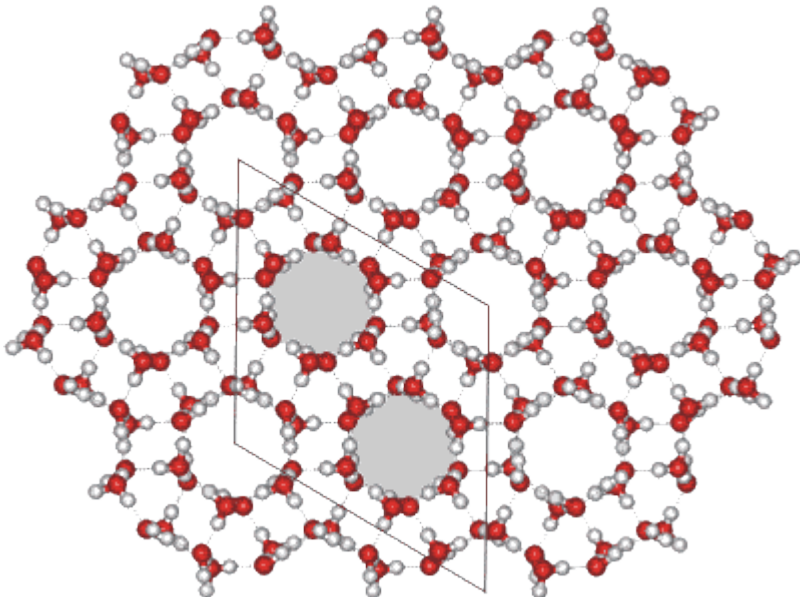
Weitere Eis-Struktur bei höherem Druck...

Eis II

Rhomboedral
Kamb (1964)



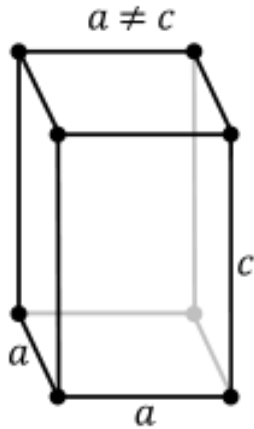
Ordnung:



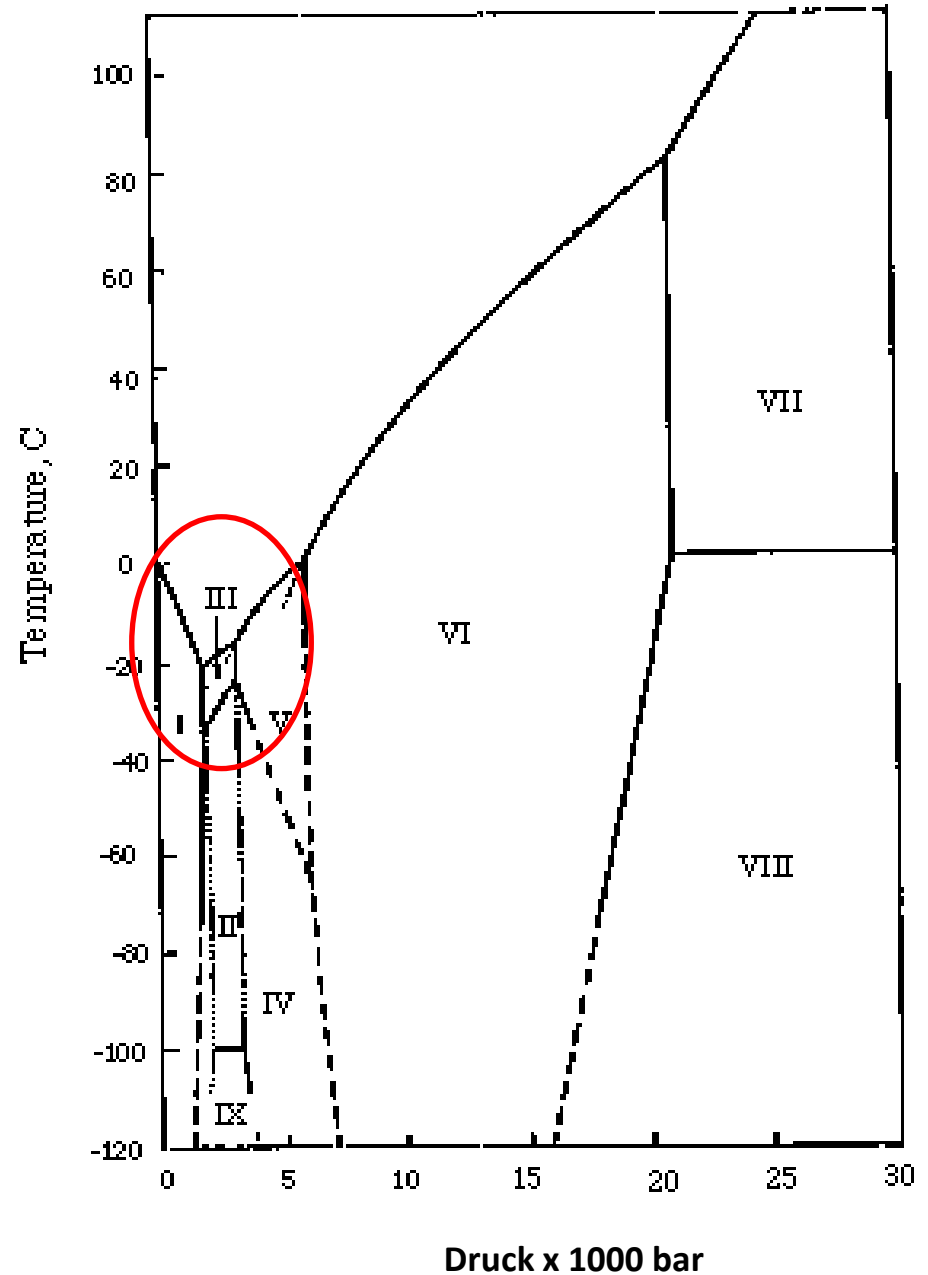
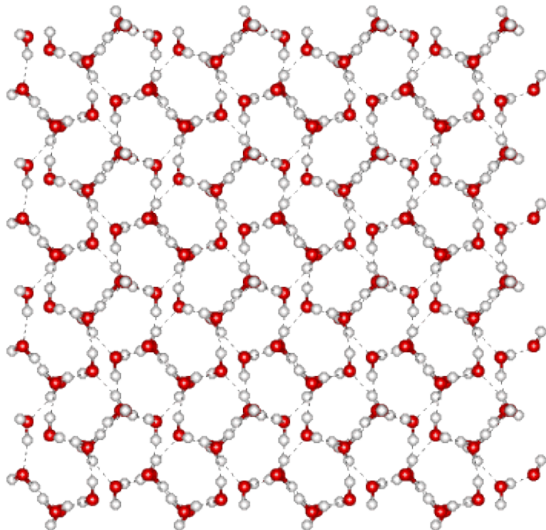
Weitere Eis-Struktur bei höherem Druck...

Eis III

Tetragonal



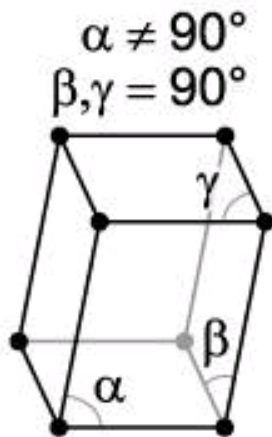
Ordnung:
(keine 6-fach-Symmetrie mehr)



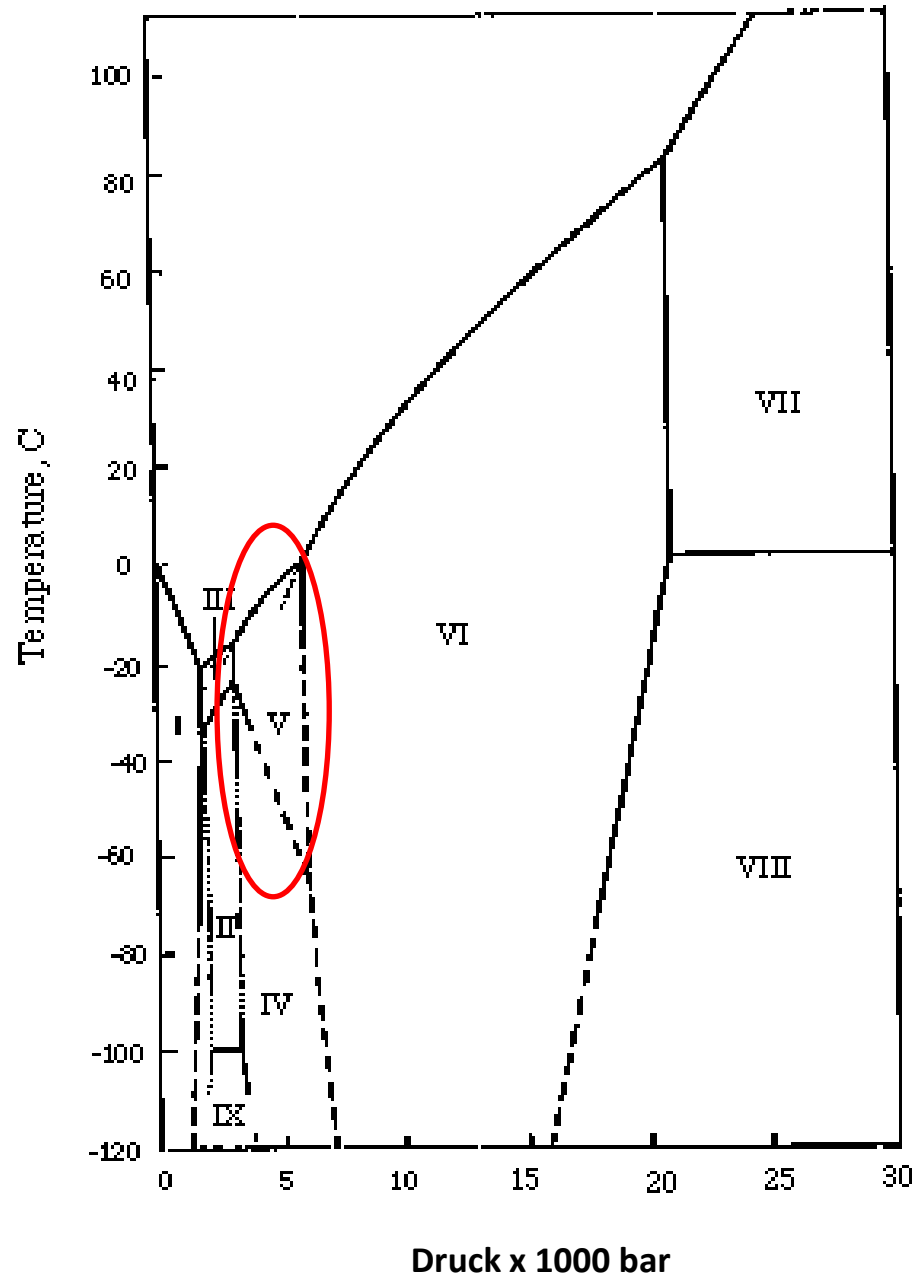
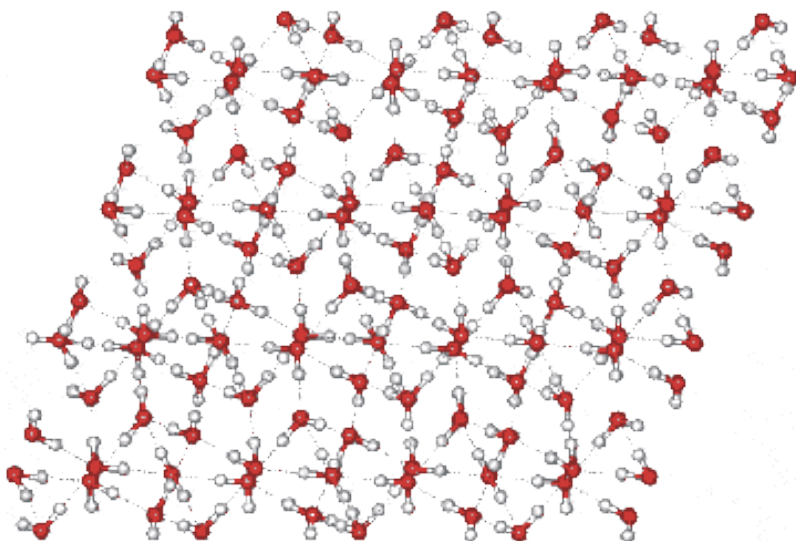
Weitere Eis-Struktur bei höherem Druck...

Eis V

Bertie, Kamb (1963-5)
Monoklin



Ordnung:

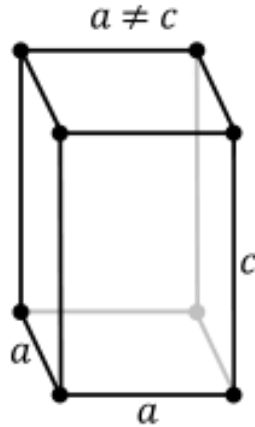


Weitere Eis-Struktur bei höherem Druck...

Eis VI

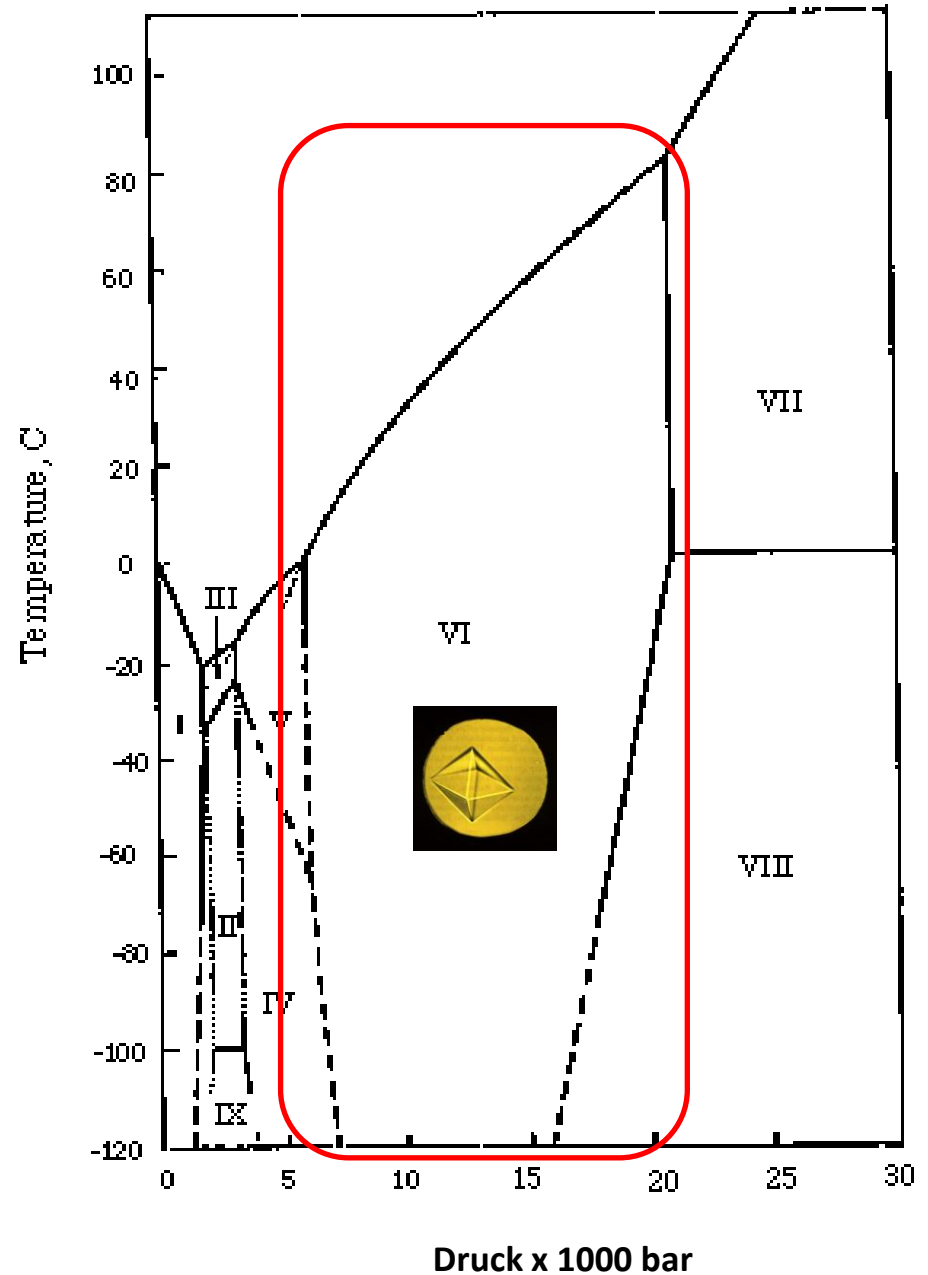
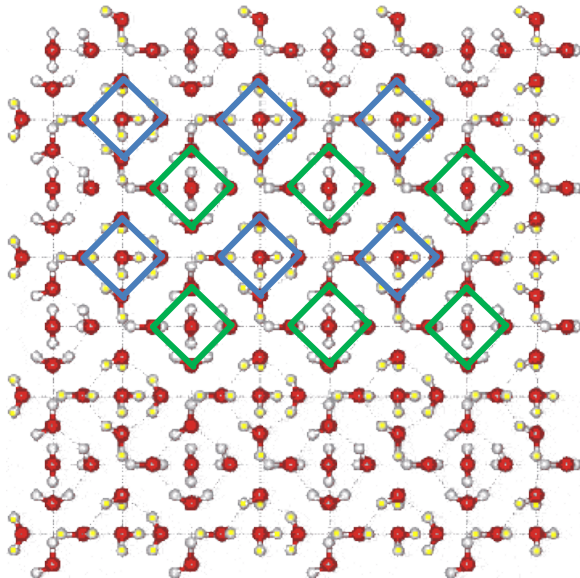
Kamb (1965)

Tetragonal



Ordnung:

Zwei verschiedene Kristallgitter, die ineinander übergreifen



Sind alle Struktur nur verschieden Konfiguration von O-Atomen ? **→ nein**

Von Phase A zu Phase B,
Steigung:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

Volumen-
Unterschied
zw. A, B

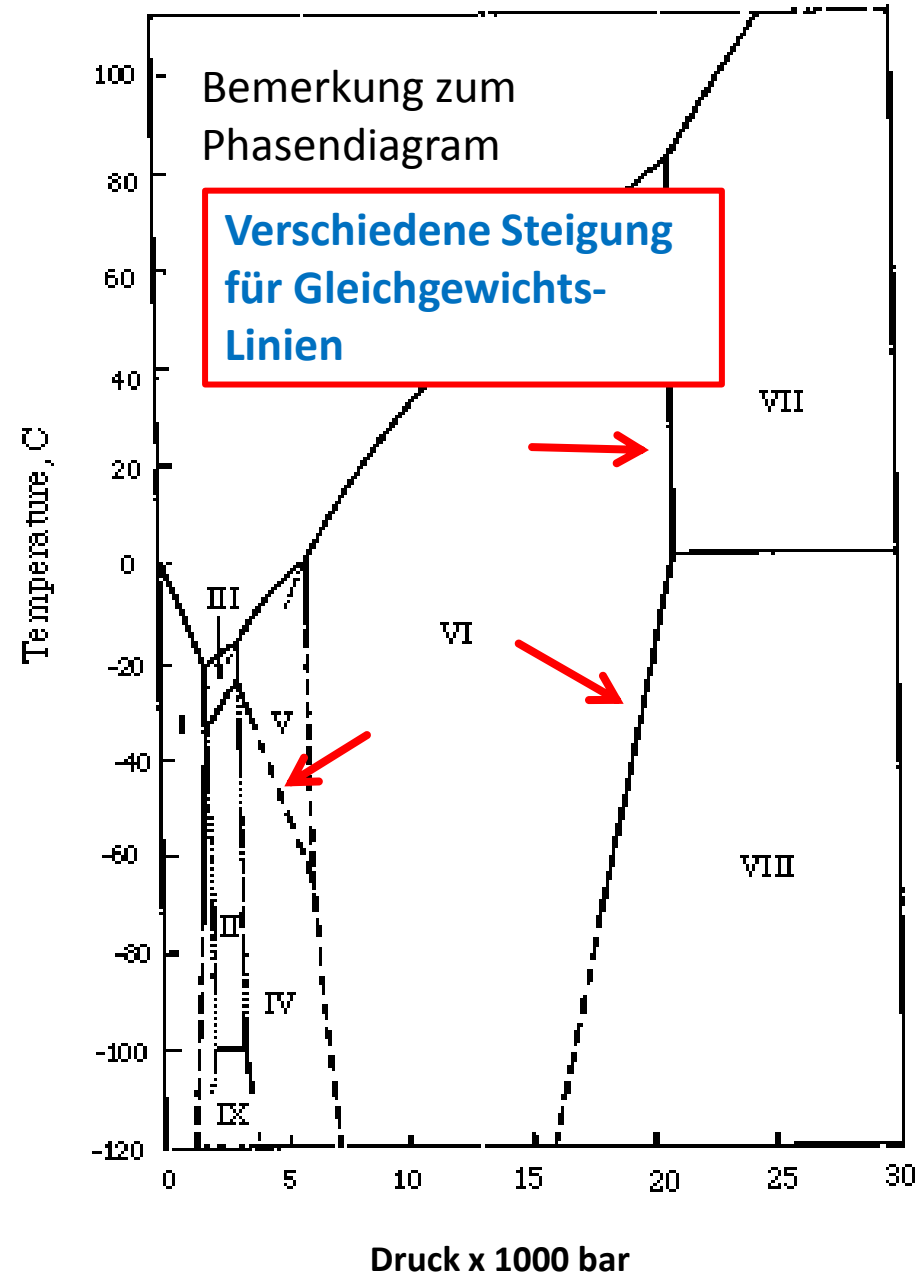
Entropie -
Unterschied
zw. A, B

Wenn $\Delta S \approx 0$, hohe Steigung (VI \rightarrow VII)
Wenn $\Delta S \neq 0$, kleine Steigung (VI \rightarrow VIII)

Niedrige Entropie \rightarrow höhere Ordnung

Eis VIII ist geordneter als Eis VI

In der Tat: gleiche Kristall-Struktur für O-Atome
Unterschied: **Konfiguration der H-Atome**

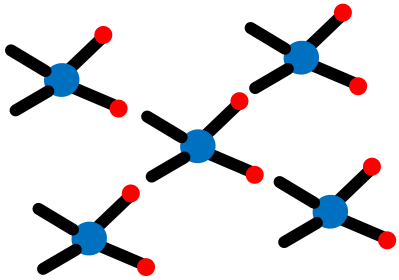


Verzerrung der WaBi

- Verschiedene Winkel zw. Nachbar-Molekülen
- Aber OH Verbindungen kovalent → nicht flexibel

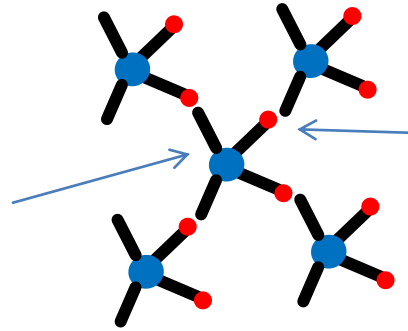
Ohne Druck

Alle H Konfiguration möglich



Mit Druck

Winkel
zu hoch
für HOH



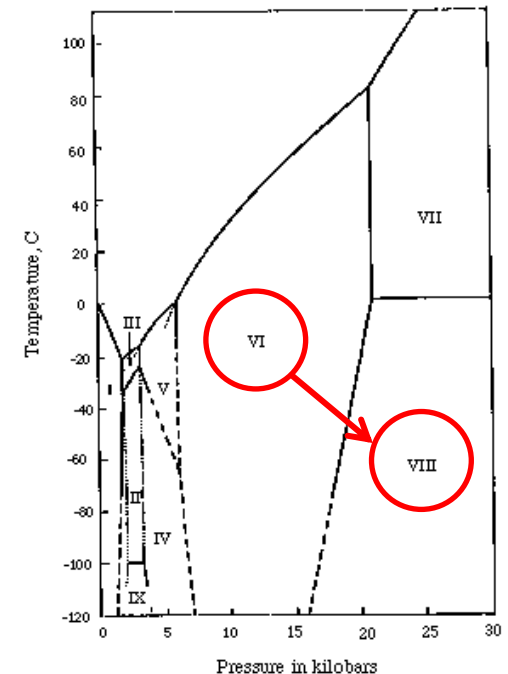
Nur eine stabile Konfiguration

Ordnung der H-Atome gemessen mit Neutronen-Streuung,
Absorptions-Spektrum, Dielektrische Messung

Eis **VI** und **VIII**

- Gleiche Struktur für O-Atome
- Verschiedene Ordnung für H-Atome

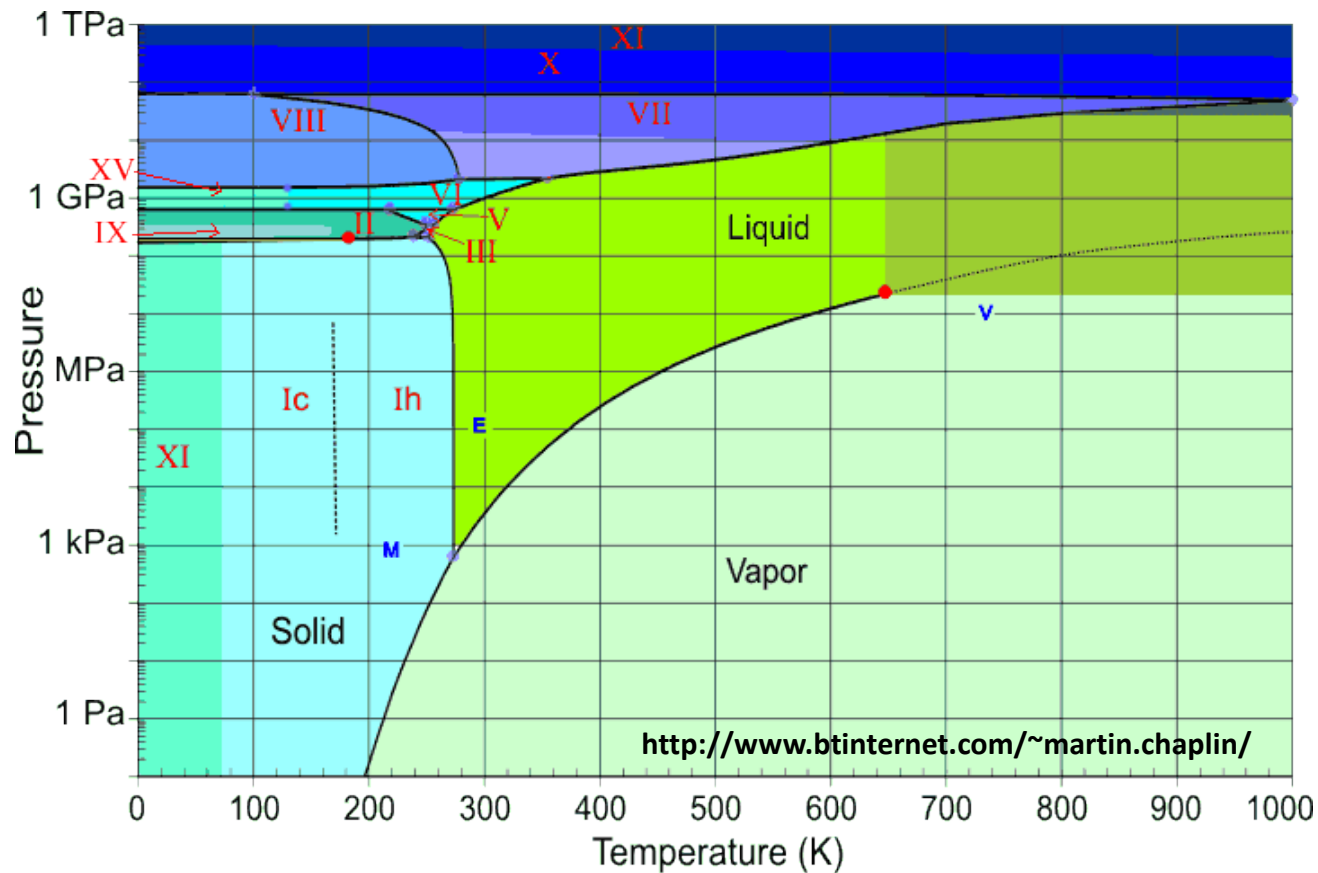
Kamb (1964)



Heute 15 Eis-Phasen bekannt (Phase XV, 2009, Salzmann, Oxford)

Vorhersage:

bei sehr hohem Druck (15 Mega bar): Eis wird **Metall** (elektrische Leitfähigkeit, Licht-Reflexion)

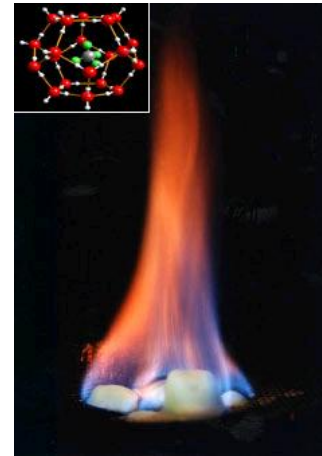


Keine anderes Material hat vielfältigeres Phasendiagramm

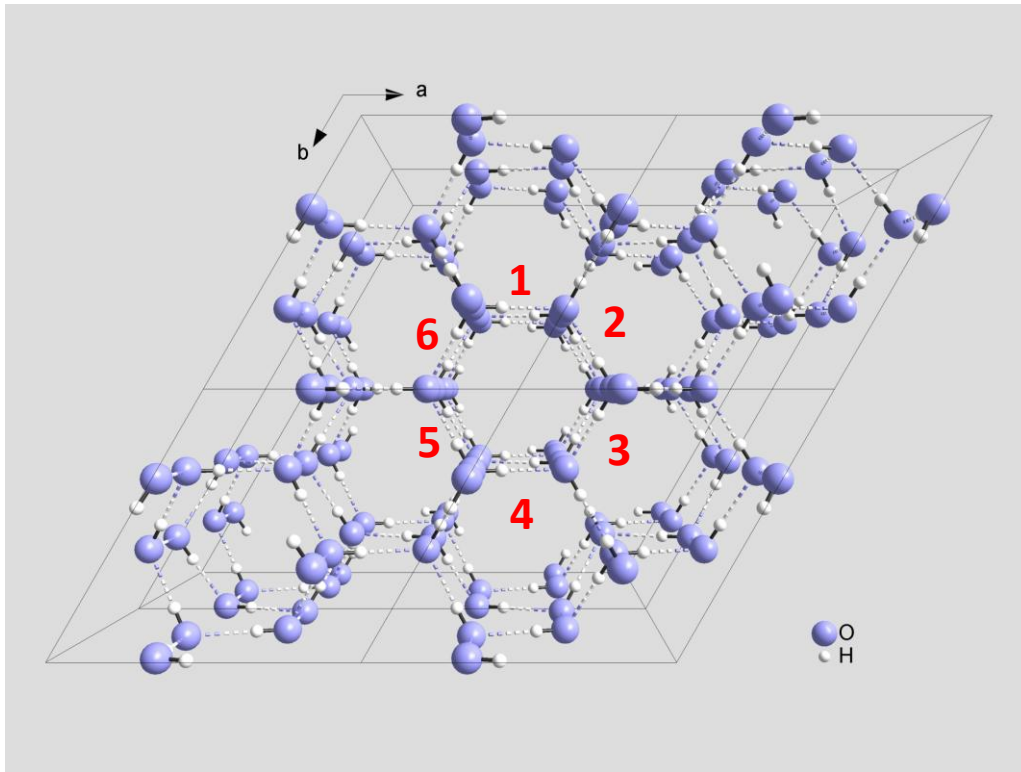
Bisher unerforschtes Thema: Wasserstoff-Clathrat-Hydrat

→ Komplexe gemischte Struktur

→ Zukünftige Energiequelle ? Oder Umweltgefahr?



Hexagonal ?

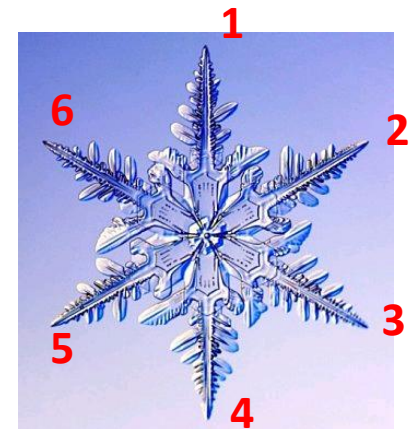


6-fache Symmetrie...

...?

Die Erklärung kommt jetzt !

Eine der schönsten Konsequenzen der Eissymmetrie: Schneeflocken



K. G. Libbrecht

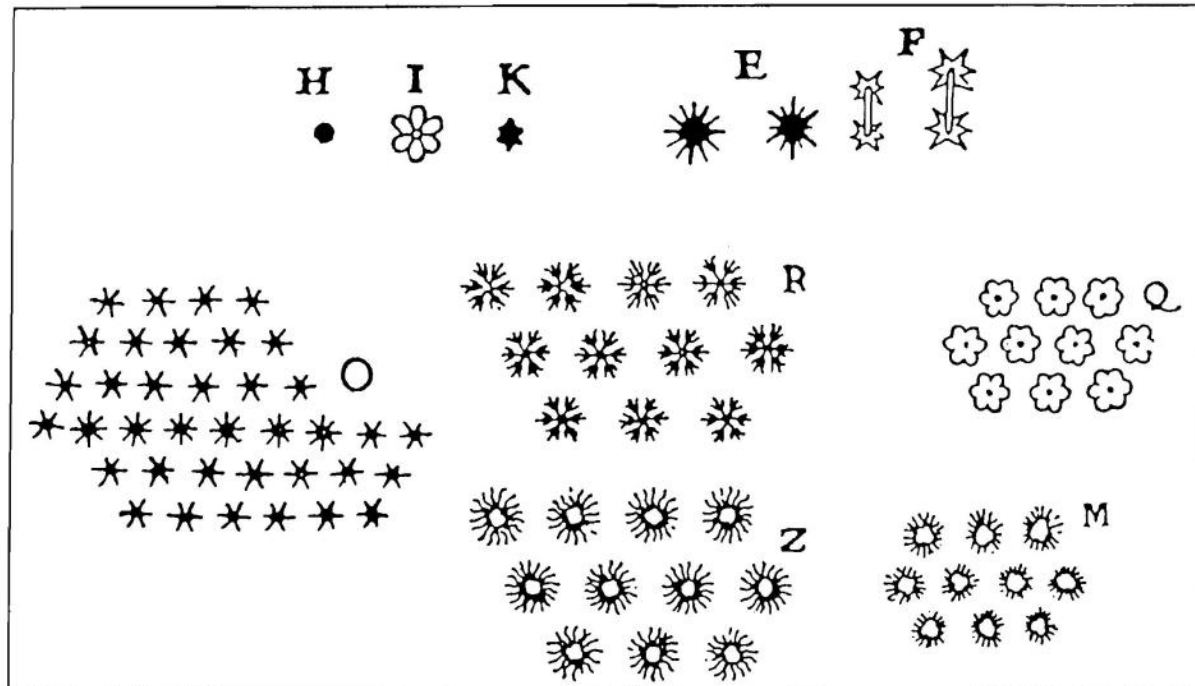
Schneeflocken

- Fallen vom Himmel
- Symmetrie
- Vielfalt

➔ Haben schon lange die Neugier der Menschen geweckt

Woher ? Wie wachsen sie ?
Warum sind sie so vielfältig ?

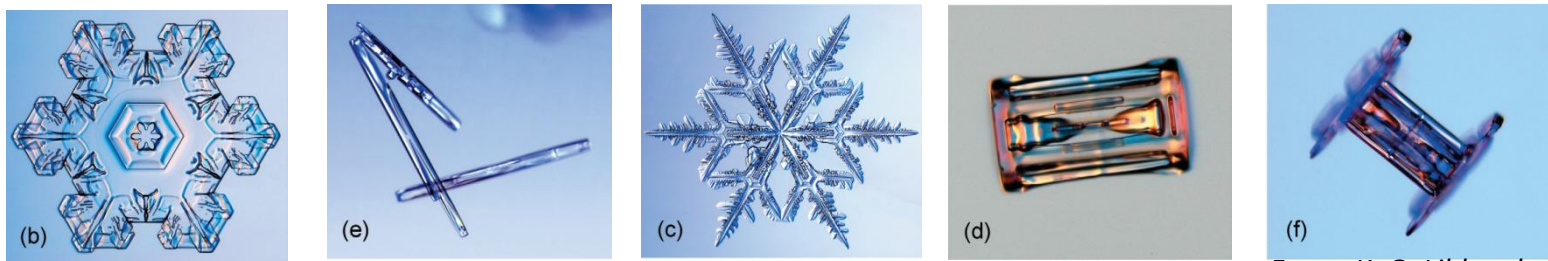
Untersuchung von René Descartes (1637)



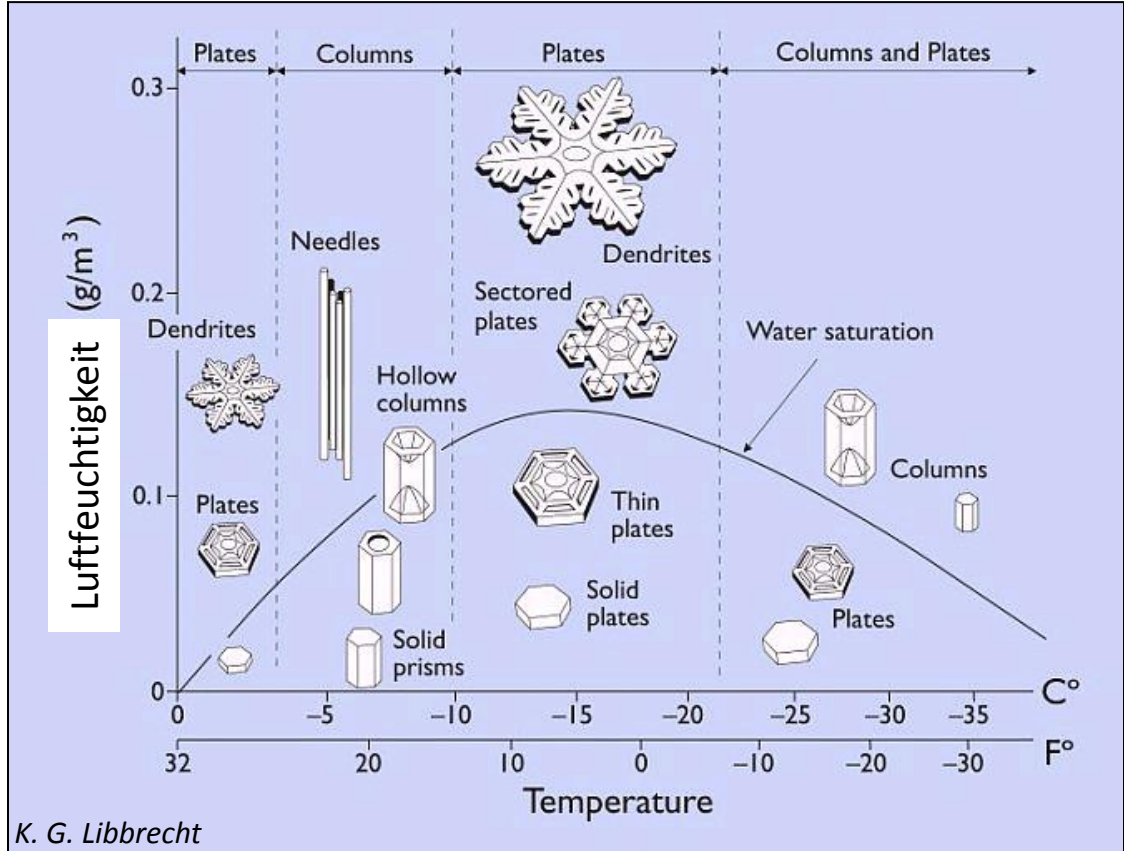
1930 - Ukichiro Nakaya: erste künstliche Schneeflocke im Labor

→ Morphologiediagramm:

Komplexe Abhängigkeit der Form mit der Temperatur und Luftfeuchtigkeit (Säule, Platte)



Fotos: K. G. Libbrecht



K. G. Libbrecht

Höhere Feuchtigkeit → höhere Komplexität
Andere Parameter (Luftgeschwindigkeit)
Hohe Empfindlichkeit auf alle Parameter

Experimentelle
Untersuchung der
Parameter schwer

**Natürliche Flocken sind gewöhnlich
asymmetrisch und polykristallin**

Wie genau entstehen die Schneeflocken ?



Viele Phänomene tragen zum Kristallwachstum bei:

- Diffusion (Moleküle bewegen sich durch Luft)
- Übergangsphase des Wassers
- Oberflächenspannung
- Oberflächenzustand
- Forminstabilität

Heute gut bekannt

}

}

?

In diesem Seminar: nur **einfache qualitative Beschreibung** des Wachstums

Wie ~~genau~~ entstehen die Schneeflocken ?

Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls

$$v = \alpha \cdot k \cdot \sigma$$

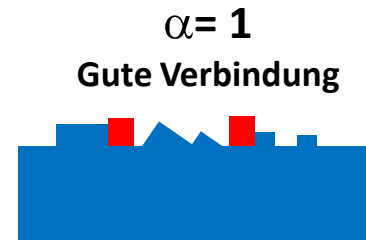
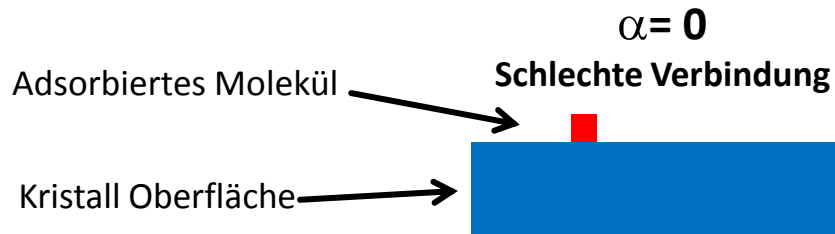
Wie ~~genau~~ entstehen die Schneeflocken ?

Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls

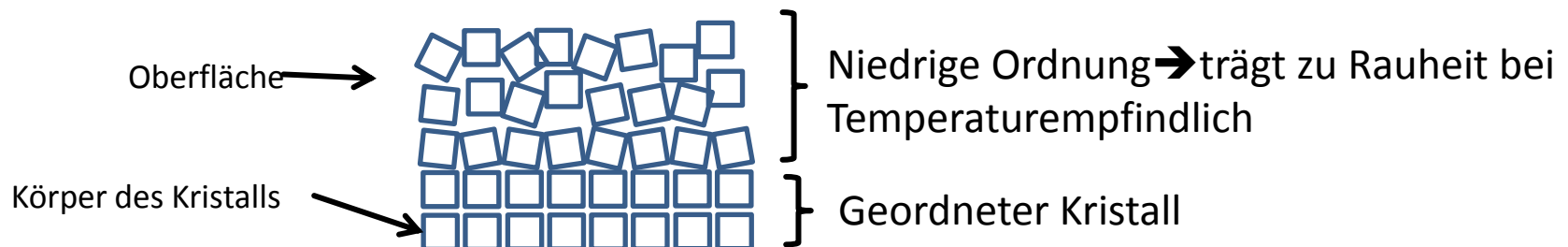
$$v = \alpha \cdot k \cdot \sigma$$

Kondensationskoeffizient $0 < \alpha < 1$

→ Wie gut verbinden sich die Molekül mit der Oberfläche



Beitrag von **geschmolzener Oberfläche**:



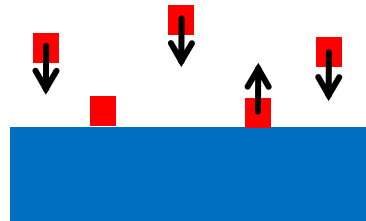
Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls

$$v = \alpha \cdot k \cdot \sigma$$

Erneuerungskoeffizient

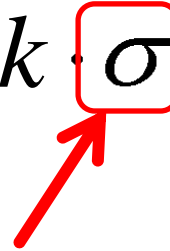
→ Moleküle kommen und gehen (thermische Bewegung)

→ Wachstum ist ein dynamischer Prozess



Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls

$$v = \alpha \cdot k \cdot \sigma$$



Luftfeuchtigkeit

→ Mehr Wassermoleküle → mehr „Bausteine“

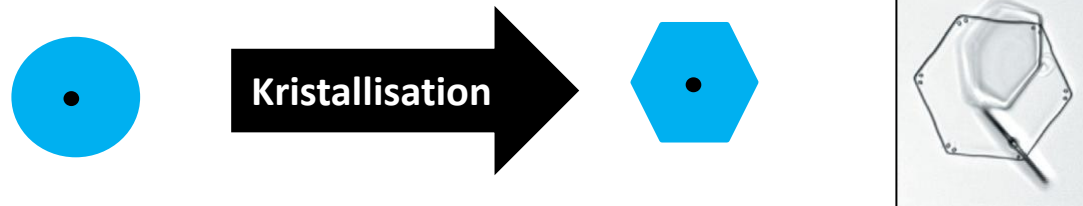
→ Schnelleres Wachstum

Wie ~~genau~~ entstehen die Schneeflocken ?

Wolken mit untergeköhlten Wassertröpfchen ● (T < 0 GradC)
Staub, Rauch,... • → Kernbildung , bewirkt Kristallisation

Wann Kristall klein → meistens Parameter (α , k , σ) konstant
→ Oberflächenspannung dominant
→ **hexagonal**

$$v = \alpha \cdot k \cdot \sigma$$

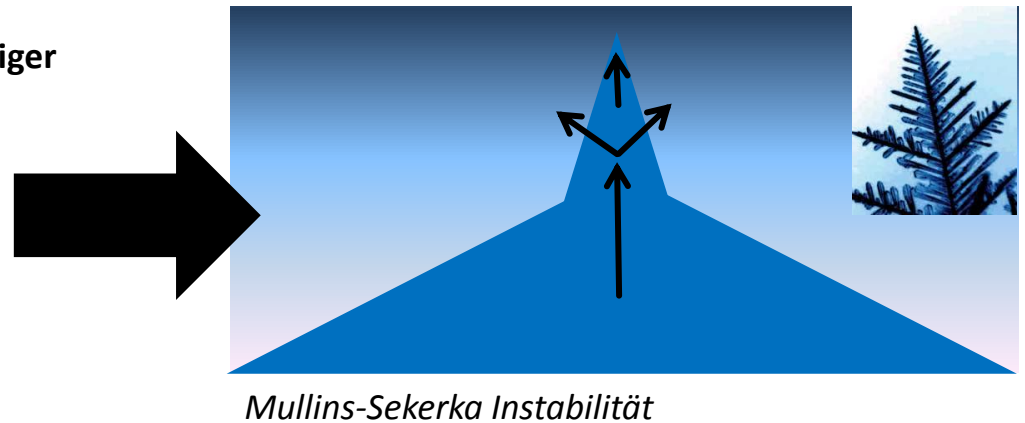
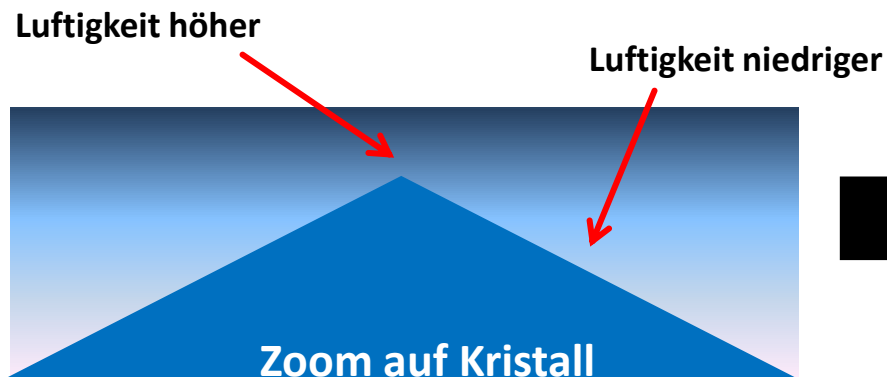


Wann Kristall grösser → Luftfeuchtigkeit (σ) nicht konstant mehr

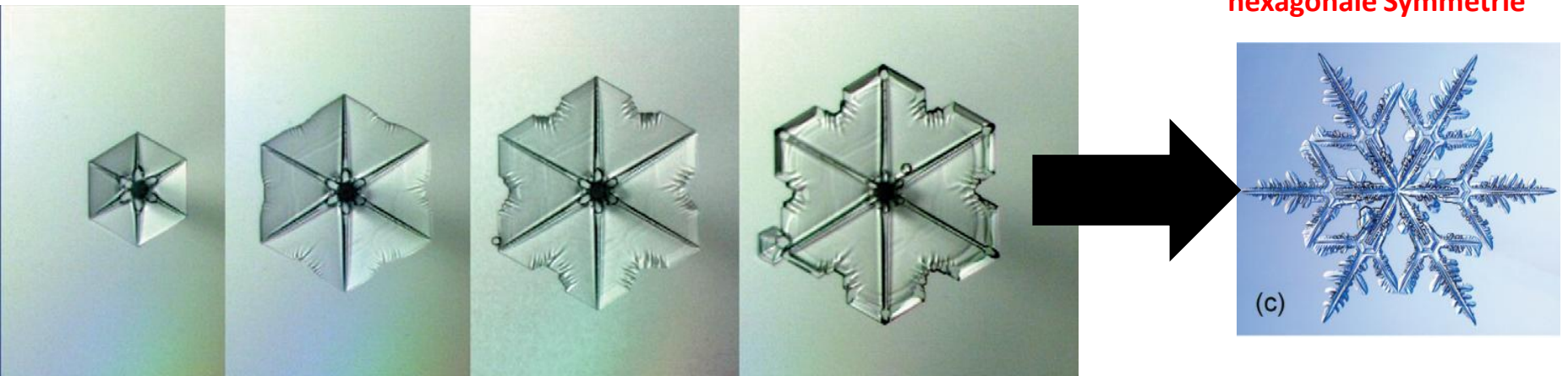
→ σ höher an den Ecken

→ Ecke wachsen schneller als Seite → σ noch höher...

→ Prozess an den neuen Seiten → **dendriten** (~fraktal)



Winkel: 60 Grad → Aus hexagonale Symmetrie








Schlussfolgerung: Was wissen wir über Eis ?



- Besteht aus Wasser, schwimmt
- Kalt (≤ 0 Grad)
- Durchsichtig (ein bisschen blau)
- Kann schöne Kristalle machen

Jetzt weiter...

-  **Gewöhnliches Eis ist hexagonal**
(tetraedische Konfiguration des Wassermolekül)
-  **Zentraler Rolle der Wasserstoffbrückenbing**
(Bindung & Flexibilität)
-  **Mindestens 15 verschiedene Art von Eis**
(Kristall Struktur: Verzerrung des Moleküles, Wasserstoff-Atome Ordnung)
-  **Eissymmetrie kann in Schneeflocken erkannt sein**
-  **Schneeflocken Komplexität → Einsatz von vielen Parameteren**
(Kristallsymmetrie, Feuchtigkeit, Oberfläche,...)

**Danke für Ihre
Aufmerksamkeit**



Referenz

<http://www.btinternet.com/~martin.chaplin/>

Hobbs, P. V. (1974) *Ice Physics*. Clarendon Press, Oxford.

K. G. Libbrecht, Caltech:

<http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/primer/primer.htm>

The physics of snow crystals, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 855–895

CNRS

<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/rubrique.html>

<http://snowflakebentley.com/>

