

Wassermobilität

Wassermobilität in der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht von Eis/Tonmineral-Nanokompositen

Hailong Li, Julian Mars, Wiebke Lohstroh, Michael Marek Koza, Hans-Jürgen Butt und Markus Mezger*

Abstract: An Festkörper/Eis-Grenzflächen bildet sich bereits bei Temperaturen unterhalb des Volumenschmelzpunkts bei 0°C eine grenzflächeninduzierte Schmelzschicht. Die strukturellen und dynamischen Eigenschaften innerhalb der Schmelzschicht sind Gegenstand intensiver Diskussionen. Hier wurde der Diffusionskoeffizient D_i von Wasser in Eis/Tonmineral-Nanokompositen mit quasielastischer Neutronenstreuung bestimmt. Proben aus hydrophilem Vermikulit mit negativer Oberflächenladung, ungeladenem hydrophilem Kaolin und hydrophoberem Talk dienen als Modellsysteme für Permafrost. Unterhalb des Volumenschmelzpunkts nimmt D_i rasch ab; unter -4°C werden Plateauwerte erreicht. Bei diesen Temperaturen ist D_i in der Schmelzschicht um bis zu einen Faktor 2 im Vergleich zu unterkühltem Wasser reduziert. In Proben aus geladenem Vermikulit wurde die geringste Wassermobilität beobachtet, gefolgt von Kaolin und dem hydrophoberen Talk. Diese Befunde werden durch die intermolekularen Wechselwirkungen von Wasser mit den verschiedenen Mineraloberflächen sowie die Anreicherung der „Low-Density Liquid Water“ (LDL)-Wasserkomponente an Grenzflächen erklärt.

Einleitung

Die Wechselwirkung von Wassermolekülen mit mineralischen Oberflächen spielt in den Umweltwissenschaften eine wichtige Rolle. In unmittelbarer Nähe von Wasser/Feststoff-Grenzflächen ist das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Wassermolekülen gestört. Folgen der Veränderungen dieses intermolekularen Kräftegleichgewichtes sind grenzflächeninduzierte Phasenübergänge.^[1] Je nach Material wurde grenzflächeninduzierte Ordnung (Frieren) beziehungsweise Unordnung (Schmelzen) beobachtet.^[2,3] Bei Eis findet man in Experimenten und Simulationen übereinstimmend Grenzflächenschmelzen.^[4] In die-

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7697–7702
 Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202013125
 Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202013125


sem Fall entsteht in der Nähe von Grenzflächen bereits unterhalb des eigentlichen Fest/Flüssig-Phasenübergangs eine amorphe Flüssigkeitsschicht. Wie von Dash et al. gezeigt wurde, können die Existenz dieser nanoskopischen Flüssigkeitsschicht sowie deren Eigenschaften wichtige Auswirkungen auf Reibung^[5] sowie für makroskopisch geophysikalische Prozesse haben.^[6] Daher ist ein Verständnis der Struktur und Dynamik innerhalb der Flüssigkeitsschicht auf molekularer Ebene wünschenswert.


1859 beobachtete Faraday die Existenz einer flüssigkeitsähnlichen Schicht auf freien Eisoberflächen.^[7] Seitdem wurde das Wachstumsgesetz dieser Flüssigkeitsschicht, d. h. der Verlauf der Dicke $d(T-T_m)$ mit der Temperatur T unterhalb des Schmelzpunktes T_m , ausführlich mit verschiedenen experimentellen Techniken^[8–12] und Moleküldynamik-Simulationen^[13,14] untersucht. Im Gegensatz zu freien Eisoberflächen^[15,16] ist jedoch nur relativ wenig über die thermodynamischen, dynamischen und strukturellen Eigenschaften dieser Schmelzschicht an inneren Eis/Festkörper-Grenzflächen bekannt. Dazu gehören Materialkonstanten wie die Dichte, latente Schmelzwärme oder Viskosität und thermodynamische Suszeptibilitäten wie Kompressibilität, Wärmekapazität und Dielektrizitätskonstanten.^[17] Darüber hinaus können Eigenschaften auf molekularer Ebene, wie Paarkorrelationsfunktionen, Koordinationszahl, Rotationsdynamik, Energietransferraten zwischen durch Wasserstoffbrücken verbundenen Wassermolekülen sowie die Fähigkeit, Komplexe und Hydratationshüllen zu bilden, vom Volumen abweichen. Aufgrund fehlender experimenteller Daten für die latente Schmelzwärme oder Ionenlöslichkeiten innerhalb der Schmelzschicht stützen sich theoretische Modelle^[18,19] jedoch bis heute auf Volumenwerte.

Mittels Röntgenreflektivität fanden Engemann et al. eine quasiflüssige Schmelzschicht mit einer, im Vergleich zu Wasser, 20% höheren Dichte.^[10] Vor kurzem wurde mit op-

[*] Dr. H. Li, Dr. J. Mars, Prof. H.-J. Butt, Prof. M. Mezger
 Arbeitskreis Physik der Grenzflächen
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
 Dr. W. Lohstroh
 Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ)
 Technische Universität München
 Lichtenbergstraße 1, 85748 Garching (Deutschland)
 Dr. M. M. Koza
 Institut Laue-Langevin
 71 Avenue des Martyrs, CS 20156, 38042 Grenoble (Frankreich)

Prof. M. Mezger
 Fakultät für Physik, Dynamik Kondensierter Systeme
 Universität Wien
 Boltzmannngasse 5, 1090 Wien (Österreich)
 E-Mail: markus.mezger@univie.ac.at

 Hintergrundinformationen und Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202013125> zu finden.

 © 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

tischer Mikroskopie an Grenzflächen zwischen flüssigem Wasser und den Eis-Hochdruckphasen III oder VI „High-Density Liquid“ (HDL)-Wasser beobachtet.^[20] Dies deutet darauf hin, dass die grenzflächeninduzierte Schmelzschicht und unterkühltes Wasser bemerkenswerte strukturelle Unterschiede aufweisen. Darüber hinaus legt eine derartige Dichtezunahme auch eine Veränderung der Wassermobilität innerhalb der Schmelzschicht nahe. In der Viskosität wurde ein starker Anstieg im Vergleich zu unterkühltem Wasser festgestellt.^[21] Während Reibungskraftmessungen an Eis/Quarz-Grenzflächen einen Anstieg um mehr als eine Größenordnung ergaben,^[22] zeigte quasielastische Neutronenstreuung (QENS)^[23] auf graphitisiertem Ruß eine Zunahme um weniger als einen Faktor zwei. Diese Beobachtungen sind besonders für die viskoelastischen Eigenschaften teilweise gefrorener Eis/Festkörper-Komposite wichtig, welche als Modelle für Permafrost dienen.

Zur Wasserdiffusion in gequollenen Tonmineralen finden sich in der Literatur zahlreiche experimentelle Arbeiten.^[24] Moleküldynamik-Simulationen von Wasser an hydrophoben und hydrophilen Oberflächen zeigen, in Abhängigkeit von den Wasser/Feststoff-Wechselwirkungen, eine relative Zunahme bzw. Abnahme der Diffusionskonstante.^[25] Arbeiten zur Teilchenverfolgung in elektrischen Feldgradienten,^[26] Kernspinresonanz^[27] und QENS^[24] lieferten allerdings keine eindeutigen Beweise, dass diese Ergebnisse auf die Wassermobilität innerhalb der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht übertragbar sind. Daher ist insbesondere die Moleküldynamik innerhalb der Schmelzschicht, trotz ihrer Bedeutung für das Verständnis des Oberflächen- und Grenzflächenschmelzens von Eis, noch immer Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen.

Wasserstoff weist einen großen inkohärenten Neutronenstreuquerschnitt auf.^[28] Diese Eigenschaft macht QENS zu einer idealen Methode, um Informationen über die Dynamik flüssigen Wassers zu erhalten.^[29,30] Neben Volummessungen ist QENS auch zur quantitativen Untersuchung der Wasserdynamik in feuchten Tonmineralen,^[31–34] dem Oberflächenschmelzen adsorbierter Filme^[35–37] oder dem Grenzflächenschmelzen von Eis in Pulvern mit hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnissen hervorragend geeignet.^[23]

Hier untersuchen wir den translatorischen Wasserdiffusionskoeffizienten D_t innerhalb der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht von Eis/Ton-Nanokompositen. Die Tonplättchen weisen eine planare Geometrie, große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse und Oberflächenrauigkeiten im molekularen Bereich auf. Dadurch wird sichergestellt, dass die Bildung der Schmelzschicht durch das intrinsische Grenzflächenschmelzen und nicht durch den Gibbs-Thomson-Effekt bestimmt wird. Der Gibbs-Thomson-Effekt beschreibt die Änderung des Schmelzpunktes aufgrund der Krümmung der Grenzfläche. Daher beeinflusst dieser Effekt ganz erheblich das Grenzflächenschmelzen von Eis-Nanokristallen,^[38] in Gemischen mit sphärischen Nanopulvern^[39] oder in zylindrischen Nanoporen.^[40]

Experimente

Temperaturabhängige QENS-Experimente (Stabilität $\pm 0.01^\circ\text{C}$) wurden bei -100°C beginnend durchgeführt. Im weiteren Verlauf wurde die Temperatur schrittweise bis über den Schmelzpunkt erhöht. Um den Einfluss der Wasser/Festkörper-Wechselwirkungen zu verdeutlichen, vergleichen wir die QENS-Ergebnisse des geladenen hydrophilen Tonminerals Vermikulit mit denen des ungeladenen hydrophilen Kaolins und des hydrophoberen Talks. Eine detaillierte Beschreibung der Probenvorbereitung findet sich in der SI. Über die Präparation der Tonmineralen und Charakterisierung ihrer Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie berichteten wir in einer früheren Publikation.^[41] Die quantitative Analyse von Stickstoffadsorptionsisothermen mit einem Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Modell für Schlitzporen ergab eine spezifische Oberfläche von $10.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Vermikulit), $10.2\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Kaolin) und $4.9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Talk) (Abbildung S1). Der Wassergehalt wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA/DSC 3+, Mettler Toledo) bestimmt und ergab 33.6 Gew.-% (Vermikulit), 17.6 Gew.-% (Kaolin), 17.4 Gew.-% (Talk I) bzw. 16.2 Gew.-% (Talk II). Die QENS-Messungen wurden an feuchte Tonproben von ca. 0.5 mm Dicke in flachen, rechteckigen Aluminiumzellen durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Repräsentative QENS-Spektren der Kaolin/Wasser-Probe bei $q = 1.25\text{ \AA}^{-1}$ und bei Temperaturen zwischen -100°C und $+2.7^\circ\text{C}$ sind in Abbildung 1a dargestellt. Mit zunehmender Temperatur steigt die Intensität des quasielastischen Signals in den breiten Flügeln zu beiden Seiten des elastischen Maximums bei $E = 0\text{ meV}$ an. Dies deutet auf ein allmähliches Wachstum der Flüssigkeitsschicht bei Annäherung der Temperatur an den Schmelzpunkt von Wasser hin. Abbildung 1b zeigt die Spektren bei -1.3°C für vier verschiedene Impulsüberträge q zwischen 0.45 \AA^{-1} und 1.65 \AA^{-1} . Wie für eine translatorische Diffusionsbewegung zu erwarten, verbreitern sich die Flügel [Gl. (1) und Lit. [42]] mit zunehmendem q . Ein ähnliches Verhalten wurde in den QENS-Spektren der Talk/Wasser- und Vermikulit/Wasser-Proben beobachtet (Abbildungen S2 und S3).

Um die Dynamik von Wassermolekülen quantitativ zu bewerten und den translatorischen Diffusionskoeffizienten D_t in der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht zu extrahieren, wurde ein modellfreier Ansatz verwendet. Dabei wurden für die jeweilige Temperatur alle QENS-Spektren mit Impulsüberträgen von $q = 0.45\text{ \AA}^{-1}$ bis 1.65 \AA^{-1} simultan analysiert.^[42] Bei diesem Ansatz setzt sich das quasielastische Signal aus zwei Lorentz-Funktionen $L_i(q, \omega)$ und $L_l(q, \omega)$ zusammen. Sie stellen die schnelle Rotations- und langsame Translationsprungdiffusion der Wassermoleküle dar. Die von q abhängige Breite $\Gamma_i(q)$ der schmalen (langsamen) Lorentz-förmigen Spektralkomponente $L_l(q, \omega)$ wurde nach Qvist et al.^[42] unter der Annahme einer konstanten Sprunglänge $l = 0.77\text{ \AA}$ durch Gleichung (1) eingeschränkt (Abbil-

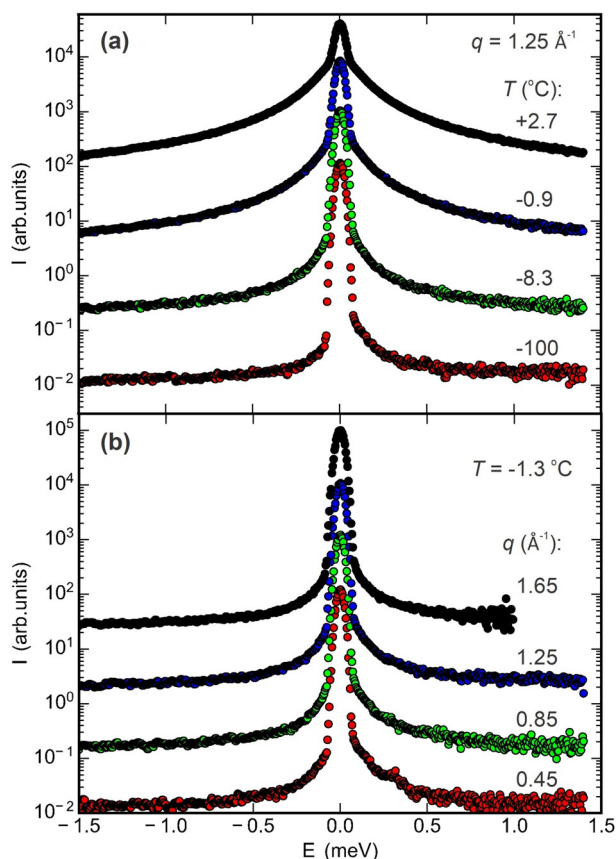


Abbildung 1. QENS-Spektren der Kaolin/Wasser-Probe. a) Spektren bei einem Impulsübertrag $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ oberhalb und unterhalb des Volumen-Schmelzpunktes. b) q -Abhängigkeit bei einer Temperatur von -1.3 °C . Alle Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal um den Faktor 10 versetzt.

derung S6). Einzelheiten der Fitfunktionen und des Analyseverfahrens sind in der SI zusammengefasst.

$$\Gamma_i(q) = \frac{D_i q^2}{1 + (ql)^2/6} \quad (1)$$

Um das QENS-Signal von der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht hervorzuheben, wurden, durch Subtraktion der an vollständig gefrorenen Proben bei -100 °C gemessenen Signale, Differenzspektren berechnet. Das Fitten dieser Differenzspektren ermöglicht ein stabiles Analyseverfahren. Alle Fitkurven reproduzieren die experimentellen Datensätze hervorragend. Abbildung 2 zeigt die experimentellen Daten (blaue Punkte) und die berechneten Spektren $I(E)$ (rote Kurve) der Eis/Kolin-Mischprobe bei -1.3 °C und 1.25 \AA^{-1} Impulsübertragungen. Die grüne Kurve in Abbildung 2a zeigt die elastische Komponente. Ihre Gaußsche Form ist durch die Auflösung des Instruments gegeben. Abbildung 2b fasst die Beiträge zum quasielastischen Signal zusammen. Für jede Temperatur nehmen die FWHM Γ_i der breiten (schnellen) Lorentz-förmigen Komponenten (gelbe Kurve) innerhalb einer q -Reihe einen gemeinsamen Wert an. Mit diesem Verfahren wurden für alle Eis/Ton-Mischproben robuste Parameter erhalten, die eine konsistente Temperaturvariation aufweisen.

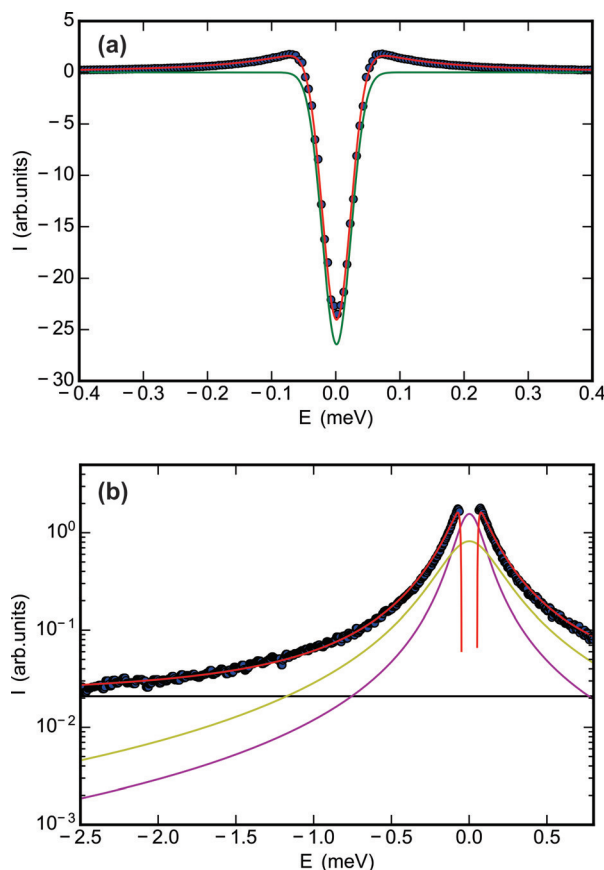


Abbildung 2. Gemessenes (blaue Kreise) und berechnetes (rote Kurve, [Gl. S9]) QENS-Differenzspektrum für die Eis/Kaolin-Probe bei -1.3 °C und $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$. a) Elastischer Beitrag (grüne Kurve, [Gl. S3]); b) quasielastische Komponenten für die translatorische Diffusionsbewegung $L_i(q, \omega)$ (violette Kurve, [Gl. S5]), schnelle Komponente $L_i(q, \omega)$ (gelbe Kurve, [Gl. S6]), und konstanter Term C (schwarze Linie), in logarithmischer Skalierung. Alle berechneten Kurven sind mit der instrumentellen Gaußschen Auflösungsfunktion [Gl. S2] gefaltet.

Abbildung 3 fasst den aus QENS-Messungen an den Talk-, Kaolin- und Vermikulitproben (Symbole) bestimmten, translatorischen Diffusionskoeffizienten D_i des Wasseranteils der Schmelzschicht in Arrheniusauftragung zusammen. Referenzwerte für unterkühltes flüssiges Wasser von Qvist et al.^[42] (schwarze Kurve) sind zum Vergleich dargestellt.

Unterhalb des Volumen-Schmelzpunktes von Wasser wird bei allen Tonmineralenkompositen eine signifikante Verlangsamung der translatorischen Diffusion beobachtet. Dieser Effekt ist bei geladenem hydrophilem Vermikulit am stärksten ausgeprägt. Für ungeladenen Talk wird dagegen eine weniger stark ausgeprägte Verlangsamung von unter 11 % festgestellt. Die beobachteten Reduktionen von D_i sind zwar signifikant, ihre Werte zeigen jedoch auch deutlich, dass bei allen hier untersuchten Fällen die grenzflächeninduzierte Schmelzschicht flüssig ist. Die hier bestimmten Werte sind von der Größenordnung her vergleichbar zu den Ergebnissen von Maruyama et al. für hydrophoben graphitisierten Ruß.^[23]

Bei niedrigen Temperaturen, $T_m - T > 4 \text{ K}$ (Abbildung 3, Region III), deutet sich in den aus QENS-Daten extrahierten D_i -Werten eine Abflachung der Kurven an. In diesem Tem-

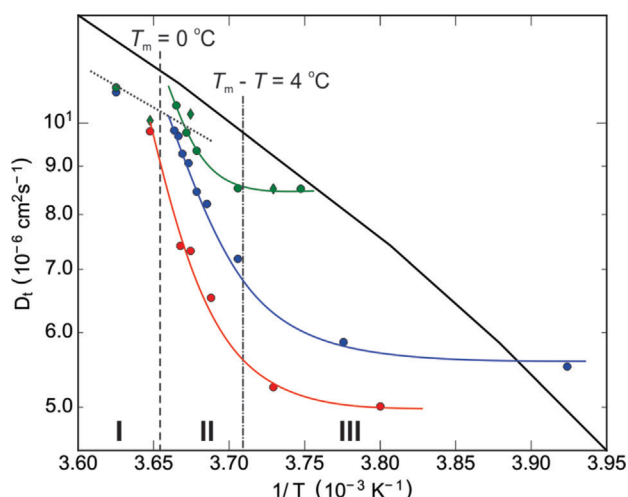


Abbildung 3. Translatorischer Diffusionskoeffizient D_t des Wassers. Die Werte wurden aus der langsamen Komponente der QENS-Spektren der Proben Talk I (grüne Rauten), Talk II (grüne Kreise), Kaolin (blaue Kreise) und Vermikulit (rote Kreise) bestimmt. Zum Vergleich sind Literaturwerte von flüssigem Wasser im Volumen dargestellt (schwarze Kurve).^[42] Vertikale Linien zeigen -4 °C (---) und den Schmelzpunkt im Volumen bei 0 °C (----) an. Durchgezogene farbige Kurven veranschaulichen den allgemeinen Trend.

peraturbereich wurde durch Hochenergie-Röntgenbeugung^[41] für Eis/Vermikulit- bzw. Eis/Kaolin-Proben eine effektive Schmelzschicht-Dicke von weniger als 1.4 nm bzw. 2.0 nm bestimmt. Diese Dicken nähern sich bereits der Größenordnung charakteristischer Abmessungen in Wasserstrukturen. Eine Dicke von 2.0 nm entspricht in etwa sieben 2.8 Å dicken Monolagen von Wasser^[43] oder der dreifachen Gitterkonstante (0.736 nm) von Eis Ih entlang seiner c -Achse, d. h. senkrecht zur Grundebene.^[44] Andererseits ist diese Dicke noch deutlich größer als in gequollenen Tonmineralen, bei denen zwischen den Mineralschichten nur eine oder zwei Monolagen von Wasser eingelagert sind.^[31–34]

Für $0 < T_m - T < 4\text{ K}$ (Abbildung 3, Region II) beobachtet man mit steigender Temperatur einen starken Anstieg von D_t . Experimentelle Arbeiten zeigten, dass sich bei diesen Temperaturen die Dicke der Schmelzschicht schnell vergrößert.^[6,9–11,41] Daher nimmt mit steigender Temperatur die geometrische Einschränkung der Wassermoleküle innerhalb der Vorschmelzschicht ab.

Oberhalb des Volumen-Schmelzpunktes T_m (Abbildung 3, Region III) ist das zwischen den Tonplättchen eingeschlossene Eis vollständig geschmolzen. Aus dem Wasseranteil in den Tonkompositen und der spezifischen Oberfläche schätzen wir die durchschnittliche Wasserschichtdicke zwischen den Tonplättchen auf 97 nm (Vermikulit), 42 nm (Kaolin), 86 nm (Talk I) und 79 nm (Talk II). Für die Talk- und Kaolinproben wird eine relativ geringe Verringerung des translatorischen Wasserdiffusionskoeffizienten D_t um ca. 12 % beobachtet (Abbildung 3, Region I). Diese leicht reduzierte Diffusionskonstante erklärt sich aus dem vergleichsweise geringen Anteil weniger mobilen Grenzflächenwassers.

Es wird erwartet, dass die Wassermobilität innerhalb der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht durch die Wechselwirkungen zwischen dem Wassermolekül innerhalb der

Schmelzschicht und den Tonoberflächen beeinflusst wird. Freie Kaolinoberflächen haben eine Oberflächenenergie von 171 mN m^{-1} mit einem Verhältnis von 40 % dispersiven zu 60 % nicht-dispersiven Wechselwirkungen.^[45] Der positive Benetzungskoeffizient von 76 mN m^{-1} , berechnet nach der Fowkes-Methode,^[46] spiegelt die stark hydrophile Natur der Kaolinoberfläche wider. Im Gegensatz dazu ist die Anziehungskraft des hydrophoberen Talks auf Wassermoleküle deutlich geringer. Bei niedrigen Temperaturen, d. h. einer dünneren Schmelzschicht (Abbildung 3, Region III), folgt die Mobilität der Wassermoleküle innerhalb der Schmelzschicht dem Trend: $D_{\text{Vermikulit}} < D_{\text{Kaolin}} < D_{\text{Talk}}$. Je hydrophiler also das Tonmineral ist, desto stärker ist die D_t -Verringerung innerhalb der Schmelzschicht.

Die Forschungsgruppe um Netz untersuchte in Moleküldynamik (MD)-Simulationen die Wasserdynamik in der Nähe von hydrophoben und hydrophilen Membranen.^[25] Für Abstände von weniger als 1 nm zwischen den Wassermolekülen und der hydrophilen Membran nimmt der Wasserdiffusionskoeffizient D_t drastisch ab. Jedoch wurde in der Nähe von hydrophoben Oberflächen auch eine geringe Zunahme von D_t festgestellt. Bei größeren Wandabständen jedoch nähert sich D_t schnell seinem Volumenwert an. Diese Ergebnisse, dass bei $T_m - T < 4\text{ K}$ der Diffusionskoeffizient D_t rasant ansteigt, stimmen mit unserer Beobachtung überein. Da keines unserer Tonminerale stark hydrophob ist, konnte der durch Simulationen vorhergesagte, schwache Anstieg der Diffusionskonstante in der Nähe von hydrophoben Grenzflächen^[25] jedoch nicht beobachtet werden.

Der Nano-Confinement-Effekt auf die Wasserdynamik in inversen Mizellen wurde von der Fayer-Gruppe mit ultraschneller Infrarot-Pump-Probe-Spektroskopie untersucht.^[47–49] Für kleine inverse Mizellen mit Durchmesser $d \leq 2.5\text{ nm}$ beobachteten sie spektrale Signaturen von nur einem einzelnen Wasserensemble. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass in der Temperaturregion III (Abbildung 3) nur ein einziges flüssiges Wasserensemble in der nanoskopischen Schmelzschicht von Tonkompositen vorhanden ist. Diese Beobachtung deckt sich mit der Abflachung der D_t -Kurve in Region III. Bei größeren sphärischen Poren oder Schlitzporen mit den Größen $2.5\text{ nm} \leq d \leq 5.5\text{ nm}$ wurden jedoch zwei Wasserensembles gefunden.^[47–49] Hierbei umfasst das erste Ensemble den Kern und das zweite die grenzflächennahen Wassermoleküle. Analog dazu ist zu erwarten, dass mit zunehmender Schmelzschichtdicke die Beiträge der schnellen translatorischen, von der Tonoberfläche entfernten Wasserdiffusionen das gemittelte QENS-Signal dominieren. Dies erklärt den raschen Anstieg von D_t in der Region II in Abbildung 3.

Eigenschaften und Ursprung der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht, wie sie sich an Eisoberflächen und Grenzflächen ausbildet, sind Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Diskussion. Smit et al. stellten fest, dass die Summenfrequenz-Erzeugungsspektren (SFG) der Schmelzschicht von Eis und von unterkühltem Wasser ununterscheidbar sind.^[50] Hieraus folgerten sie, dass die Oberfläche von Eis tendenziell derer unterkühlten flüssigen Wassers bei 245 K ähnelt.^[50] Sánchez et al.^[12] fanden jedoch mit der gleichen experimentellen Technik heraus, dass die SFG-Spektren an

Eisoberflächen bei 270 K anders sind als die von unterkühltem Wasser bei gleicher Temperatur, jedoch ähnlich zu denen von Eis bei 243 K. Dies deutet darauf hin, dass das Wasser in der Schmelzschicht stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet als unterkühltes Wasser.

Während SFG-Spektren die Schwingungszustände der äußersten Wassermoleküle in der Nähe einer Grenzfläche untersuchen, erlaubt Röntgenreflektivität (XRR), die Dichte und Dicke der Schmelzschicht zu bestimmen. Aus XRR-Experimenten an Eis/SiO₂-Grenzflächen folgerten Engemann et al.^[10] die Existenz einer wenige Nanometer dicken Schmelzschicht mit einer Dichte von 1.2 g cm⁻³. Diese Dichte unterscheidet sich deutlich von dem Wert für flüssiges Wasser im Volumen. Neben gewöhnlichem flüssigem Wasser wurde jedoch bei niedrigen Temperaturen und/oder hohen Drücken eine Vielzahl weiterer Strukturen für flüssiges Wasser und amorphes Eis entdeckt.^[10,51,52] flüssiges Wasser niedriger Dichte (Low-Density Liquid Water, LDL, $\rho = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$), flüssiges Wasser hoher Dichte (High-Density Liquid Water, HDL, $\rho = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$), amorphes Eis niedriger Dichte (Low-Density Amorphous Ice, LDA, $\rho = 0.94 \text{ g cm}^{-3}$) und amorphes Eis hoher Dichte (High-Density Amorphous Ice, HDA, $\rho = 1.17 \text{ g cm}^{-3}$). Daher schlugen Engemann et al. eine strukturelle Beziehung zwischen der Schmelzschicht und hochdichten flüssigen oder amorphen Wasserstrukturen vor.

Wir vergleichen nun unsere Ergebnisse aus Abbildung 3 mit der Temperaturabhängigkeit von D_t für normales und unterkühltes (238–273 K) flüssiges Wasser, amorphes festes Wasser (ASW:LDA, 150–160 K), kristallines Eis^[53] und HDA.^[54] In allen Tonmineralen liegt D_t viel niedriger als für unterkühltes Wasser. Jedoch sind die Werte für D_t vier oder fünf Größenordnungen höher als die für ASW/Eis (Abbildung 3 in Lit. [53]) und HDA.^[54] Daher kommen wir zu dem Schluss, dass die grenzflächeninduzierte Schmelzschicht flüssig und kein amorpher Festkörper ist. Dies stimmt mit Ergebnissen aus inelastischer Neutronenstreuung von Zanotti et al.^[55] überein. In dieser Arbeit wurde in Vycor-Proben mit adsorbierten Wassermonolagen, welche von 77 bis 280 K erwärmt wurden, ebenfalls flüssiges Wasser gefunden.^[55] Bei 240 K beobachteten sie, dass sich das flüssige Wasser an der Grenzfläche von einer Flüssigkeit niedriger Dichte zu einer Flüssigkeit hoher Dichte verändert. Alle in Abbildung 3 gezeigten D_t -Werte wurden bei Temperaturen von mehr als 240 K erhalten, d. h. $T^{-1} < 4.17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Nach Zanotti et al.^[55] würde dies bedeuten, dass in der Schmelzschicht lediglich HDL-Wasser mit nahezu konstanten D_t -Werten vorkommen sollte, was unserem Ergebnis widerspricht. Unterkühltes flüssiges Wasser setzt sich jedoch aus einer räumlich und zeitlich schwankenden Mischung von LDL und HDL zusammen.^[56,57]

Darüber hinaus beobachtete die Nilsson-Gruppe an stark unterkühlten Wassertropfen in Experimenten mit Femtosekunden-Röntgenlaserpulsen kürzlich einen Widom-Übergang.^[52] Selbst bei Normalbedingungen oberhalb der Widom-Linie existieren LDL-Fluktuationen im vorwiegend aus HDL bestehenden Wasser. Diese LDL-Komponente kann sich in der Nähe von Festkörpergrenzflächen anreichern. Zusätzlich haben Neutronenbeugungs- und MD-Simulationen von Soper und Ricci^[58] und Mishima und Stanley^[59] gezeigt, dass LDL

„strukturierter“ ist, während HDL „flüssigkeitsähnlicher“ ist. Dies impliziert in LDL eine langsamere Diffusion im Vergleich zu HDL. Daher schlagen wir vor, dass die Schmelzschicht nahe der festen Oberfläche einen erhöhten Anteil von „strukturiertem“ LDL enthält. Diese Interpretation stimmt auch mit den SFG-Ergebnissen von Sánchez et al.^[12] überein.

Ausgehend von obiger Diskussion schlagen wir folgendes Szenario für die strukturelle Veränderung des in porösen Tonmineralen eingeschlossenen Eises vor (Abbildung 4). Beim Erwärmen bildet das in Tonmineralen eingeschlossene Eis Ih eine flüssige Schmelzschicht. Bis $T_m - T = 4 \text{ K}$ liegt die Dicke dieser flüssigen Grenzflächenschicht bei etwa 2 nm oder weniger. Diese Flüssigkeit besteht hauptsächlich aus stärker „strukturiertem“ LDL-Wasser, da HDL-Fluktuationen in der Nähe von Eis und Tonmineral unterdrückt werden. Bei höheren Temperaturen beginnt sich in Regionen, in denen die Wassermoleküle weiter von Ton- und Eisgrenzflächen entfernt sind, eine HDL-Komponente mit schnellerer translatorischer Diffusion zu entwickeln. Die räumlichen und zeitlichen Fluktuationen zwischen den LDL- und HDL-Anteilen führen zu einem kontinuierlichen Anstieg der Diffusionskonstante anstelle eines scharfen Übergangs, wie in Abbildung 3 gezeigt.

Dieser der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht zugrundeliegende Mechanismus hat folgende Auswirkungen: Die sehr geringe Reibung, die an Eis/Festkörper-Grenzflächen beobachtet wird, erklärt sich durch das Vorhandensein eines dünnen Films aus flüssigem Wasser. Abgesehen vom Schmelzen des Eises, das durch Energiedissipation aus der Reibung verursacht wird, wird dieser Flüssigkeitsfilm auch durch die hier untersuchte intrinsische grenzflächeninduzier-

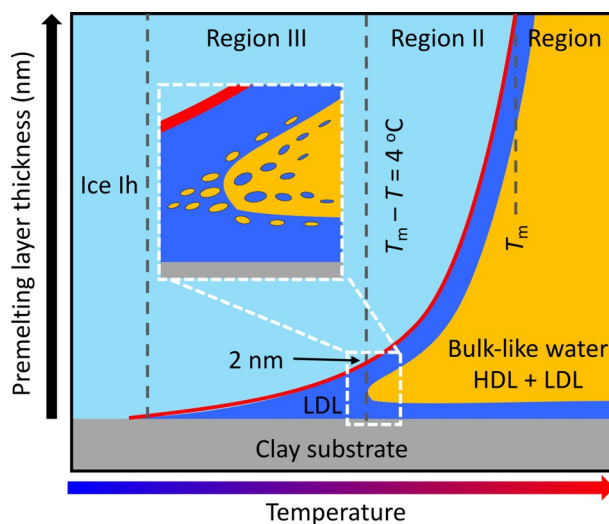


Abbildung 4. Schematische Darstellung der strukturellen Entwicklung des in porösen Tonmineralen eingeschlossenen Eises bei Erwärmung. Die rote Linie zeigt das Wachstumsgesetz der Schmelzschicht für Kaolin. Die Parameter stammen aus einer Hochenergie-Röntgenbeugungsstudie, welche an derselben Kaolincharge durchgeführt wurde.^[41] Der hellblaue Bereich stellt Eis Ih dar, der dunkelblaue Bereich LDL-Wasser und der orangefarbene Bereich volumenartiges flüssiges Wasser, welches aus einer LDL + HDL-Mischung besteht. Räumliche und zeitliche Fluktuationen in die LDL- und HDL-Phasen erscheinen beiderseits des Übergangs (Detailabbildung).

te Schmelzschicht verursacht. Reibungskräfte werden durch die Oberflächenrauigkeit und die Viskosität $\eta_i = k_B T / (6\pi D_i r)$ des Grenzflächenwassers beeinflusst. Letztere steht über die Stokes-Einstein-Beziehung in direktem Zusammenhang mit der Diffusion. Experimente zur Bestimmung der Grenzflächenwasserviskosität aus Reibungskräften ergeben η_i -Werte die bis zu einem Faktor 20 höher als jene von unterkühltem Wasser im Volumen η_b sind.^[22] Im Gegensatz dazu ergeben unsere QENS-Experimente Werte von $\eta_i/\eta_b \leq 2$. Dieser Quotient ist damit in etwa eine Größenordnung kleiner als jener, welcher unter der Annahme ideal glatter Grenzflächen aus den Scherkräften in Reibungsexperimenten berechnet wurde. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit der Oberflächenrauigkeit für eine quantitative Beschreibung der Reibung an Eis/Festkörper-Grenzflächen. Unsere Ergebnisse tragen damit zum Verständnis der Reibung an Eis/Festkörper-Grenzflächen bei.

Die Viskosität innerhalb der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht kann des Weiteren die mechanischen Eigenschaften von Permafrost beeinflussen. In solchen teilweise gefrorenen Eis/Mineral-Kompositen werden die Materialeigenschaften nicht einfach durch die Summe der Einzelkomponenten bestimmt. Für technische Verbundwerkstoffe ist bekannt, dass Grenzflächen, die Füllstoff und Matrix verbinden, von entscheidender Bedeutung sein können. Gleichsam beeinflussen Viskosität und Dicke der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht die Haftung zwischen Mineralpartikeln und Eis. Daher ist zu erwarten, dass die Schmelzschicht die viskoelastischen Eigenschaften des Permafrosts beeinflusst. Darüber hinaus können Grenzflächen auch für die Migration von Verunreinigungen in Verbundwerkstoffen von Bedeutung sein. So ist beispielsweise die Mobilität von Pflanzennährstoffen und Verunreinigungen innerhalb der Tonmineralen und Eiskristallen sehr gering. Daher kann ihre Diffusion entlang von Grenzflächen, trotz des geringen Volumenanteils der Schmelzschicht, den dominierenden Transportmechanismus darstellen. Wenn sich die Temperatur dem Schmelzpunkt nähert, nimmt die Dicke der Schmelzschicht zu. Im Zusammenhang mit der globalen Erwärmung könnte daher die Viskosität innerhalb der grenzflächeninduzierten Schmelzschicht zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Zusammenfassung

Hier wurde die Temperaturabhängigkeit des translatorischen Selbstdiffusionskoeffizienten D_t von Wasser innerhalb der flüssigen grenzflächeninduzierten Schmelzschicht in drei verschiedenen Ton/Eis-Nanokompositen mithilfe von QENS untersucht. Hierbei konnten drei Temperaturbereiche mit spezifischem Verhalten identifiziert werden. Bei niedriger Temperatur $T_m - T > 4$ K (Region III) wurde eine reduzierte Wassermobilität innerhalb der Schmelzschicht im Vergleich zu unterkühltem Wasser gemessen. Es wird vermutet, dass die Wassermoleküle innerhalb der Schmelzschicht von weniger als 2 nm Dicke eine LDL-Struktur ausbilden. In dieser Region zeigt D_t eine klare Korrelation mit der Stärke der Wasser-Substrat-Wechselwirkung. Die Reduktion in der Mobilität ist beim geladenen hydrophilen Vermikulit am stärksten

ausgeprägt, gefolgt von Kaolin und dem hydrophoberen Talk. In allen Tonmineralen nimmt bei $T_m - T < 4$ K (Region II) D_t stark mit der Temperatur zu. Dieser Effekt erklärt sich durch den abnehmenden Anteil an Wassermolekülen, welche sich in unmittelbarer Nähe der Fest/Flüssig-Grenzfläche befinden, wodurch der HDL-Anteil in der Schmelzschicht zunimmt.

Diese Ergebnisse können einen Beitrag zum Verständnis der Reibung an Eis/Festkörper-Grenzflächen leisten. Darüber hinaus wurde die Relevanz für die Wassermobilität in teilweise gefrorenen Böden aufgezeigt. Beispiele stellen der Transport von Gastmolekülen wie Pflanzennährstoffen oder Schadstoffen innerhalb der Schmelzschicht und geochemische Reaktionen wie z.B. Ionenaustauschprozesse an Eis/Mineral-Grenzflächen dar.

Danksagung

Die QENS-Experimente wurden am TOFTOF-Instrument am Heinz Maier-Leibnitz-Zentrum (MLZ) durchgeführt, welches von der Technischen Universität München, Garching, Deutschland, betrieben wird. Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung des MLZ bei der Durchführung der Neutronenexperimente. Wir danken Henning Weiss (MPI-P) und Josef Huber (FRMII) für technische Unterstützung während der QENS-Experimente, Maren Müller, Helma Burg, Rüdiger Berger (MPI-P) für SEM- und AFM-Messungen, Katrin Amann-Winkel (Univ. Stockholm) für hilfreiche Diskussionen sowie Timon Tausendpfund (Univ. Mainz) für die deutsche Übersetzung. J.M. und M.M. danken der MAINZ Graduate School of Excellence (Exzellenzinitiative DFG/GSC 266) und H.L. dem China Scholarship Council (CSC). Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Grenzflächeninduziertes Schmelzen · Permafrost · Quasielastische Neutronenstreuung · Wassermobilität

-
- [1] J. F. Van Der Veen, *Surf. Sci.* **1999**, *433*, 1–11.
 - [2] X. Z. Wu, B. M. Ocko, E. B. Sirota, S. K. Sinha, M. Deutsch, B. H. Cao, M.-W. Kim, *Science* **1993**, *261*, 1018–1021.
 - [3] Y. Yang, M. Asta, B. B. Laird, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 96102.
 - [4] Y. Nagata, T. Hama, E. H. G. Backus, M. Mezger, D. Bonn, M. Bonn, G. Sasaki, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1006–1015.
 - [5] R. Rosenberg, *Phys. Today* **2005**, *58*, 50–55.
 - [6] J. G. Dash, A. W. Rempel, J. S. Wettlaufer, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 695.
 - [7] M. Faraday, *Philos. Mag.* **1859**, *17*, 162–169.
 - [8] R. R. Gilpin, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *77*, 435–448.
 - [9] A. Döppenschmidt, H.-J. Butt, *Langmuir* **2000**, *16*, 6709–6714.
 - [10] S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki, A. Snigirev, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 205701.

- [11] S. Schöder, H. Reichert, H. Schröder, M. Mezger, J. S. Okasinski, V. Honkimäki, J. Bilgram, H. Dosch, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 95502.
- [12] M. A. Sánchez, T. Kling, T. Ishiyama, M.-J. van Zadel, P. J. Bisson, M. Mezger, M. N. Jochum, J. D. Cyran, W. J. Smit, H. J. Bakker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 227–232.
- [13] M. M. Conde, C. Vega, A. Patrykiewicz, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 014702.
- [14] D. T. Limmer, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C505.
- [15] B. Slater, A. Michaelides, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 172–188.
- [16] Y. Li, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9631–9637.
- [17] K. Watanabe, T. Wake, *Cold Reg. Sci. Technol.* **2009**, *59*, 34–41.
- [18] J. S. Wettlaufer, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2516.
- [19] H. Hansen-Goos, J. S. Wettlaufer, *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 31604.
- [20] H. Niinomi, T. Yamazaki, H. Nada, T. Hama, A. Kouchi, J. T. Okada, J. Nozawa, S. Uda, Y. Kimura, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 6779–6784.
- [21] B. Pittenger, S. C. Fain, M. J. Cochran, J. M. K. Donev, B. E. Robertson, A. Szuchmacher, R. M. Overney, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 1–15.
- [22] S. S. Barer, N. V. Churaev, B. V. Derjaguin, O. A. Kiseleva, V. D. Sobolev, *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *74*, 173–180.
- [23] M. Maruyama, M. Bienfait, J. G. Dash, G. Coddens, *J. Cryst. Growth* **1992**, *118*, 33–40.
- [24] I. Bihannic, A. Delville, B. Demé, M. Plazanet, F. Villiéras, L. J. Michot, in *Neutron Appl. Earth, Energy Environ. Sci.*, Springer, Berlin, **2009**, S. 521–546.
- [25] Y. von Hansen, S. Gekle, R. R. Netz, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 118103.
- [26] P. Hoekstra, R. D. Miller, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *25*, 166–173.
- [27] Y. Mizuno, N. Hanafusa, *J. Phys. Colloq.* **1987**, *48*, C1-511.
- [28] F. S. Varley, *Neutron news* **1992**, *3*, 29–37.
- [29] J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S.-H. Chen, A.-J. Dianoux, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1913.
- [30] S. H. Chen, J. Teixeira, *Adv. Chem. Phys.* **1986**, *64*, <https://doi.org/10.1002/9780470142882.ch1>.
- [31] H. Li, L.-L. Zhang, Z. Yi, E. Fratini, P. Baglioni, S.-H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *452*, 2–7.
- [32] L. J. Michot, E. Ferrage, M. Jiménez-Ruiz, *Appl. Clay Sci.* **2016**, *119*, 375–384.
- [33] N. C. Osti, A. Cote, E. Mamontov, A. Ramirez-Cuesta, D. J. Wesolowski, S. O. Diallo, *Chem. Phys.* **2016**, *465*, 1–8.
- [34] V. Marry, E. Dubois, N. Malikova, J. Brey, W. Haussler, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15106–15115.
- [35] M. Bienfait, *Europhys. Lett.* **1987**, *4*, 79.
- [36] M. Bienfait, J. M. Gay, H. Blank, *Surf. Sci.* **1988**, *204*, 331–344.
- [37] M. Bienfait, P. Zeppenfeld, J. M. Gay, J. P. Palmari, *Surf. Sci.* **1990**, *226*, 327–338.
- [38] D. Pan, L.-M. Liu, B. Slater, A. Michaelides, E. Wang, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4562–4569.
- [39] J. W. Cahn, J. G. Dash, H. Fu, *J. Cryst. Growth* **1992**, *123*, 101–108.
- [40] Y. Suzuki, H. Duran, M. Steinhart, M. Kappl, H.-J. Butt, G. Floudas, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1987–1992.
- [41] H. Li, M. Bier, J. Mars, H. Weiss, A.-C. Dippel, O. Gutowski, V. Honkimäki, M. Mezger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 3734–3741.
- [42] J. Qvist, H. Schober, B. Halle, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 144508.
- [43] T. Head-Gordon, G. Hura, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2651–2670.
- [44] K. Röttger, A. Endriss, J. Ihringer, S. Doyle, W. F. Kuhs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, *50*, 644–648.
- [45] E. Chibowski, P. Staszczuk, *Clays Clay Miner.* **1988**, *36*, 455–461.
- [46] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* **1964**, *56*, 40–52.
- [47] M. D. Fayer, N. E. Levinger, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2010**, *3*, 89–107.
- [48] M. D. Fayer, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 3–14.
- [49] D. E. Moilanen, N. E. Levinger, D. B. Spry, M. D. Fayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14311–14318.
- [50] W. J. Smit, H. J. Bakker, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15746–15750.
- [51] K. Amann-Winkel, C. Gainaru, P. H. Handle, M. Seidl, H. Nelson, R. Böhmer, T. Loerting, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 17720–17725.
- [52] K. H. Kim, A. Späh, H. Pathak, F. Perakis, D. Mariedahl, K. Amann-Winkel, J. A. Sellberg, J. H. Lee, S. Kim, J. Park, *Science* **2017**, *358*, 1589–1593.
- [53] R. S. Smith, B. D. Kay, *Nature* **1999**, *398*, 788–791.
- [54] F. Perakis, K. Amann-Winkel, F. Lehmköhler, M. Sprung, D. Mariedahl, J. A. Sellberg, H. Pathak, A. Späh, F. Cavalca, D. Schlesinger, A. Ricci, A. Jain, B. Massani, F. Aubree, C. J. Benmore, T. Loerting, G. Gröbel, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 8193–8198.
- [55] J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel, S.-H. Chen, *EPL Europhys. Lett.* **2005**, *71*, 91.
- [56] L. Kringle, W. A. Thornley, B. D. Kay, G. A. Kimmel, *Science* **2020**, *369*, 1490–1492.
- [57] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8998.
- [58] A. K. Soper, M. A. Ricci, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2881.
- [59] O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature* **1998**, *396*, 329–335.

Manuskript erhalten: 29. September 2020

Veränderte Fassung erhalten: 11. November 2020

Akzeptierte Fassung online: 25. November 2020

Endgültige Fassung online: 25. Februar 2021