

## MATERIALIEN UND STOFFE

*Wasser tritt in einer Vielzahl von festen Phasen auf, die seit langem Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung sind. Ein Verständnis dieser Polymorphie erlaubt vertiefte Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen mit Konsequenzen für unser Verständnis der Rolle von Wasser auch in biologischen Systemen. Die Eisphasen sind dabei durch einige ungewöhnliche Materialeigenschaften interessant. So ist Eis einerseits derart fest, dass es Transatlantik-Schiffe in Wracks verwandelt und Gesteine am Boden von polaren Gletschern zu Staub zermahlt. Wenn man die normalisierte Festigkeit betrachtet, gehört das Material Eis mit zu den Rekordhaltern. Andererseits ist es offensichtlich, dass Gletscher fließen, Eis also plastisch sehr verformbar ist.*

# Eiskalte Kristalle

Geomaterial und Modellsubstanz

Werner F. Kuhs

Tiefere Einblicke in das ungewöhnliche Verhalten von Eis erhalten Wissenschaftler durch Betrachtung der Kristallstruktur und der darin enthaltenen Defekte. Auch die Eisoberflächen und die Grenzflächen zwischen Eiskörnern spielen für die Materialeigenschaften eine große Rolle. Die molekulare Ordnung ist dort gestört, nahe am Schmelzpunkt spricht man sogar von einer »quasi-flüssigen« Schicht. Diese Schichten spielen beispielsweise bei Sintervorgängen im Schnee eine wichtige Rolle. Das allgemeine Interesse an Eis und die Tatsache, dass Experimente in Schmelzpunktnähe experimentell relativ leicht durchführbar sind, haben dazu geführt, dass Eis häufig als Modell für das schwerer zugängliche Hochtemperatur-Verhalten keramischer Werkstoffe verwendet wird.

### Kristallstruktur und Phasendiagramm

Eis in seiner gewöhnlichen Form (mit dem wissenschaftlichen Namen Eis Ih) hat schon in den Anfängen der Materialwissenschaften eine große Rolle gespielt. Aufbauend auf Johannes Kepler (1571–1630) und René Descartes (1596–1650) hatte sich John Dalton (1766–1844) bereits 1808 daran versucht, die äußere hexagonale Form mit einem inneren atomaren Aufbau in Zusammenhang zu bringen. Der Zusammenhang von Kristallstruktur und äußerer Form ist im Fall der hexagonalen Schneeflocke (Abbildung 1) besonders offensichtlich. Aber auch andere Materialeigenschaften hängen von den Symmetrieeigenschaften ab. Am Anfang jedes Materialverständnisses steht daher die atomare oder molekulare Struktur. Wassermoleküle umgeben sich fast immer in tetraedrischer Form mit vier Nachbarn mit der Konsequenz, dass Eis bei weitem keine dichte Packung besitzt (hier wären zwölf nächste Nachbarn gefordert), sondern eine recht offene Struktur geringer Dichte annimmt; Eis Ih ist denn auch weniger dicht als flüssiges Wasser – eine der berühmten Anomalien des Wassers. Dabei ist die Orientierung der Wassermoleküle

mit wenigen Ausnahmen nicht regelmäßig, sondern statistisch, wobei die Natur immerhin Spielregeln beachtet, die als »Eisregeln« bezeichnet werden. Diese Regeln besagen, dass (1) jedes Wassermolekül tetraedrisch von vier Nachbarmolekülen umgeben ist, dass (2) sich zwischen jedem Sauerstoffpaar ein und zwar genau ein Wassermolekül befindet, das die beiden Sauerstoffe über eine so genannte Wasserstoffbrücke bindet. Weiterhin gilt, dass (3) die Wassermoleküle intakt bleiben, also jedes Sauerstoffatom zwei Wasserstoffatome an sich bindet und mit zwei weiteren Wasserstoffatomen über eine Wasserstoffbrücke verbunden ist.

Schon bei der Anordnung der übernächsten Nachbarn gibt es aber eine Vielzahl von Möglichkeiten, die insbesondere bei höheren Drücken, aber auch in der Flüssigkeit auftreten, und in den vielen bekannten Eisphasen höherer Dichte ihren Ausdruck finden. Zwölf dieser kristallinen Eisphasen sind bekannt; vier davon wurden erstmals in Göttingen genauer untersucht: Eis II und III von Gustav Tammann in den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts, Eis Ic (eine metastabile kubische Eisvariante, die beispielsweise beim Erwärmen von amorphem Eis entsteht) von Hans König in der Göttinger Experimentalphysik in den 1940er Jahren sowie als jüngstes Mitglied der Familie das metastabile Eis XII vor wenigen Jahren in den Laboren des Geowissenschaftlichen Zentrums der Universität Göttingen. Weitere Überraschungen in den nächsten Jahren sind nicht auszuschließen.

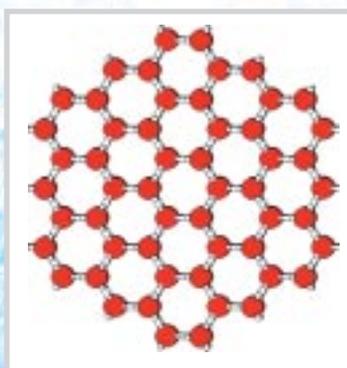


Abbildung 1: Sauerstoffgerüst der Kristallstruktur von Eis Ih mit Blick auf die hexagonale Basisebene mit sichtlicher Analogie zur Form einer Schneeflocke



Schließlich ist der Kristallisationsvorgang häufig ein so genannter Ostwaldscher Stufenprozess (nach dem Chemiker und Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald, 1853–1932), bei dem metastabile Zwischenphasen gebildet werden – wenn sie denn existieren. Bei dem vorhandenen topologischen Reichtum von Strukturen mit tetraedrischer Anordnung der Moleküle oder Atome – mehr als 200 sind bekannt – ist die Existenz weiterer Eisphasen recht wahrscheinlich. Aber nicht alle lassen sich für eine eindeutige Charakterisierung lange genug stabilisieren, bevor sie in die Endzustände gelangen.

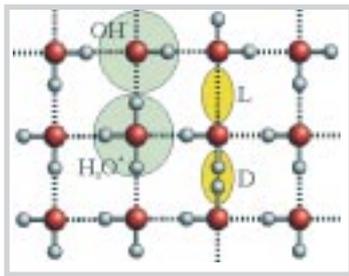


Abbildung 2: Wichtige Punktdefekte im Eis; die tetraedrische Konnektivität der Wassermoleküle ist hier in zweidimensionaler Form als so genannten »Quadrat-Eis« symbolisch dargestellt. Die ionischen Defekte entsprechen geladenen  $\text{H}_3\text{O}^+$  beziehungsweise  $\text{OH}^-$  Ionen, wie sie auch im flüssigen Wasser vorkommen. Ein Bjerrum L-Defekt (»L« wie »leer«) entspricht einem fehlenden Wasserstoffatom entlang der gedachten Wasserstoffbrückenbindung, ein Bjerrum D-Defekt (»D« wie »doppel«) einer mit zwei Wasserstoffatomen besetzten Bindung.

## Defekte im Eis

Ein besonderes Augenmerk verdienen auch die Defekte in den Eisstrukturen, da sie für eine Reihe von Eigenschaften von großer Bedeutung sind. Neben Punktdefekten wie Fehlstellen und Zwischengitterplätzen, bei denen Wassermoleküle aus der strengen Anordnung eines idealen Kristalls heraustreten, gibt es Eis-spezifische Defekte in Gestalt der so genannten Bjerrum-Defekte (D- und L-Defekt) und der ionischen De-

fekte ( $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ ), die jeweils andere Verletzungen der Eisregeln darstellen (Abbildung 2). Beide spielen, allerdings mit unterschiedlicher Gewichtung in Abhängigkeit von der Temperatur, bei Wachstum und Rekristallisation sowie bei der Deformation von Eis eine große Rolle. Bjerrum-Defekte sind in besonderer Häufigkeit um lineare Störungen des Gitterbaus wie Versetzungen sowie in Eisgrenzflächen vorhanden. So kann die Beweglichkeit von Bjerrum-Defekten die plastische Deformation erheblich erleichtern, da durch das Aufeinandertreffen eines L- und D-Defektes sich diese gegenseitig auslöschen und die kristalline Ordnung in dem durch die plastische Deformation gestörten Kristall auf diese Weise wenigstens in Teilen wieder herstellen. Einblicke in dieses Geschehen auf molekularer Ebene zu erhalten ist nicht leicht; hier spielen dielektrische und Kernspin-Resonanzverfahren eine große Rolle. Auch die heute sonst so wirkungsvolle molekulare Computersimulation hat bei Wasser und Eis noch immer ihre Grenzen, da die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen extrem komplex sind und wohl nicht in rechnerisch effizienter Weise beschrieben werden können. So bleiben Experimente weiterhin unerlässlich.

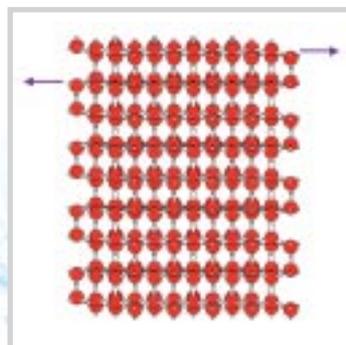


Abbildung 3: Sauerstoffgerüst der Kristallstruktur von Eis Ih mit seitlichem Blick auf die Stapel aus hexagonalen Doppelschichten. Gleitvorgänge bei der plastischen Verformung verschieben diese Doppelschichten gegeneinander, hier gekennzeichnet durch die beiden Pfeile.

## Verformung von Eis

Während Eis bei kürzeren, hohen Belastungen zerbricht, sich also spröde verhält, fließt polykristallines Eis der Gletscher und Eisschilde durch stetige plastische Verformung. Dieses plastische Fließen ist eine Kombination von zweidimensionalen Gleitvorgängen sowie einer Wanderung von Korngrenzen und Versetzungen (Abbildung 3). In einer langjährigen Zusammenarbeit mit dem Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI) in Bremerhaven sowie dem Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) in Grenoble (Frankreich) haben wir am Göttinger Geowissenschaftlichen Zentrum in der Abteilung Kristallographie verschiedene Fragestellungen zur Mikrophysik der polaren Eisschilde bearbeitet. Das Wechselspiel von Stofftransport und Eisverformung stand dabei im Blickpunkt des Interesses. Obschon das makroskopische Verformungsverhalten von Eis in so genannten »Kontinuumsmodellen« recht gut charakterisiert ist und in »Fließgesetzen« ihren Ausdruck findet, bleiben viele Fragen hinsichtlich der mikroskopischen Mechanismen offen.

Erstmals nachgewiesen wurde von uns die Rolle von Gleitbändern als Transportbahnen für Gasmoleküle. Diese Beobachtungen sind von Bedeutung, da für eine Klimarekonstruktion über die Spurengase der arktischen und antarktischen Eisbohrkerne auch mögliche lokale Stoffflüsse berücksichtigt werden müssen. Gleitbänder sind Schwächezonen parallel zu den hexagonalen Ebenen eines Eiskristalls, an denen zwei Teile eines Eiskristalls besonders leicht gegeneinander verschoben werden können und die wahrscheinlich besonders reich an Defekten sind. Erstmals optisch nachgewiesen wurde darüber hinaus, dass die plastische Deformation in bedeutendem Maße genau über diese Gleitbänder erfolgt. Das ist

ein wichtiger erster Schritt, um vom bisherigen Kontinuumsmodell der Eisverformung zu einer detaillierten mikrostrukturellen Beschreibung zu gelangen. Darauf aufbauende mikroskopische Fließ-Modelle sind nötig, um eine verbesserte Alters-Tiefen-Korrelation der Eisbohrkerne zu erhalten. Eine Altersfestlegung von Bohrkernen vor allem für größere Tiefen erfolgt in erster Linie über das Fließverhalten der Eisschilde; Fließmodelle bilden daher die Grundlage jeder Klimarekonstruktion aus Eisbohrkernen.

**Anisotropie und »kubisches« Eis**

Die Anisotropie (Richtungsabhängigkeit) der Deformation von Eiskristallen ist seit langem bekannt. In diesem Sinne verhält sich ein Eis Ih Einkristall wie ein Spielkartenstapel mit einer extrem leichten plastischen Verformbarkeit senkrecht auf die Stapelrichtung und einer viel schwierigeren Deformation in allen anderen Richtungen. Interessanterweise findet man massive Störungen der idealen Stapelfolge in Form des bereits erwähnten »kubischen« Eises (Eis Ic), wie von uns schon vor einigen Jahren gezeigt werden konnte. Vor kurzem konnte unsere Arbeitsgruppe mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten nachweisen, dass dieses stapelfehlgeordnete »kubische« Eis bei viel höheren Temperaturen gebildet werden kann als bisher angenommen wurde. Ging man bisher von einer maximalen Temperatur von 190 Kelvin aus, wurden von uns Temperaturen bis zu 240 Kelvin nachgewiesen. Damit rückt die Bildung von Eis Ic in der Tropopause der Atmosphäre (mit einer Temperatur von circa 217 Kelvin) in den Bereich des Möglichen. Da »kubisches« Eis bereits bei geringeren Wasserdampfübersättigungen als Eis Ih kondensiert, muss nun von einer rascheren Dehydrierung der Atmosphäre ausgegangen werden als bisher aus der Kenntnis der Dampfdrücke von Eis Ih ange-

nommen wurde. Die resultierenden Auswirkungen auf die Entwicklung von Zirrus-Wolken in Höhe der so genannten Tropopause (so nennt man die Atmos-

phärenschicht in acht bis 17 Kilometer Höhe über der Erde) werden in Modellierungen der Atmosphäre bislang nicht berücksichtigt – mit entsprechenden Konsequen-

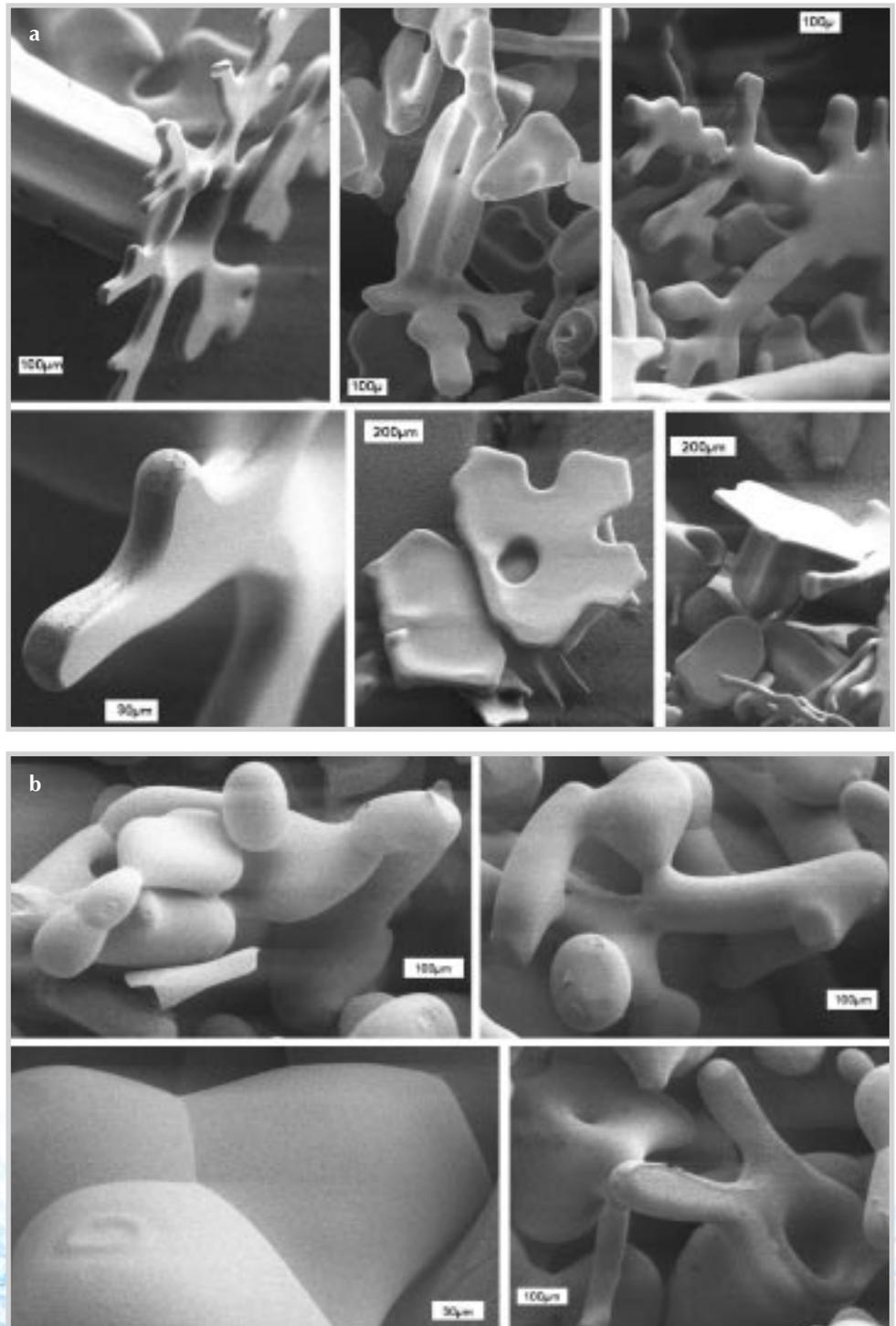


Abbildung 4: Kryo-Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Schneekristallen in verschiedenen Stadien der Schneemetamorphose unter isothermen Bedingungen bei minus vier Grad Celsius: a) Zustand nach einem Tag b) Zustand nach 14 Tagen. Deutlich sichtbar ist die zunehmende Rundung der Kristalle unter fast völligem Verlust der Ausgangs-Morphologie sowie das teilweise Zusammenwachsen von Körnern mit deutlich sichtbaren Korngrenzen.

zen auf die Klimaprognostik. Vielleicht erklärt »kubisches« Eis auch das Auftreten einer ungewöhnlichen Halo-Erscheinung, die nach seinem Erstbeobachter im Jahr 1629, dem Jesuitenpater Christoph Scheiner, genannt wurde. Halos werden durch Lichtreflexionen an Eiskristallen in der Atmosphäre verursacht und zeigen charakteristische Ablenkwinkel, aus denen auf Art und Orientierung der Kristalle in der Atmosphäre geschlossen werden kann. Nach Edward Whalley kann der Ablenkwinkel von 28 Grad in Be-

ne Reihe von Möglichkeiten zur Beobachtung physikalischer und materialwissenschaftlicher Phänomene. So ist beim Formen von Schneebällen ein so genannter Sintervorgang zu beobachten, der zu einer Verfestigung von pulverförmigem Schnee führt. Auch der sich selbst überlassene Pulverschnee ändert – sehr zum Leidwesen der Skifahrer – seinen Zustand im Verlauf von einigen Tagen in einem Prozess, der Metamorphose genannt wird und der ebenfalls zu einer Verdichtung führt. Diese Schneemetamorphose (Abbildung 4) ist von großer praktischer Bedeutung, beispielsweise bei der Lawinenvorhersage. Sie ist aber auch von Bedeutung bei der Analyse der arktischen und antarktischen Eisbohrkerne im Hinblick auf die Frage, ab welchem Zeitpunkt die in einer Schneeschicht zunächst zirkulierende Luft von der umgebenden Atmosphäre abgeschlossen wurde. Derzeit ist es noch nicht möglich, genaue Vorhersagen über das Schicksal frisch gefallenen Schnees zu machen. Dies liegt zum einen daran, dass Schneekristalle in ihrem Erscheinungsbild eine überwältigende morphologische Vielfalt zeigen. Zum anderen fehlen bislang brauchbare physikalisch basierte Modelle, die eine Beschreibung der komplexen Formveränderungen ermöglichen. In einer Zusammenarbeit mit dem LGGE (Grenoble) wurden durch eine Kombination von kryoelektronenmikroskopischen Untersuchungen und Messungen der Änderung der spezifischen Oberflächen Grundlagen für eine quantitative Beschreibung der Schneemetamorphose gelegt. Vieles deutet darauf hin, dass eine Beschreibung als Ostwald-Reifung (das heißt eine durch das Bestreben der Natur nach Verringerung der Grenzflächenenergie angetriebene Rundung und Vergrößerung der Kristallite auf Kosten spitzer Formen und kleinerer Kristallite) ein gangbarer Weg zur Vorhersage sein

könnte. Aber auch hier tauchen Probleme auf, da die Ostwald-Reifung im Falle von Schnee zwar die Änderung der spezifischen Oberfläche, nicht aber die Änderung der Morphologie selbst beschreiben kann. Hier können vielleicht tomographische Messungen der Krümmungsradien mittels Synchrotron-Röntgenstrahlen weiterhelfen, um eine vollständige Beschreibung der Metamorphose in einem vorhersagefähigen Modell zu erreichen.

Ein Großteil der Schneemetamorphose erfolgt durch einen Transport von Wassermolekülen über die Gasphase, bei dem Schneekristalle Material an exponierten Stellen durch Sublimation verlieren und an anderen Stellen durch Kondensation wieder anlagern; dieser Prozess führt zu einer generellen Rundung der Kristallite. Ein weiterer Prozess, der insbesondere bei fortgeschrittener Verdichtung sowie bei der plastischen Deformation eine große Rolle spielt, ist der Transport von Wassermolekülen an und über Korngrenzen. Hier spielt die besondere molekulare Struktur von Eisoberflächen und Eisgrenzflächen eine entscheidende Rolle. Es gibt mittlerweile eine Vielzahl von experimentellen Nachweisen, dass diese Oberfläche schon deutlich unterhalb des Schmelzpunktes eine defektreiche »quasi-flüssige« molekulare Struktur besitzt. Die erhöhte Beweglichkeit der äußersten Moleküle lässt sich selbst bei Temperaturen von -180 Grad Celsius noch nachweisen; die »quasi-flüssige« Schicht nimmt mit Annäherung an den Schmelzpunkt an Dicke zu und erreicht einige 10er bis 100er Nanometer (nm) zwischen minus einem Grad und dem Schmelzpunkt. Die Zahlenangaben schwanken sehr stark je nach gewählter Untersuchungsmethode, da jedes Verfahren auf anderen Wechselwirkungen beruht, die auf häufig ebenfalls anderen Zeitskalen abgetastet werden. Diese »quasi-flüssigen« Schichten

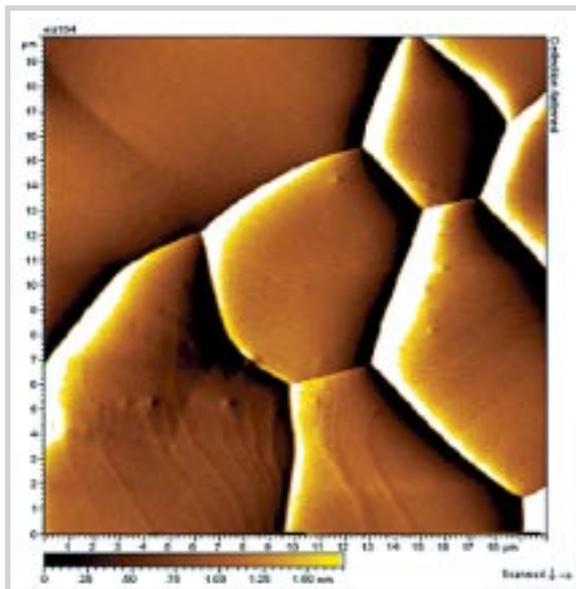


Abbildung 5: Aufnahme mit dem atomaren Kraftmikroskop (AFM) einer Eisoberfläche bei -25 Grad Celsius mit deutlich sichtbaren Korngrenzen. Die Farbschattierungen entsprechen einem Tiefenprofil von ca. 20 Nanometer; die tiefsten Punkten bei der Abtastung liegen in den Korngrenzen. Dort dringt auf Grund der »quasi-flüssigen« Schicht die Messspitze am tiefsten in die Eisoberfläche ein.

zug auf die Sonne zwanglos durch Eis Ic Kristalle in oktaedrischer Ausbildung erklärt werden, deren Auftreten in der Atmosphäre allerdings nach bisherigen Kenntnissen als sehr unwahrscheinlich galt. So findet eine vor beinahe 400 Jahren gemachte Beobachtung eine späte experimentelle Rechtfertigung.

### Schneebälle und Schneemetamorphose

Der unseren täglichen Erfahrungen zugängliche Schnee bietet ei-

ermöglichen die so genannte Regeneration, bei der beispielsweise ein Draht durch einen Eisblock wandert, ohne ihn zu zerteilen. Sie ermöglichen auch das Formen von Schneebällen und spielen eine Hauptrolle beim Schlittschuh-Gleiten auf Eis sowie bei Wachstum und Morphogenese von Schneekristallen. Eine Möglichkeit, den Charakter der »quasi-flüssigen« Eisoberflächen zu untersuchen, bietet die atomare Kraftmikroskopie (AFM). Eis und Schnee können damit in ihrer natürlichen, wasserdampfgesättigten Umgebung in sehr guter Auflösung betrachtet werden und durch Variation der Umgebungsbedingungen können auch Wachstums- und Sublimationsvorgänge in-situ untersucht werden. Dies ist nicht einfach zu bewerkstelligen, doch

erhoffen wir uns davon weitere Einblicke in das faszinierende dynamische Geschehen in diesem alltäglichen Material (Abbildung 5).

#### Zusammenfassung

Schnee und Eis sind – trotz ihrer Bedeutung in der Meteorologie und den Geowissenschaften, in unserer Alltagswelt, im Klimageschehen auf der Erde bis hin zur Planetologie – noch immer ungenügend verstandene Festkörper. Experimentelle Untersuchungen bringen neben immer neuen Überraschungen auch ein stetig verbessertes Bild der Vorgänge in diesen Materialien, die vielfach als Modellsubstanzen für Hochtemperaturprozesse in den Silikaten der Gesteine und Keramiken gelten. Über die makroskopischen Beschreibungen der plastischen

Deformation oder der Schneemetamorphose hinaus erhellen in zunehmendem Maße mikroskopische und molekulare Beobachtungen deren physikalische Ursachen. Wichtig sind hier insbesondere Beugungsexperimente, spektroskopische Verfahren, (elektronen-)optische Beobachtungen und die atomare Kraftmikroskopie. Noch sind wir von einem vollen Verständnis eine gute Wegstrecke entfernt, nicht zuletzt auf Grund der Komplexität der molekularen Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen.

Auch wenn das Verständnis wächst, die Faszination bleibt, vielleicht auf Grund der Tatsache, dass selbst in den vergangenen Jahren immer wieder neue überraschende Phänomene entlang des Weges entdeckt wurden. ◀

Ice and snow are amongst the best studied but least understood materials. Their macroscopic properties depend on the crystal structure as well as on the number and nature of defects, some of which are ice-specific. Micro-structural and microphysical investigations by means of various scattering techniques, by optical-, electron- and atomic force microscopy, have allowed us to gain insights into some remarkable properties of ice and snow. In

particular, these studies have provided a better understanding of snow metamorphism and plastic deformation as well as of transport processes in ice. They have also led to the discovery of a new metastable phase of ice, named ice XII. Some of our recent findings have consequences for large-scale processes in the atmosphere, through the accelerated dehydration of the tropopause layer by the formation of so-called »cubic« ice.

#### Literatur:

- Dominé, F., Lauzier, T., Cabanes, A., Legagneux, L., Kuhs, W.F., Techmer, K., Heinrichs, T. (2003): Snow metamorphism as revealed by scanning electron microscopy. *Microscop. Res. Tech.* 62, 33-48.
- Fujara, F., Wefing, S., Kuhs, W.F. (1988): Direct Observation of Tetrahedral Hydrogen Jumps in Ice. *J.Chem.Phys.* 88 (1988) 6801-6809.
- Kipfstuhl, J., Pauer, F., Kuhs, W.F., Shoji, H. (2001): Air bubbles and clathrate hydrates in the transition zone of the NGRIP deep ice core. *Geophys. Res. Letters* 28, 591-594.
- König, H. (1943): Eine kubische Eismodifikation. *Z.Kristallographie* 105, 279-286.
- Kuhs, W.F., Genov, G., Staykova, D.K., Hansen, T. (2004): Ice perfection and the onset of anomalous preservation of gas hydrates. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 6, 4917-4920.
- Kuhs, W.F., Lehmann, M.S. (1987): The structure of ice Ih. *Water Science Reviews* (Ed. Franks) 2, 1-65.
- Lobban, C., Finney, J.L., Kuhs, W.F. (1998): The structure of a new phase of ice. *Nature* 391, 268-270.
- Lobban, C., Finney, J.L., Kuhs, W.F. (2000): The structure and ordering of ices III and V. *J. Chem. Phys.* 112, 7169-7180.
- Murphy, D.M. (2003): Dehydration in solid clouds is enhanced by a transition from cubic to hexagonal ice. *Geophys. Res. Letters* 30, 2230; doi:10.1029/2003GL018566.
- Petrenko, V.F., Whitworth, R.W. (1999): *Physics of Ice*. Oxford (Oxford University Press).
- Whalley, E. (1983): Cubic ice in nature. *J.Chem.Phys.* 87, 4174-4179



*Prof. Dr. Werner F. Kuhs, Jahrgang 1952, studierte Mineralogie mit dem Schwerpunkt Kristallographie und Kristallwachstum an der Universität Freiburg, an der er 1975 promoviert wurde. Nach einem sechsjährigen Auslandsaufenthalt am Forschungsinstitut Laue-Langevin in Grenoble (Frankreich) habilitierte er sich 1991 an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe. Seit 1993 ist er Lehrstuhlinhaber für Kristallographie und Mineralogie sowie Leiter der Abteilung Kristallographie des Geowissenschaftlichen Zentrums der Universität Göttingen. Er ist Vizepräsident des internationalen Komitees »Physics and Chemistry of Ice« und Mitglied in der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina.*