

**Einfluss von Dotierstoffen auf die
Dynamik von Eisphasen**

Dielektrische Spektroskopie und
Random-Walk-Simulation

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Karsten Willi Köster, M.Sc.

geboren am 02.02.1988 in Herdecke

November 2017

Erstgutachter: Prof. Dr. Roland Böhmer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Burkhard Geil

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Eisphysik	1
1.1	Das Wassermolekül	3
1.2	Eisregeln, Defekte und Dotierung	4
1.3	Defektpropagation	7
1.4	Nullpunktsentropie	8
1.5	Eisphasen	10
1.5.1	Hexagonales Eis I_h und Eis XI	14
1.5.2	Kubisches Eis I_c	15
1.5.3	Eis II	17
1.5.4	Eis III und Eis IX	18
1.5.5	Eis IV	18
1.5.6	Eis V und Eis XII	19
1.5.7	Eis VI und Eis XV	20
1.5.8	Eis VII und Eis VIII	21
1.5.9	Eis XII und Eis XIV	21
1.5.10	Eis XVI	22
1.5.11	Eis XVII	23
1.5.12	Eis X	24
2	Dielektrische Spektroskopie	25
2.1	Relaxationsprozesse	26
2.2	Frequenz-Temperatur-Superposition	29
2.3	Arrhenius-Gleichung und -Darstellung	29
2.4	Messaufbau	32
2.5	Probenherstellung	33
2.5.1	Eis V-XIII	34
2.5.2	Eis XII-XIV	34
2.6	Probenpräparation und Einbau	36

3	Dielektrische Messungen	41
3.1	Hochdruckeisphasen	41
3.1.1	Eis XII-XIV	42
3.1.1.1	Undotiertes Eis XII	42
3.1.1.2	Eis XII-XIV - HCl	47
3.1.1.3	Eis XII - KOH	56
3.1.1.4	Eis XII - NaOH	60
3.1.1.5	Eis XII - HBr	64
3.1.1.6	Eis XII - HF	69
3.1.1.7	Eis XII - D ₂ O	73
3.1.1.8	Eis XII-XIV - DCl	77
3.1.1.9	Übersicht Eis XII-XIV	85
3.1.2	Eis V-XIII	91
3.1.2.1	Eis V - H ₂ O	92
3.1.2.2	Eis V-XIII - HCl	95
3.1.2.3	Eis V - KOH	99
3.1.2.4	Eis V - NaOH	103
3.1.2.5	Eis V - D ₂ O	107
3.1.2.6	Eis V - DCl	110
3.1.2.7	Übersicht Eis V	115
3.2	Kubisches und hexagonales Eis	117
3.3	Zusammenfassung der dielektrischen Messungen	129
4	Random-Walk-Simulation mit Eisregeln	135
4.1	Einführung	135
4.2	Vorstellung des Eismodells	136
4.3	Random-Walk-Simulation	138
4.4	Erzeugung von Eisstrukturen	139
4.5	Validierung der Eisstrukturen	142
4.5.1	Dipol- und Quadrupolmoment	142
4.5.2	Orientierungsverteilungen	146
4.5.3	Kirkwood-Faktor	146
4.6	Dynamik einzelner Defektypen	149
4.7	Einfluss des Finite-Size-Effekts auf die Defektdiffusion	152
4.8	Dotierung der Eisstrukturen	155
4.9	Paarkorrelationsfunktion	161
4.10	Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	166
5	Zusammenfassung und Ausblick	167
	Literaturverzeichnis	I

Eigene Veröffentlichungen	XV
A Programmstruktur	XVII
B Perkolation auf dem Eisgitter	XIX

Kapitel 1

Einführung in die Eisphysik

Wasser ist einer der sonderbarsten Stoffe, die wir auf unserem Planeten Erde oder vielleicht sogar im gesamten Universum kennen. Trotz seines sehr simplen Aufbaus aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom gibt es kein anderes Molekül, welches ein ähnlich kompliziertes Verhalten und Anomalien aufweist. Ferner kommt kein anderer Stoff auf der Erde in allen drei Aggregatzuständen vor. Dies liegt unter anderem an dem relativ hohen Siedepunkt von 100°C , welcher höher als der analoger Verbindungen wie Schwefelwasserstoff (-61°C) oder Selenwasserstoff (-41°C) ist [Ins]. Dadurch beeinflusst Wasser atmosphärische Prozesse auf unserem Planeten wie kein anderer Stoff [Koo15]. Auch die klimatischen Bedingungen unserer Erde werden durch das Verhältnis aus aufgenommener und an den Polen durch das Eis reflektierten Sonnenstrahlung maßgeblich geregelt [Com16]. Wasser besitzt außerdem eine für Flüssigkeiten außergewöhnlich hohe spezifische Wärmekapazität $C_p = 4,18\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei 25°C [Cha] (lediglich der Wert von Ammoniak liegt mit $4,73\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei 23°C höher als der von Wasser [Os18, S. 413]). Diese Eigenschaft lässt Ozeane zu den größten Wärmespeichern unseres Planeten werden [Ros17]. Keine andere Flüssigkeit verhält sich wie Wasser, indem es sich beispielsweise beim Einfrieren ausdehnt und bei 4°C ein Dichtemaximum besitzt [Bal99]. Ohne diese Dichteanomalie wäre es zum Beispiel für Fische unmöglich in einem zugefrorenen See zu überleben, da das Oberflächenwasser ab einer Temperatur unter 4°C nicht nach unten hin absinkt. Aber auch bei der Entstehung von Planeten könnten die Eigenschaften von Eis eine entscheidende Rolle bei der Agglomeration von Staubpartikeln gespielt haben [Wan05]. Selbst auf unserem Nachbarplaneten Mars deuten Simulationen darauf hin, dass fallende Temperaturen in der Nacht und dadurch aufziehende Winde zu Schneestürmen auf dem roten Planeten führen könnten [Spi17].

In dieser Arbeit wird im speziellen auf die Anomalie des Polymorphismus, d.h. das Auftreten von mehreren verschiedenen Formen von Eis, eingegangen. Abhängig von äußeren Konditionen wie Druck und Temperatur können so unterschiedliche Phasen von Eis erzeugt werden. Zum Zeitpunkt der Arbeit sind 18 unterschiedliche Eisphasen bekannt. Dabei werden diese 18 Phasen (mit der Ausnahme von Eis X) in zwei Kategorien unterteilt, die der wasserstoffgeordneten und der wasserstoffungeordneten Phasen. Diese Eisphasen weisen nahezu dieselbe Sauerstoffstruktur

auf, unterscheiden sich jedoch in der Konfiguration der Wasserstoffatome, die bei den wasserstoffungeordneten Strukturen, wie die Bezeichnung bereits andeutet, zufällig und ungeordnet sind. Im Gegensatz dazu weisen die Strukturen der wasserstoffgeordneten Phasen eine langreichweitige Ordnung auf. Diese geordneten Phasen können in den meisten Fällen jedoch nur erreicht werden, wenn ein geeigneter Dotierstoff verwendet wird, der den Phasenübergang erst ermöglicht.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss der Dotierstoffe sowohl durch Anwendung der dielektrischen Spektroskopie experimentell untersucht werden, als auch nach mikroskopischen Unterschieden in der Wirkungsweise der verschiedenen Dotierstoffe gesucht werden, wofür eine Random-Walk-Simulation zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften entwickelt wird.

Zur Behandlung dieser Fragestellungen werden zuerst in diesem Kapitel die relevanten Grundlagen der Eisphysik, wie den Eisregeln und protonischen Defekten, und alle derzeit bekannten Eisphasen vorgestellt. Anschließend werden in Kapitel 2 die Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie beschrieben, um die Ergebnisse in Kapitel 3 präsentieren zu können. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird in Kapitel 4 eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Random-Walk-Simulation vorgestellt, um den Einfluss von Dotierdefekten mikroskopisch untersuchen zu können. Auch hier werden die Ergebnisse am Ende des Kapitels abschließend zusammengefasst. Zum Abschluss der Arbeit soll in Kapitel 5 der Kern dieser Arbeit zusammengefasst, sowie ein Ausblick auf zukünftige Forschung am Eis gegeben werden.

1.1 Das Wassermolekül

Grundlage für die Eigenschaften des Wassers stellt der einfache Aufbau des H_2O -Moleküls aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom dar [Sto10]. Das Sauerstoffatom besitzt sechs Valenzelektronen, also Elektronen auf den äußersten Atomorbitalen, um Bindungen aufzubauen. Zwei dieser Elektronen werden genutzt, um kovalente Bindungen mit den jeweils zwei beteiligten Wasserstoffatomen einzugehen, wobei die Wasserstoffatome jeweils ein weiteres Valenzelektron mitbringen. Diese acht Elektronen versammeln sich nun paarweise in vier sp^3 -Orbitalen um das Sauerstoffatom herum, welche sich wiederum (fast) tetraedrisch anordnen [Nel13]. Da die nichtbindenden Elektronenpaare ein größeres Orbital als die bindenden ausbilden, ist der Winkel, der von den Wasserstoffatomen und dem Sauerstoffatom eingeschlossen wird, kleiner als der perfekte Tetraederwinkel $109,5^\circ$. Wie in Abbildung 1.1 zu sehen ist, wird im freien Wassermolekül ein Winkel von $(104,52 \pm 0,05)^\circ$ und ein O-H-Abstand von $(0,9572 \pm 0,0003) \text{ \AA}$ beobachtet [Pet99, Ben56]. Durch diese Elektronenkonfiguration und der damit einhergehenden Ladungsverteilung entsteht außerdem ein Dipolmoment, welches vom Sauerstoff in Richtung der beiden Wasserstoffmoleküle zeigt. Dies wurde durch Clough *et al.* zu $(1,847 \pm 0,001) \text{ D}$ bzw. $(6,186 \pm 0,001) \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ in der Gasphase bestimmt [Clo73]. Durch Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld der umgebenden Wassermoleküle kann das Dipolmoment in der Eisphase allerdings auf 2,6 D ansteigen und ist damit größer als dies im isolierten Molekül der Gasphase der Fall ist [Cou66]. Über die freien Elektronenpaare bzw. die kovalent gebundenen Wasserstoffatome sind die Wassermoleküle in der Lage Wasserstoffbrücken mit benachbarten H_2O -Molekülen

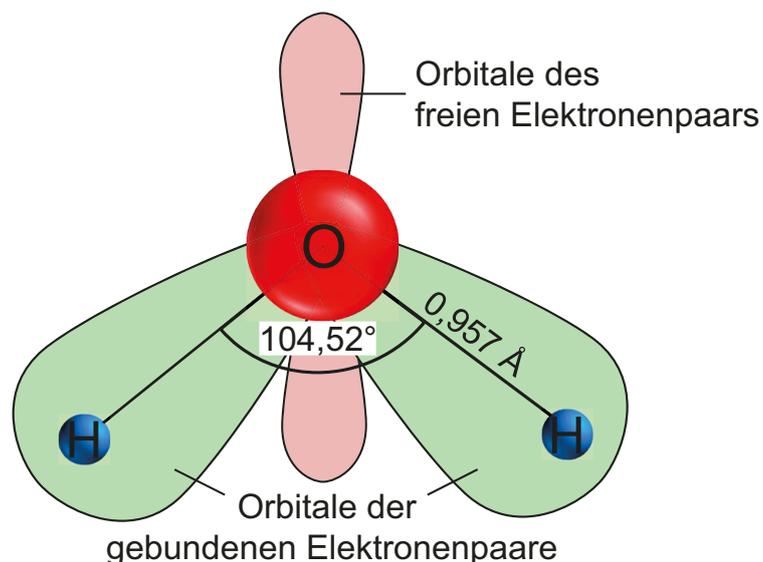


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines Wassermoleküls mit seinen bindenden Orbitalen der Wasserstoffatome (grün) und ihrem HOH-Winkel von $104,5^\circ$ und den freien Elektronenpaaren (rot). Siehe [Pet99, Hob74].

einzuweisen und komplizierte Strukturen, wie in Abschnitt 1.5 beschrieben, aufzubauen. Die Energie der Wasserstoffbrücken in flüssigem Wasser ist mit 23 kJ mol^{-1} deutlich geringer als die Energie der kovalenten Bindung mit 492 kJ mol^{-1} [Sur00, Cha10].

1.2 Eisregeln, Defekte und Dotierung

Grundlegend haben alle Eisphasen gemein, dass sie durch die Bernal-Fowler-Regeln [Ber33] (auch Eisregeln genannt) beschrieben werden können. Diese wurden 1933 veröffentlicht und besagen, dass:

1. jedes Wassermolekül aus einem Sauerstoff und zwei Wasserstoffatomen besteht.
2. sich zwischen zwei Sauerstoffatomen exakt ein Wasserstoffatom befindet, welches kovalent an das eine und über Wasserstoffbrückenbindung an das andere Sauerstoffatom gebunden ist.

Diese Regeln beschreiben einen perfekten Eiskristall ohne jegliche Art von Defekten. Niels Bjerrum erkannte jedoch, dass die elektrische Leitfähigkeit von Eis nur dadurch erklärbar ist, dass diese Eisregeln lokal verletzt werden können [Bje52]. Wird die erste Regel missachtet, so resultieren daraus ionische Defekte, da Sauerstoffatome nur noch von einem (OH^-) oder gleich von drei Wasserstoffatomen (H_3O^+) umgeben und damit elektrisch geladen sind. Abbildung 1.2a) zeigt einen Ausschnitt aus einem defektfreiem Quadratis, bei dem durch die mit einem orangenen Pfeil angedeutete Protonenbewegung in b) ein negativ geladener OH^- - und ein positiv geladener H_3O^+ -Defekt entsteht. Bei der Verletzung der zweiten Eisregel entstehen sogenannte Bjerrum-Defekte. Hierbei befinden sich entweder zwei Wasserstoffatome auf der Sauerstoff-Sauerstoff Verbindungslinie, oder keins. Im ersten Fall handelt es sich um eine *doppeltbesetzte* Wasserstoffbrücke und wird daher als D-Defekt bezeichnet. Ohne Wasserstoffatom ist die Bindung *leer*, woher der Name L-Defekt entstammt. In Abbildung 1.2c) wird dies am Beispiel einer 90° -Rotation des Moleküls mit dem orangenen Pfeil gezeigt. Daraus resultieren in d) die markierten D- und L-Defekte. Der Autoprotolyseprozess aus 1.2a)+b) ist jedoch nicht sehr häufig und so beträgt die Dissoziationskonstante für Wasser bei 25° C ungefähr $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$, was einem pH-Wert von 7 entspricht [Cov77]. Bei Eis ist dieser Dissoziationsprozess noch seltener, da das Aufbrechen von Wasserstoffbrücken bei tieferen Temperaturen seltener ist. Hier beträgt die Dissoziationskonstante $1 \cdot 10^{-15} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$, was einem pH-Wert von ca. 7,5 bei 0° C entspricht [Cov77]. Ferner sind diese Defekte äußerst kurzlebig, da sie in direkter Nachbarschaft zueinander entstehen und sofort rekombinieren können. Sie rekombinieren bei Raumtemperatur mit einer Zeitkonstanten von ca. 10 ps [vH88].

Um die Eisregeln jedoch dauerhaft aushebeln zu können, kann man das Eis mit Säuren oder Basen, wie zum Beispiel mit Chlorwasserstoff (HCl), Kaliumhydroxid (KOH) oder Ammoniak (NH_3) dotieren. Diese Dotierstoffe sind sehr gut in Wasser löslich (HCl: $19,75 \text{ mol l}^{-1}$ bei 20° C , KOH: $20,14 \text{ mol l}^{-1}$ bei 20° C und NH_3 : $31,77 \text{ mol l}^{-1}$ bei 20° [Ins]) und können in das Eisgitter

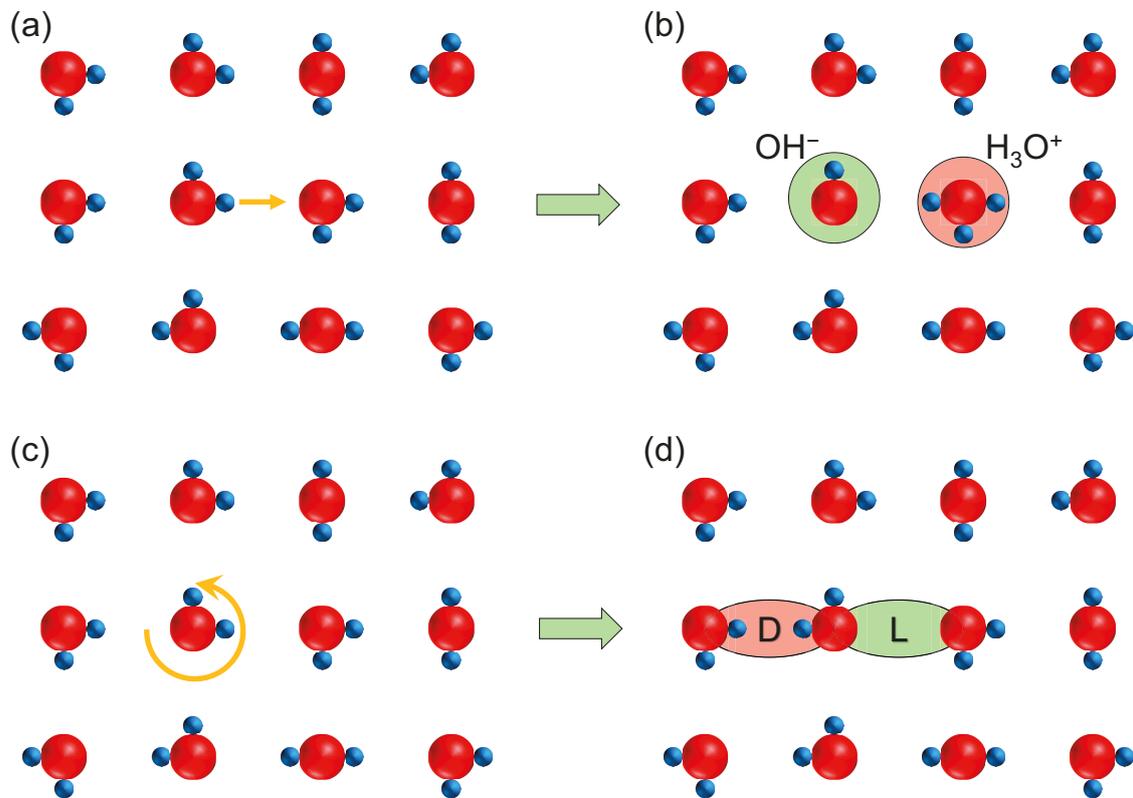


Abbildung 1.2: Ionische und Bjerrum-Defekte im Quadratisches Eis. Durch die Migration eines Wasserstoffatoms (orangener Pfeil in a)) wird ein negativ geladenes OH⁻- und ein positiv geladenes H₃O⁺-Molekül erzeugt (siehe b)). Ähnlich dazu kann durch die Rotation eines gesamten H₂O-Moleküls (siehe orangenen Pfeil in c)) sowohl ein Bjerrum D- als auch ein L-Defekt erzeugt werden (d).

eingebaut werden, um dort Defektpaare zu bilden, wie in [Abbildung 1.3](#) zu sehen. Hierbei werden die Dotiermoleküle in das Gitter implementiert und erzeugen so jeweils einen Bjerrum- und einen ionischen Defekt. Im Falle des KOH ist das Kaliumatom jedoch zu groß, um in das Gitter eingefügt zu werden, und so wird angenommen, dass es in die großen Hohlräume der hexagonalen Eisstruktur eingelagert wird [[Pet99](#), Seite 109]. Jedoch wird bei der KOH-Dotierung ein H₂O-Molekül durch ein OH⁻-Molekül ersetzt. Daraus resultiert folgende Reaktionsgleichung für KOH-Dotierung:



Das fehlende Wasserstoffatom sorgt dafür, dass eine Bindung mit einem Nachbarmolekül, welche vorher über eine Wasserstoffbrücke dorthin gebunden war, nun leer ist. Ferner ist das OH⁻-Molekül in der Lage, als Protonenakzeptor ein Wasserstoffatom aus der Nachbarschaft anzuneh-

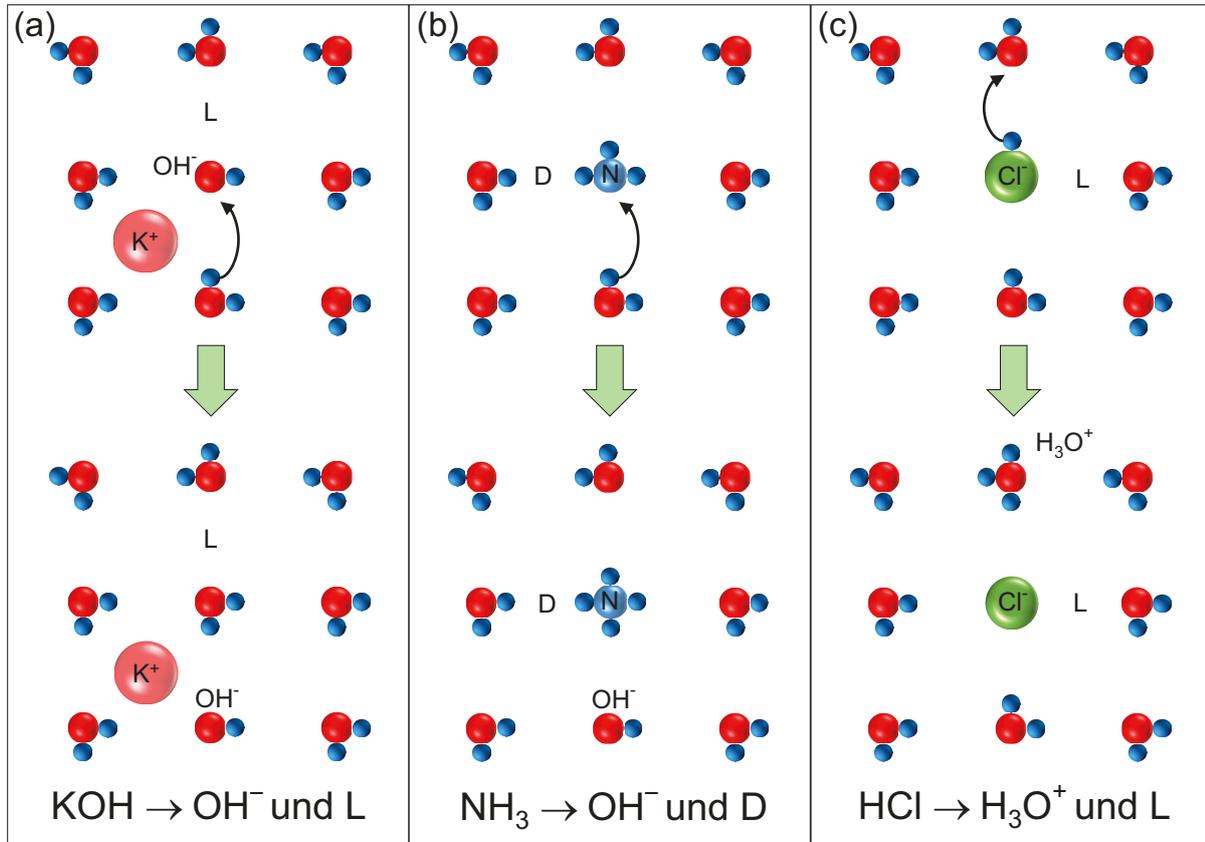


Abbildung 1.3: Defekterzeugung durch Dotierung mit Fremdatomen. In (a) wird ein gesamtes H_2O - durch ein KOH -Molekül ausgetauscht. Dabei wird das Kalium-Kation interstitiell eingelagert und das OH^- -Molekül anstelle des vorherigen Wassermoleküls platziert. Daraus resultieren jeweils ein OH^- - und ein L-Defekt. In (b) ist der selbe Prozesse mit einem NH_3 -Molekül gezeigt, bei dem ein OH^- - und ein D-Defekt entsteht. Im letzten Fall (c) wird die Erzeugung eines H_3O^+ - und L-Defektes durch die Dotierung mit HCl skizziert.

men, um so den OH^- -Defekt propagieren zu lassen (siehe Abbildung 1.3a)). Seine Löslichkeit in Eis wird mit einem Wert von $2,5 \cdot 10^{-4}$ angegeben [Pet99, Seite 150]. Dieser Wert beschreibt das Verhältnis

$$x = \frac{n_{\text{Dot}}}{n_{\text{Dot}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.2)$$

mit den Stoffmengen $n = m/M_{\text{mol}}$ für den Dotierstoff n_{Dot} und von Wasser. Bei der Dotierung mit der Base NH_3 kann das gesamte Molekül auf einem Gitterplatz eingebracht werden und durch seine drei Wasserstoffatome besetzt es eine Bindung mit einem Nachbarn, der vorher über eine Wasserstoffbrücke gebunden war, durch einen D-Defekt (siehe 1.3b)). Die Reaktionsgleichung für Ammoniak-Dotierung lautet



Die Dotierung mit einer Säure, in diesem Fall HCl, ist ebenfalls möglich. Hierbei entstehen komplementäre Defektpaare im Gegensatz zur NH₃-Dotierung. Eine Bindung, die vorher über ein kovalent gebundenes Wasserstoffatom über Wasserstoffbrückenbindung einen Nachbarn verband, ist nun nicht mehr besetzt. Folglich entsteht hier ein L-Defekt. Allerdings ist das Chloratom nur in der Lage durch Abgabe eines Proton zu einem Cl⁻-Ion zu werden. Dadurch kann ein H₃O⁺-Defekt erzeugt werden (siehe Abbildung 1.3c)). Somit folgt für die HCl-Dotierung:



Die möglichen Defektkombinationen durch Dotierung mit diesen Stoffen ist in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Dotierstoff	Ionischer Defekt	Bjerrum Defekt
KOH	OH ⁻	L
HCl	H ₃ O ⁺	L
NH ₃	OH ⁻	D

Tabelle 1.1: Erzeugung der Defektpaare bei Dotierung durch Fremdatome.

1.3 Defektpropagation

Nachdem Defekte in das Eis implementiert werden, verbleiben sie nicht starr an ihrem Ort, sondern können durch das Eis propagieren. Beim Transport von Defekten wird zusätzlich zum Ladungstransport auch die Orientierung der beteiligten Moleküle verändert, was zu zusätzlichen dynamischen Einschränkungen führen kann. In Abbildung 1.4 ist die Defektpropagation eines H₃O⁺-Defekts entlang eines Pfades beispielhaft skizziert. In a) wird auf der linken Seite durch Hinzufügen eines Wasserstoffatoms ein H₃O⁺-Molekül erzeugt, welches anschließend in b) entlang des hier gezeigten Pfades von links nach rechts propagiert und dabei die Orientierungen der Moleküle dreht. Würde man versuchen ein weiteres Wasserstoffatom entlang dieses Pfades zu bewegen, so stellt man fest, dass durch die geänderte Konfiguration der Moleküle der Weg für einen weiteren H₃O⁺-Defekt geblockt ist. Diesen Effekt des gegenseitigen Schließens von Pfaden für andere Defekte wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit häufig als Pfadblockung bezeichnet. Ein H₃O⁺-Defekt wäre nur in der Lage den gleichen Weg von rechts nach links wieder zurück zu propagieren und somit die Anfangskonfiguration aus a) wiederherzustellen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Bewegung eines D-Defekts von links nach rechts, siehe c), welcher durch 90° Rotation des ersten Moleküls erzeugt werden kann. Propagiert dieser Defekt nun durch Rotation jedes Moleküls entlang des Pfades, so erkennt man, dass die Konfiguration in c) wieder der Anfangskonfiguration aus a) entspricht. Durch die Hilfe des D-Defekts kann sich nun wie zu Beginn ein H₃O⁺-Defekt von links nach rechts bewegen. Selbstverständlich gilt das gleiche Verhalten auch für die Kombination aus OH⁻- und L-Defekten.

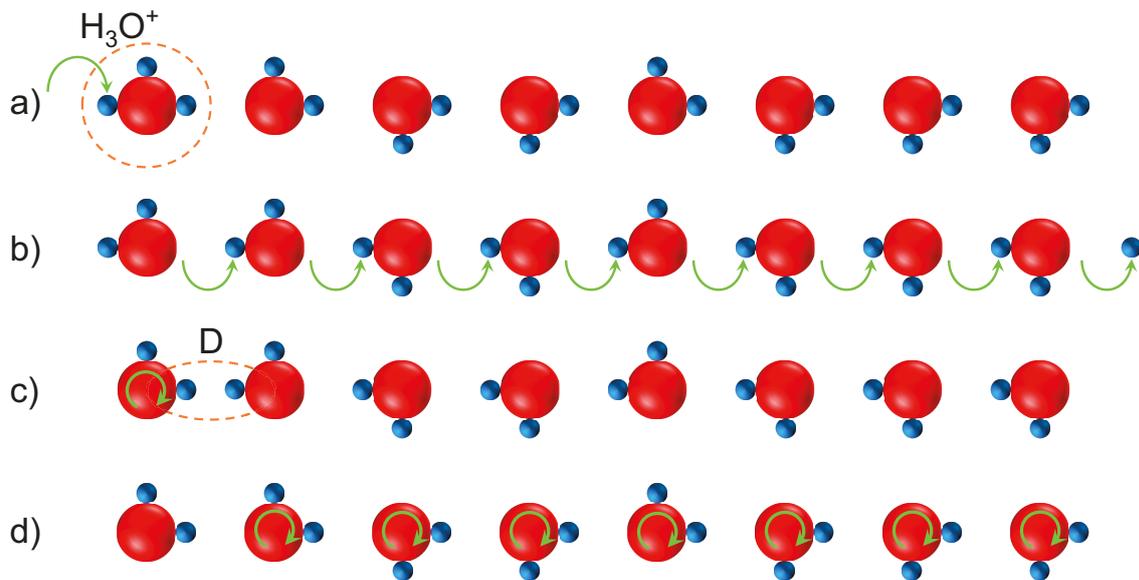


Abbildung 1.4: Pfadblockung und Entblockung am Beispiel eines H_3O^+ - und D-Defektpaares (Bild nachempfunden Abbildung 4.10 in [Pet99, Seite 75]). Die Propagation des H_3O^+ -Defekts in a) hinterlässt in b) einen für folgende H_3O^+ -Defekte geblockten Pfad. Durch Rotation eines Moleküls wird in c) ein D-Defekt erzeugt, welcher sich anschließend selber durch das Gitter bewegt und in d) die Ausgangskonfiguration aus a) hinterlässt. Diese Konfiguration ist nun wieder offen für die Diffusion eines H_3O^+ -Defekts von links nach rechts.

1.4 Nullpunktsentropie

Etwa die Hälfte aller bekannten Eisphasen sind selbst am absoluten Nullpunkt wasserstoffungeordnet. Das heißt, die Sauerstoffpositionen unterliegen einer langreichweitigen Ordnung, die Wasserstoffpositionen sind jedoch unter Berücksichtigung der Eisregeln ungeordnet. Man bezeichnet die Konfiguration der Eismoleküle daher als frustriert, da durch die Eisregeln die Wassermoleküle gehindert werden ihr Energieminimum bei 0 K zu erreichen. Dadurch entsteht eine sogenannte Nullpunktsentropie, also $S(0\text{ K}) \neq 0$. Linus Pauling hat diese Entropie 1935 durch eine einfache Überlegung bereits sehr genau abschätzen können [Pau35]. Um die Entropie S eines ungeordneten Stoffes zu berechnen, muss man ermitteln, wie viele verschiedene Möglichkeiten W der Anordnung möglich sind. Dann lässt sich die Entropie durch

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (1.5)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_{B} berechnen. Betrachtet man einen Eiskristall aus N Molekülen, so sind diese über $2N$ Bindungen miteinander verbunden. Besetzt man die vier Bindungen zu den nächsten Nachbarn mit zwei Wasserstoffatomen, so ergeben sich $\binom{4}{2} = 6$ Molekülkonfigurationen. Ignoriert man zunächst die Eisregeln und besetzt jedes Molekül zufällig mit

einem der sechs erlaubten Zuständen, so ergeben sich für das Eis 6^N mögliche Zustände. Unter diesen Bindungen befinden sich neben den beiden durch die zweite Eisregel (siehe Abschnitt 1.2) erlaubten Zuständen auch jeweils ein D- und ein L-Defekt. Durch die Anwendung dieser Eisregel reduziert sich die Zahl dieser Zustände auf den Bindungen um einen Faktor $(1/2)^{2N}$, wodurch sich die Anzahl der möglichen Konfigurationen nun zu

$$W = 6^N \left(\frac{1}{2}\right)^{2N} = \left(\frac{3}{2}\right)^N \quad (1.6)$$

berechnen lässt. Die nach Linus Pauling benannte Nullpunktsentropie für Eiskonfigurationen ergibt sich somit zu

$$S = R \ln \left(\frac{3}{2}\right) = 3,371 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}. \quad (1.7)$$

Diese einfache Abschätzung wäre für dendritische Strukturen, d.h. baumartige Strukturen, korrekt. Dies ist in den realen Eisphasen jedoch nicht der Fall. Im Beispiel des hexagonalen Eis bilden sechs Wassermoleküle einen geschlossenen Ring. Möchte man einen solchen Ring nun unter Berücksichtigung der Eisregeln nacheinander mit Wassermolekülen besetzen, so stellt man bei der Wahl des letzten Wassermoleküls auf dem Ring fest, dass gewisse Konfigurationen durch die Wahl des ersten Moleküls nicht mehr erlaubt sind, und somit eine zusätzliche Einschränkung entsteht. Da in allen Eisphasen Ringe unterschiedlicher Größen auftreten (siehe [Her13]), werden die Werte für die Entropie dieser Phasen leicht erhöhen (für eine ausführliche Rechnung sei auf [Hob74, Seite 28 f.] verwiesen). Für das hexagonale Eis (siehe Abschnitt 1.5.1) ergibt sich eine Korrektur, die die Anzahl an Konfigurationen W zu

$$W = \left(\frac{3}{2}\right)^N \left(1 + \frac{1}{729}\right)^{2N} \quad (1.8)$$

bestimmt [Hol64]. Der Faktor $1/729$ korrigiert den von Pauling abgeschätzten Wert somit um ca. 1%. Für alle anderen Eisphasen führt die Betrachtung der Schleifen zu einer Korrektur von minimal 0,27% bei Eis XII bis hin zu 1,6 bei Eis IV [Her14]. Für das hexagonale Eis führt Gleichung 1.8 somit zu einer korrigierten Nullpunktsentropie von

$$S_{0,\text{hex}} = 3,41 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}. \quad (1.9)$$

1.5 Eisphasen

Es gibt derzeit keinen anderen Stoff, der mehr bekannte Festphasen besitzt als Wasser [Hob74, Seite 1]. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit sind sowohl 18 kristalline Eisphasen bekannt, als auch drei amorphe Zustände. Dabei wurde die letzte Eisphase, Eis XVII, erst kürzlich hergestellt und charakterisiert [dR16a].

Diese 18 kristallinen Eisphasen lassen sich wiederum in zwei Gruppen aufteilen, den wasserstoffgeordneten und -ungeordneten Eisphasen, siehe Tabelle 1.2. Hierbei lassen sich häufig Paare finden, bei denen die Sauerstoffpositionen nahezu identisch sind [Lob00], jedoch die Orientierung der Moleküle bei höheren Temperaturen zufällig verteilt oder sich bei tieferen Temperaturen eine langreichweitige Ordnung ausbildet. Die Ausnahme bildet hier das Eis X, bei dem sich die Wasserstoffatome in der Mitte von zwei Sauerstoffatomen befinden, wodurch keine Wasserstoffunordnung in dieser Phase ausbilden kann. Alle anderen Paare können gemäß Tabelle 1.2 ineinander umwandeln. Hierzu wird jedoch häufig ein Dotierstoff, wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, benötigt. In dieser Tabelle sind viele der grundlegenden Fragestellungen dieser Arbeit durch die Fragezeichen angedeutet, welche an dieser Stelle kurz herausgestellt werden.

Bislang ist kein Präparationsweg und kein Dotierstoff bekannt, der zu einer Ordnung der ansonsten wasserstoffungeordneten Phase IV führt. Entgegengesetzt tritt die Eisphase II nur in geordneter Form auf, bis sie bei Temperaturen zwischen 150 K bis 160 K in die kubische Phase umwandelt [Rai13]. Ferner ist sogar die Zuordnung dieser Kategorisierung in Frage zu stellen, da durch die Arbeit von Gasser *et al.* Anzeichen für einen Ordnungs-Ordnungs-Übergang in der

Wasserstoffungeordnete Phase	Wasserstoffgeordnete Phase	Dotierstoff
I _h	XI	KOH
I _c	?	?
?	II	?
III	IX	Nicht benötigt
V	XIII	HCl, HF
IV	?	?
VI	XV	HCl
VII	VIII	Nicht benötigt
XII	XIV	HCl
XVI	?	?
XVII	?	?

Tabelle 1.2: Einteilung der Eisphasen in Paaren aus wasserstoffgeordneten und wasserstoffungeordneten Phasen. Zusätzlich dazu ist in der rechten Spalte der Dotierstoff angegeben, der nötig ist um den Phasenübergang zu ermöglichen. Erweiterte Tabelle 1 aus [Sal11].

Eisphase XV gefunden wurden [Gas17]. Das heißt, dass es zu der wasserstoffungeordneten Phase V möglicherweise zwei Eisphasen geben könnte, die wiederum unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen. Ferner ist bislang völlig unverstanden, warum eine Dotierung mit KOH in der niederdichten hexagonalen Phase I einen Phasenübergang in die wasserstoffgeordnete Phase XI ermöglicht, beim Übergang von Eis XII zu Eis XIV jedoch wirkungslos bleibt. Hier benötigt man HCl, welches jedoch uneffektiv im Bezug auf die Ordnung im hexagonalen Eis ist. Dafür werden in dieser Arbeit die dynamischen Eigenschaften der Eisphasen unter verschiedenen Dotierstoffen untersucht.

Zunächst soll jedoch auf die Thermodynamik am Phasenübergang eingegangen werden. Abhängig von den äußeren Bedingungen wie Druck p und Temperatur T stellt sich eine für diese Kondition energetisch günstigste Phase mit der niedrigsten Gibbs-Energie

$$G = U + pV - TS, \quad (1.10)$$

mit der inneren Energie U , dem Volumen V und der Entropie S ein. Für das Wasser bei Raumtemperatur unter atmosphärischem Druck ist dies die flüssige Phase, wohingegen beim Erhitzen über 100°C und Abkühlen unter 0°C die Gasphase bzw. das hexagonale Eis vorherrschend ist. Diese Phasen werden durch Phasenlinien voneinander abgegrenzt. Diese Linien deuten an, dass zwei Phasen koexistieren können. Das bedeutet, dass kleinste Änderungen der Temperatur oder des Druckes entscheiden, in welcher Phase das Wasser vorliegt. Besonders bekannt ist der Tripelpunkt, bei dem alle drei Aggregatzustände des Wassers bei einem Druck von ca. 6 mbar und einer Temperatur von 273,15 K im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Allerdings weist das Phasendiagramm von Eis noch sehr viele weitere Tripelpunkte auf (siehe Abbildung 1.5).

Entlang einer Phasenlinien sind die Gibbs-Energien beider Phasen gleich. Da eine Umstrukturierung des Kristalls und die damit verbundene Bewegung der Sauerstoffatome jedoch nicht instantan, sondern mit einer gewissen Rate passiert, kann es bei hinreichend niedriger Temperatur dazu kommen, dass mangels thermischer Energie der energetisch günstigere Zustand nie erreicht werden kann. Der augenblickliche thermodynamische Phasenübergang wird somit durch die Kinetik bei niedrigeren Temperaturen verhindert. In diesem Fall spricht man von einer metastabilen Phase, da die Minimierung von G durch die Kinetik gehindert wurde [Atk02, Seite 136]. Davon ausgehend besagt die Ostwaldsche Stufenregel, dass beim Übergang von einer energiereicheren zu einer energetisch günstigsten Phase ein oder mehrere metastabile Zwischenstufen eingenommen werden können, deren Stabilität näher an der Ausgangsphase liegt [Ost98, Thr03]. Nichtsdestotrotz sind diese Phasen häufig in einem großen Druckbereich (meist auch unter Normaldruck bei 1 bar) bei Stickstofftemperatur stabil. Flüssiges Wasser ist auch in der Lage einen metastabilen Zustand anzunehmen, nämlich durch das sogenannten Unterkühlen bzw. das Überhitzen, wobei es auch unterhalb von 0°C bzw. oberhalb von 100°C als Flüssigkeit vorliegt. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Wasserprobe besonders rein ist, wodurch die Wassermoleküle keine Keime zur Kristallisation vorfinden [Cav09].

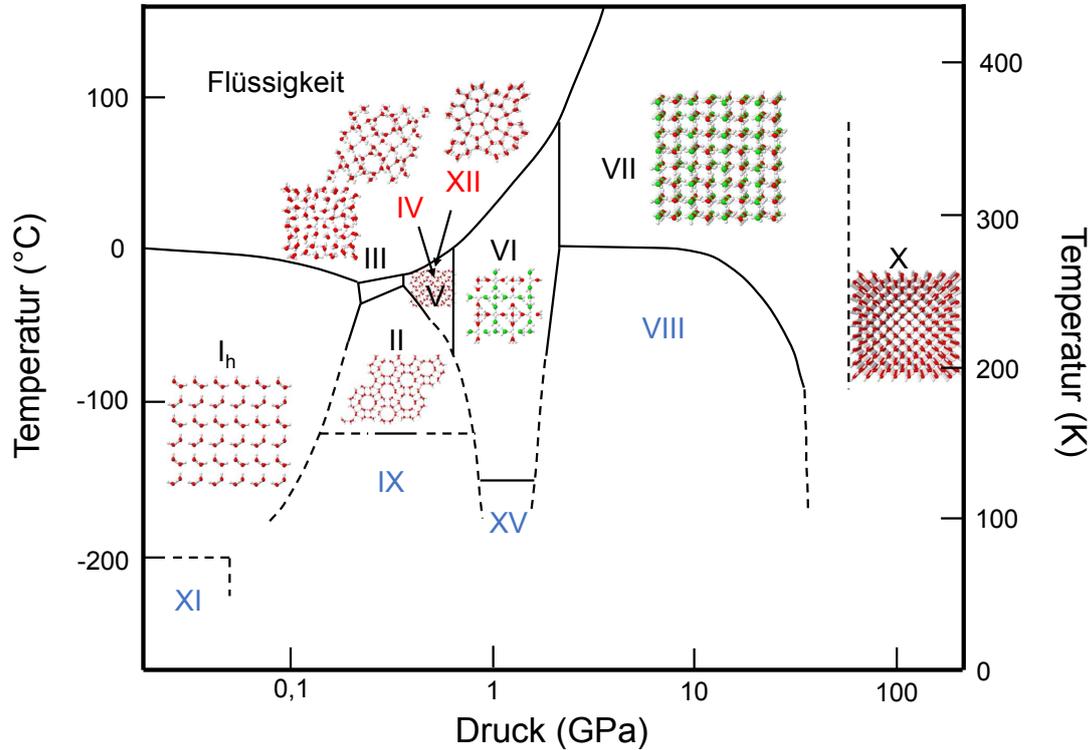


Abbildung 1.5: Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Wasser, in dem die geordneten Eisphasen in blau, deren ungeordneten Partner in schwarz und die metastabilen Phasen in rot dargestellt sind. (Bild nachempfunden [BR12]).

An dieser Stelle sollen dem Leser zur Orientierung in diesem auf dem ersten Blick doch recht komplizierten Phasendiagramm einige generelle Hinweise mitgegeben werden. Beim Betrachten des Phasendiagramms in Abbildung 1.5 fallen zuerst die horizontalen und vertikalen Phasengrenzen auf. Bei denjenigen Linien, welche parallel zur Druckachse verlaufen, handelt es sich vorrangig um die Abtrennung von Phasen gleicher Volumina [Sei15]. Demgegenüber stehen die vertikalen Phasengrenzenlinien, bei denen durch Temperaturänderung bei konstantem Druck sich vorrangig die Entropie am Phasenübergang ändert. Dieses Verhalten der Phasenkoexistenzlinien kann mithilfe der Clapeyron-Gleichung

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{koex}} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_{\text{PÜ}} \quad (1.11)$$

leicht veranschaulicht werden. Die Gleichung setzt dabei die Änderung des Druckes p mit der Temperatur T , also die Steigung im entsprechenden Phasendiagramm, mit der Entropieänderung ΔS und der Volumenänderung ΔV am Phasenübergang ins Verhältnis [Atk02]. Dies lässt sich auch als Entropieänderung dS mit dem Volumen V ausdrücken. Bei Phasenübergängen, bei denen sich das Volumen nicht ändert, also $dV = 0$, folgt für $\frac{dp}{dT} \rightarrow \infty$ und somit verlaufen die Phasengrenzenlinien parallel zur Temperaturachse. Im anderen Fall eines Phasenübergangs, bei

dem die Paulingentropie erhalten bleibt und sich die Dichte ändert, folgt $\frac{dp}{dT} \rightarrow 0$ und somit eine Phasenlinie, die parallel zur Druckachse verläuft. Für die schrägen Phasenlinien lässt sich durch Gleichung 1.11 berechnen, dass sich bei nach rechts gekippten Linien die Entropie verringert, somit die Ordnung in der Phase unter höherem Druck größer ist. Andersherum ist bei nach links gekippten Phasenlinien die Ordnung in der linken Phase höher. Die wasserstoffgeordneten Eisphasen sind im Phasendiagramm in Abbildung 1.5 blau gekennzeichnet und befinden sich immer (mit der Ausnahme von Eis II) unterhalb einer horizontal verlaufenden Phasenlinie. Außerdem kann beobachtet werden, dass keine Eisphase, die eine gemeinsame Phasengrenze mit dem flüssigen Wasser besitzt, geordnet ist. Bei den rot markierten Eisphasen handelt es sich um metastabile Eisphasen.

Obwohl jede Eisphase (mit Ausnahme der Eisphase X) die gleiche lokale Topologie aufweist, nämlich dass über vier Wasserstoffbrückenbindungen Nachbarschaften mit vier umgebenden Sauerstoffatomen ausgebildet werden, besitzt jede Eisphase eigene Besonderheiten, auf die in den folgenden Unterabschnitten näher eingegangen werden soll. Für weitergehende Eigenschaften der jeweiligen Eisphasen und vor allem für die Möglichkeit sich die Eisphasen in interaktiven Jmol-Strukturen anzusehen, sei auf die Internetseite von Martin Chaplin verwiesen [Cha].

1.5.1 Hexagonales Eis I_h und Eis XI

Kühlt man flüssiges Wasser auf der Erde (bzw. bei einem Druck von 1 bar) unter 0°C ab, so bildet sich ein Kristallsystem mit hexagonaler Struktur, das hexagonale Eis I. Auf der Erde ist dies wegen des Umgebungsdrucks von 1,01 bar die vorherrschende Erscheinung festen Wassers, weswegen umgangssprachlich das hexagonale Eis I nur als “Eis” bezeichnet wird. Durch seine unkomplizierte Herstellung unter Normaldruck ist es daher auch seit langem ein ideales System für Untersuchung von Wasserstoffnetzwerken mit verschiedensten Methoden, wie der nuklearmagnetischen Resonanzspektroskopie [Gei05, AA16], optischer [War84] oder dielektrischer Spektroskopie [Taj84]. Die Raumgruppe von Eis I_h ist $P6_3/mmc$ [Bar29, Kam73] und beschreibt damit die sechszählige Symmetrie, die grundlegend für die Form von Eiskristallen ist. Diese sechszählige Symmetrie zeigt sich auch auf molekularer Ebene. Eis I_h besteht aus gestapelten hexagonalen Ringen, den Basisflächen. Die Normale zu diesen Flächen bezeichnet man als c-Achse des Kristalls [Hob74, Seite 24]. Genau diese Richtung der c-Achse ist in Abbildung 1.6 dargestellt. Erste Hinweise auf eine mögliche Protonenordnung der Wasserstoffatome bei einer Temperatur von ungefähr 100 K zeigten sich bereits 1964 in thermisch stimulierten Depolarisationsmessungen [Den64]. Dort wurden Wasserproben unter Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes erwärmt bzw. abgekühlt und die Stärke des elektrischen Stroms gemessen. Anzeichen für eine ferroelektrische Ordnung traten vor allem in unreinen Wasserproben auf [Hob74, Seite 195]. Dies wurde in der Theorie von Onsager vor allem auf die Defektdynamik in diesen Proben zurückgeführt. Erst acht Jahre später konnte Kawada mittels dielektrischer Spektroskopie einen Phasenübergang in KOH-dotiertem Eis bei 70 K beobachten [Kaw72]. Doch erst nach genaueren kalorimetrischen Messungen durch Tajima *et al.* [Taj84] und Matsuo *et al.* [Mat86] bekam die

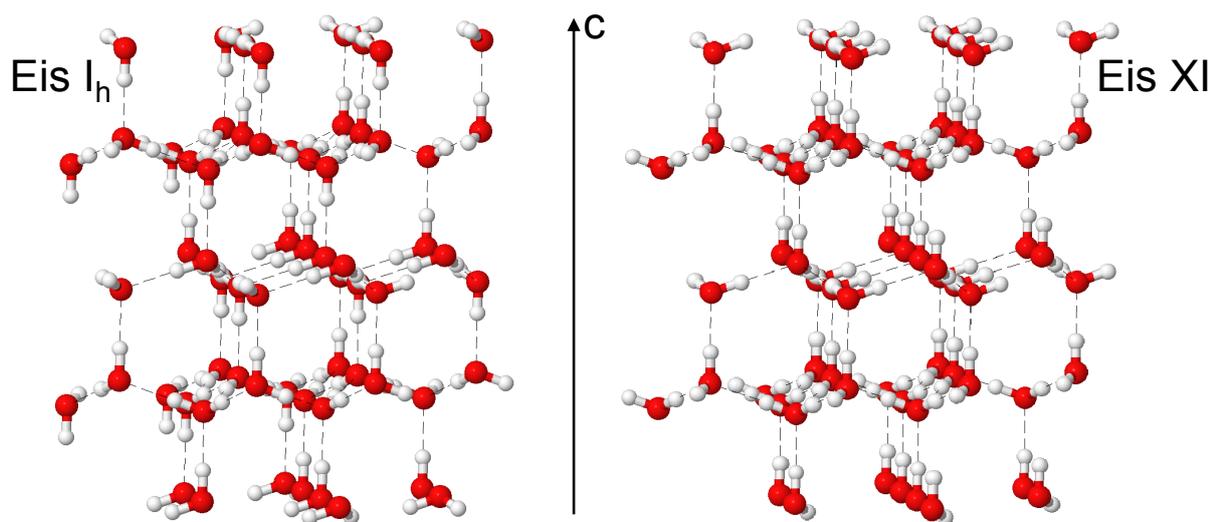


Abbildung 1.6: Struktur von hexagonalem Eis im Vergleich mit seiner geordneten Partnerphase Eis XI.

geordnete Phase ihren Namen Eis XI. Die maximale gemessene Entropie für diesen Übergang beträgt 82 % der Paulingentropie bei Dotierung mit 0,1 M KOH [Sug05]. Weitere Experimente mit Neutronenstreuung haben bei niedrigeren KOH Konzentrationen von 10^{-3} M immerhin eine teilweise Ordnung von 59 % nachweisen können [Fuk06]. Diese könnte vor allem für (Zwerg-) Planeten wie Pluto bedeuten, dass sich dort durch die ferroelektrischen Eigenschaften von Eis XI ein makroskopisches Dipolmoment aufgebaut haben könnte, welches bei der Planetenbildung eine entscheidende Rolle gespielt haben kann [Ied98, Wan05].

Die Struktur von geordnetem hexagonalem Eis war Gegenstand langer Diskussionen, da 17 mögliche Strukturen in einer Einheitszelle mit acht Molekülen vorstellbar sind. Die Wichtigsten sind in [How87] zusammengefasst. Erst durch Neutronenstreuung an Eis XI konnte die orthorhombische Raumgruppe zu $Cmc2_1$ bestimmt werden [Lea85, Jac97, Lin96]. Diese Struktur ist in c-Richtung ferroelektrisch geordnet, das heißt alle Wasserstoffatome entlang der Brückenbindung zeigen entlang dieser Achse (siehe 1.6). Senkrecht zu dieser Richtung bildet sich jedoch eine antiferroelektrische Ordnung aus, bei dem die Moleküle der verschiedenen Ebenen (siehe dazu auch Abbildung 1.8) abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen zeigen [Jac95].

1.5.2 Kubisches Eis I_c

Kubisches Eis ist die einzige Form von kristallinem Wasser, welche neben dem hexagonalen Eis auch auf der Erde vorkommen kann. Ein Indiz dafür sind die sogenannten Scheiner Halos. Dabei wird das Sonnenlicht an kubischen Eiskristallen gebrochen und in einem 28° Ablenkwinkel zur Sonne beobachtet. Whalley vermutete hinter diesem Phänomen kubische Eiskristalle in der Atmosphäre [Wha81]. Diese Vermutung blieb jedoch lange vage, da es nicht gelang, kubisches Eis unter den Bedingungen, wie sie in der Atmosphäre zu finden sind, im Labor zu erzeugen [Wei87]. Dies erreichten erst Murray *et al.* im Jahr 2005 [Mur05], wodurch nun auch die unerwartet hohen Dampfdrücke in Zirruswolken erklärt werden können [Shi06]. Unter Laborbedingungen kann kubisches Eis jedoch auf zwei verschiedene Arten hergestellt werden. König konnte 1943 kubisches Eis über das schnelle Abkühlen von Wasserdampf herstellen [Kön43]. Nachteil dieser Methode ist jedoch die geringe Menge, die auf diese Weise hergestellt werden kann. Alternativ dazu erkannten Bertie *et al.*, dass jede Hochdruck- und amorphe Phase bei Erwärmung unter atmosphärischem Druck vor der

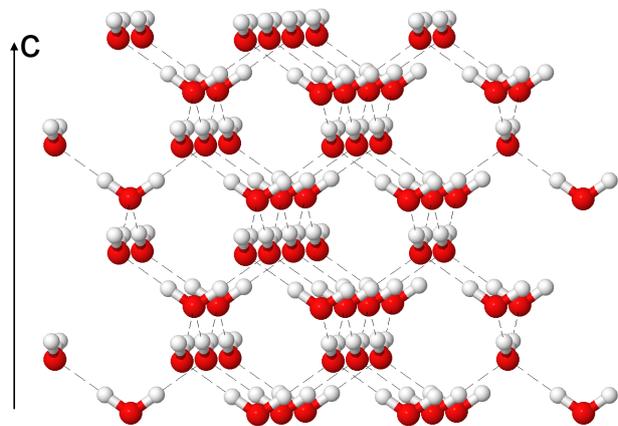


Abbildung 1.7: Struktur von kubischem Eis.

Umwandlung in hexagonales Eis in kubisches Eis umwandelt [Ber63, Ber64]. Alle in dieser Arbeit untersuchten kubischen Eise werden durch die letztere Methode gewonnen.

Die Struktur von kubischem Eis gleicht dem flächenzentrierten Diamantgitter mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Sowohl die Dichte, die interatomaren Abstände als auch die Ringgrößen entsprechen denen des hexagonalen Eises [Pet99, Seite 276 f.]. Der Unterschied zu Eis I_h ist in Abbildung 1.8 verdeutlicht. Während das hexagonale Eis aus der Stapelfolge ABAB besteht, so ist beim kubischen Eis eine dritte Lage ABCABC eingebaut. Daher spricht man beim kubischen Eis häufig von hexagonalem Eis mit Stapelfehlern. Aus diesem Grund wird in der Literatur beim kubischen Eis nicht von einer eigenen Phase gesprochen, da es bislang nicht gelungen ist einen Einkristall aus kubischem Eis zu erzeugen [FL15]. Ferner ist die Stapelfolge des kubischen Eises nicht regelmäßig aus ABC-Folgen aufgebaut, stattdessen hängt der Grad der Kubizität von der Art der Präparation und der Mutterphase, also der Phase, aus der das kubische Eis gewonnen wurde, ab [Han08a, Han08b]. Dies wird in dieser Arbeit in Abschnitt 3.2 tiefergehend untersucht.

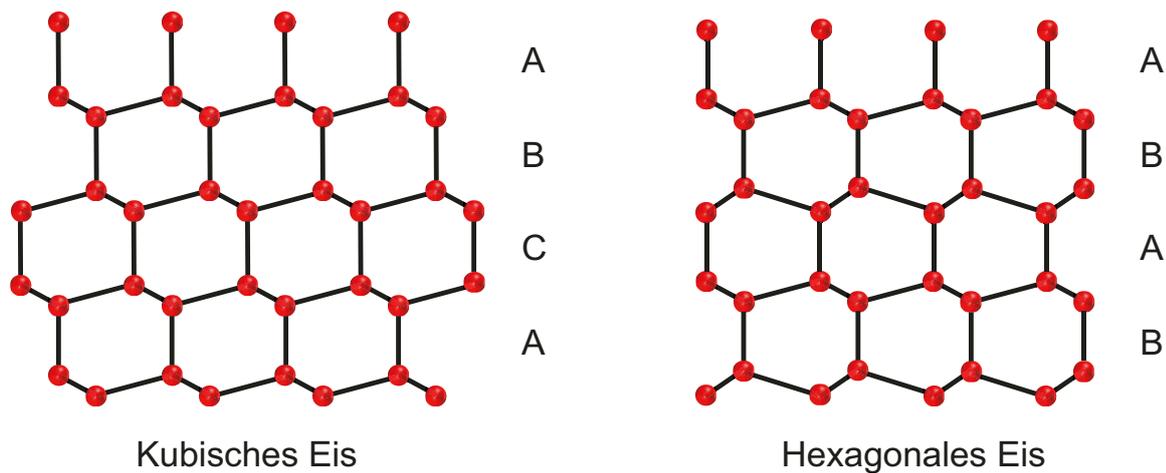


Abbildung 1.8: Unterschied zwischen kubischem und hexagonalem Eis unter Projektion auf die $\{1120\}$ -Ebene des hexagonalen Gitters [Pet99, Seite 276 f.].

1.5.3 Eis II

Eis II ist die erste Eisphase, die nach dem hexagonalen Eis entdeckt wurde. Im Jahr 1900 stellte Gustav Tammann fest, dass wenn man Wasser bei einer Temperatur unter -22°C einem Druck von mindestens 240 MPa aussetzt, eine Veränderung der Dichte eintritt [Tam00]. Nach genaueren Messungen hat er festgestellt, dass man bei einer Temperatur von -80°C und dem eben genannten Druck Eis II erhält und bei einer höheren Temperatur Eis III. Durch genauere Messungen von Bridgman im Jahr 1912 konnten die beiden Phasen dann endgültig separiert werden, da sich ihre Volumina nur minimal voneinander unterscheiden [Bri12]. Durch den extern applizierten Druck sind die Hälfte der hexagonalen Kanäle des hexagonalen Eis I_h zusammengefallen und haben sich um 30° verdreht [Cha]. Dies resultiert in einer höheren Dichte von $\rho_{\text{II}} = 1,16\text{ g cm}^{-3}$ und gestreckten Wassermolekülen [Kam64]. Dies wiederum führt zu einem weiteren Unterschied zum hexagonalen Eis: Während beim Eis I_h ausschließlich Sechseringe auftreten, gibt es im Eis II Ringe der Größe 6, 8 und 10 [Her13]. Seine rhomboedrische Einheitszelle besteht aus zwölf Molekülen mit der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$.

Eis II nimmt außerdem eine Sonderstellung ein, da es die zurzeit einzige Eisphase ist, zu der es keine ungeordnete Partnerphase gibt. Ein einfaches Abkühlen unter Druck führt bei Eis II automatisch zu einer Protonenordnung [Kam64]. Dichtefunktionalrechnungen machen dafür einen großen Energieunterschied zwischen der stabilsten und zweitstabilsten Konfiguration in Eis II verantwortlich [Fan10]. Eis II ist unter Umgebungsdruck und bei einer Lagerung im flüssigen Stickstoff stabil und wandelt nicht in hexagonales Eis um, nachdem man den Druck entfernt hat [Hob74]. Die Temperatur- und Druckbedingungen auf vielen Eismonden des Sonnensystems begünstigen das Vorkommen von Eis II, sodass beispielsweise auf dem Jupitermond Ganymed eine mehrere hundert Kilometer tiefe Eis II-Schicht vermutet wird [For05].

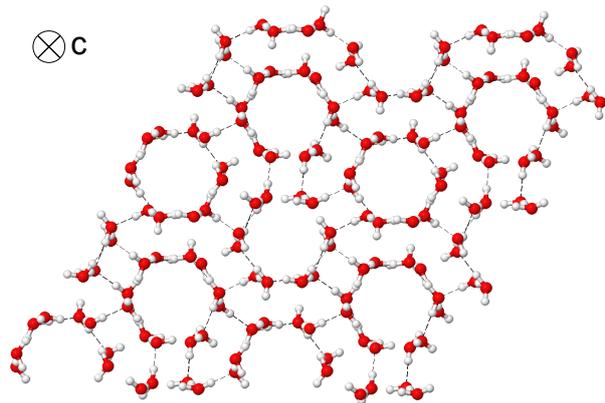


Abbildung 1.9: Struktur von Eis II. Sicht entlang der sechszähligen c-Achse.

1.5.4 Eis III und Eis IX

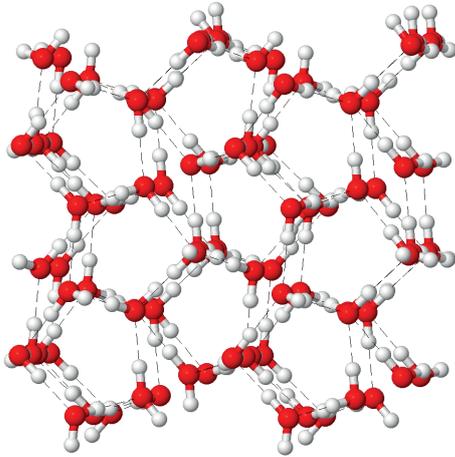


Abbildung 1.10: Struktur von Eis III.

von 6,67 entspricht [Her13]. Eis IX, die protonengeordnete Partnerphase zu Eis III, lässt sich alleine durch Abkühlen unter Druck erreichen und es wird, anders als bei den meisten anderen Phasen üblich, kein Dotierstoff benötigt. Dieser Phasenübergang tritt bei ca. 126 K auf [Kni06] und dabei werden 40% der Pauling-Entropie umgesetzt, da weder die geordnete noch die ungeordnete Phase vollständig geordnet bzw. ungeordnet sind [Nis74, Kni06, Kuh98]. Abgesehen von den Wasserstoffatomen haben Eis IX und Eis III die selbe Struktur [La 73], wobei die protonengeordnete Phase eine etwas höhere Dichte besitzt [Lon93].

1.5.5 Eis IV

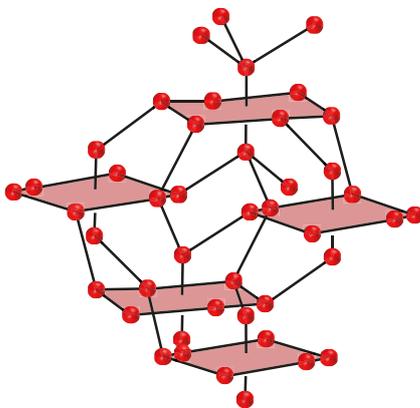


Abbildung 1.11: Struktur von Eis IV mit seiner selbst-interpenetrierenden Struktur [Eng81].

Zeitgleich mit der Entdeckung von Eis II wurde auch Eis III durch Tammann entdeckt [Tam00]. Da diese Phase unter geringerem Druck als Eis II kristallisiert, hat sie auch eine etwas geringere Dichte von $\rho_{\text{III}} = 1,16 \text{ g cm}^{-3}$ bei 350 MPa [Kam68]. Damit hat sie die geringste Dichte der Hochdruckeisphasen. Außerdem besitzt diese Eisphase den größten O-O-O Winkel mit $143,2^\circ$. Die Einheitszelle ist tetragonal mit der Raumgruppe $P4_12_12$ und besteht aus zwölf Molekülen [Kam68]. Im Gegensatz zum hexagonalen Eis besteht die Struktur nicht aus Sechseringen, sondern zu je einem Drittel aus Fünfer-, Siebener- und Achterringen, was einer mittleren Ringgröße

Eis IV ist eine metastabile Eisphase im Phasengebiet von Eis III, V und VI (siehe Abbildung 1.5), welche 1935 durch Bridgman erstmals eindeutig identifiziert wurde [Bri35]. Es weist die rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}c$ auf und besitzt 16 Moleküle in der Einheitszelle [Eng81]. Eine Besonderheit dieser Struktur ist, dass das Gitter teilweise interpenetrierend ist. Das bedeutet, dass durch die Flächen, die von seinen Sechserringen aufgespannt werden, Wasserstoffbrückenbindungen hindurch reichen. Damit handelt es sich bei dieser Struktur um ein schwaches Selbstclathrat, was bedeutet, dass sich in den Hohlräumen der

Eisstruktur die eigenen Wasserstoffmoleküle befinden. Die Wasserstoffbrückenbindungen, die durch diese Ringe hindurchreichen, sind mit 2,921 Å länger als gewöhnlich. Alle anderen drei beteiligten Bindungen an diesem Wasserstoffmolekül sind mit 2,783 Å kürzer. Die Bindungslängen der Wasserstoffbrücken, die die roten Flächen in Abbildung 1.11 aufspannen, sind ebenfalls leicht verlängert (2,876 Å) [Sal03]. Diese Ringe haben jedoch einen geringen Anteil an der gesamten Ringverteilung (lediglich ca. 10%). Häufiger kommen Achterringe vor (zu ca. 27%) und am häufigsten sind Neunerringe (ca. 63%). Damit hat Eis IV die größte mittlere Ringgröße von 9,04 [Her13].

Durch die Tatsache, dass Eis IV eine metastabile Phase ist, ist die Herstellung von purem Eis IV äußerst schwierig, da die Probe bei der Präparation häufig in die Phase V kristallisiert [Eng72]. Durch die Zugabe von organischen Stabilisatoren konnte die Phase IV auch nur in einem von zehn Versuchen erreicht werden [Eva67]. Daher ist die Wahl der richtigen Druck- und Kühlraten entscheidend für die Herstellung dieser metastabilen Proben.

1.5.6 Eis V und Eis XII

Eis V wurde 1912, zusammen mit Eis VI, von Bridgman identifiziert [Bri12]. Diese Eisphase gilt wegen ihrer Einheitszelle mit 28 Molekülen in der Raumgruppe A2/a zu den komplizierteren Eisstrukturen, deren O-O-O-Winkel von 86° bis 131° variieren. Die O-O Abstände variieren von 2,766 bis 2,876 Å [Kam67]. Neben Eis VI besitzt Eis V mit Viererringen die kleinsten bislang bekannten geschlossenen Schleifen aller Eisstrukturen. Im Gegensatz zu Eis VI gibt es jedoch neben diesen Vierer- auch noch Fünfer-, Sechser-, Achter-, Neuner-, Zehner- und Zwölferringe, wobei die Zehneringe mit fast 50% die dominierende Ringgröße sind [Her13]. Aufgrund dieser komplizierten Topologie ist in Abbildung 1.12 auf den ersten Blick keine Symmetrie zu erkennen.

Durch Dotierung mit Chlorwasserstoff kann Eis V durch Abkühlen unter 130 K bei 500 MPa in die geordnete Phase XIII transformieren [Sal06c]. Dabei reduziert sich die Symmetrie der Raumgruppe von A2/a zu P2₁/a, deren Einheitszelle immer noch aus 28 Molekülen besteht, allerdings nun aus sieben unterscheidbaren Einbaulagen, anstelle von vier in der ungeordneten Phase [Sal06b]. Kaliumhydroxiddotierung von Eis V zeigt zwar in der Kalorimetrie eine endothermische Signatur [Han87], eine Ordnung und somit Umwandlung in Eis XII konnte durch Raman Spektroskopie [MS88] und Neutronenstreuung jedoch nur zu einem geringen Anteil nachgewiesen werden [Sal06c].

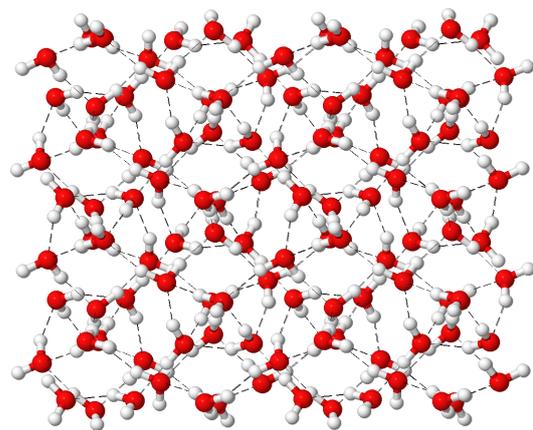


Abbildung 1.12: Struktur von Eis V.

1.5.7 Eis VI und Eis XV

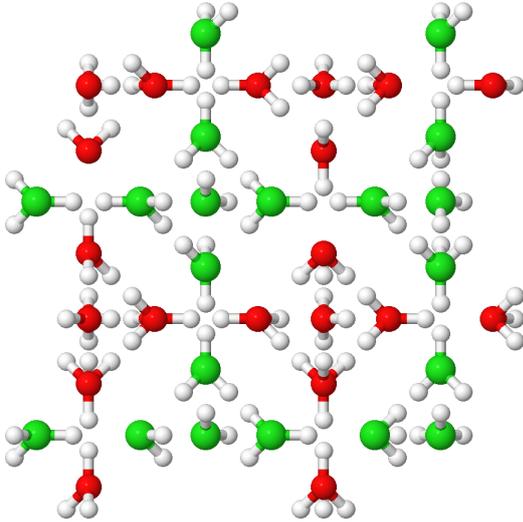


Abbildung 1.13: Struktur von Eis VI. Die zwei nicht verbundenen Untergitter sind zur optischen Unterscheidung farblich unterschiedlich markiert.

Die Eisphase VI wurde zeitgleich mit der Entdeckung von Eis V durch Bridgman im Jahr 1912 entdeckt [Bri12], indem er flüssiges Wasser bei einem Druck von 1.1 GPa auf 270 K abkühlte. Dabei entsteht eine Eisphase, die aus zwei unverbundenen Untergittern besteht, die in den jeweiligen Hohlräumen des anderen Gitters beheimatet sind. Dies ist in Abbildung 1.13 durch die unterschiedlichen Farben für die Sauerstoffatome der jeweiligen Untergitter verdeutlicht. Wie auch bei der Eisphase IV sind die Hohlräume von Eis VI mit Wassermolekülen gefüllt, weswegen es sich hier ebenfalls um ein Selbstclathrat handelt [Kam65]. Die tetragonale Raumgruppe dieser Eisphase ist $P4_2/nmc$ mit 10 Molekülen in der Einheitszelle [Kuh84]. Durch diese günstige Raumauffüllung besitzt Eis VI eine Dichte von $1,31 \text{ g cm}^{-3}$ bei einem Druck von 0,6 GPa.

Lediglich Eis VII, dessen Struktur ebenfalls aus zwei nichtverbundenen ineinandergeschobenen Gittern besteht, und Eis X, siehe Abschnitt 1.5.12, weisen eine größere Dichte unter den kristallinen Eisphasen auf. Durch Dotierung mit 10^{-2} M DCl konnte 2009 die Änderung der Raumgruppe in $P\bar{1}$ des wasserstoffgeordneten Partners Eis XV durch Neutronenstreuung nachgewiesen werden [Sal09]. Dabei entsteht eine antiferroelektrische Ordnung, da sich die Dipolmomente der Moleküle auf den separaten Gittern gegenseitig aufheben [Sal16], weswegen der Grad der erreichten Ordnung mit 50% jedoch nur sehr gering ist.

1.5.8 Eis VII und Eis VIII

Ähnlich wie das im vorherigen Kapitel beschriebene Eis VI besteht Eis VII aus zwei unverbundenen Gittern. Jedes dieser einzelnen Gitter ist identisch mit dem Gitter des kubischen Eises aus Abschnitt 1.5.2. Allerdings ist die Dichte mit $\rho = 1,65 \text{ g cm}^{-3}$ nicht doppelt so hoch wie die Dichte vom kubischen Eis. Dies liegt daran, dass die O-O Abstände durch die Interpenetration um 8 % länger sind als im kubischen Eis. Ähnlich dem kubischen Eis ist auch die Einheitszelle von Eis VII kubisch, jedoch mit der Raumgruppe $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$. Des Weiteren weist Eis VII die gleichen Ringgrößen auf [Her13]. Neben der gewöhnlichen Herstellung über das Applizieren von Druck ist es auch gelungen Eis VII mithilfe von Schockwellen, die durch gepulste Laserstrahlung angeregt werden, herzustellen [Rak16]. Als einzig bislang bekannte Eisphase lässt sich der Übergang in die wasserstoffgeordnete Phase allein durch Druckerhöhung erreichen. Dabei wird eine Ordnung von 83 % erreicht [Joh74].

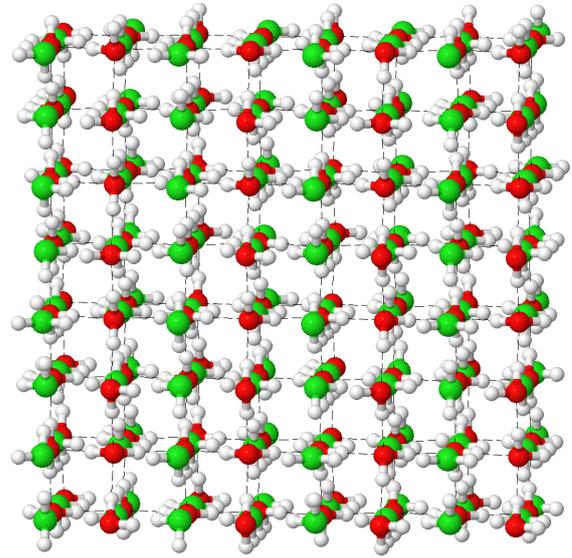


Abbildung 1.14: Struktur von Eis VII. Die zwei nicht verbundenen Untergitter sind zur optischen Unterscheidung farblich unterschiedlich markiert.

1.5.9 Eis XII und Eis XIV

Eis XII ist eine metastabile Eisphase im Phasengebiet von Eis V und VI, welche erstmals von Lobban *et al.* 1998 charakterisiert wurde [Lob98]. Die Raumgruppe von Eis XII ist $\text{I}\bar{4}2\text{d}$ und somit tetragonal mit zwölf Wassermolekülen in seiner Einheitszelle. Es hat mit $1,30 \text{ g cm}^{-3}$ eine größere Dichte als das im selben Gebiet stabile Eis V bei Raumdruck. Die Ringgrößen bestehen zu 40 % aus Siebener- und zu 60 % aus Achterrungen was eine mittlere Ringgröße von 7,6 ergibt [Her13]. Interessanterweise lässt sich Eis XII auf zwei gänzlich verschiedenen Wege erzeugen. Eine Möglichkeit ist flüssiges Wasser

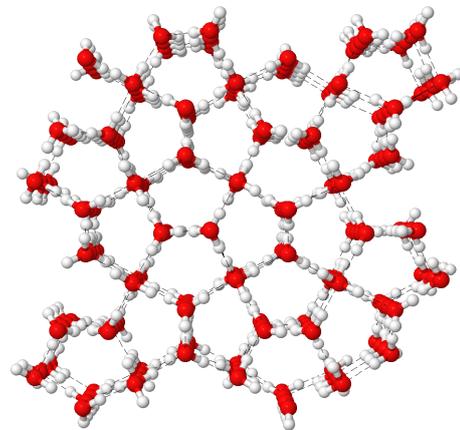


Abbildung 1.15: Struktur von Eis XII.

bei einer Temperatur von 260 K einem Druck von 0,55 GPa auszusetzen [Lob98]. Ein Jahr später bemerkten Koza *et al.* kristalline Verunreinigungen bei der Erzeugung von hochdichtem amorphen Eis (HDA). Durch Neutronenstreuexperimente an diesen Verunreinigungen erkannten sie, dass sie die selbe Raumgruppe von Eis XII besitzen, wie es vorher von Lobban publiziert wurde [Koz99].

Die protonengeordnete Partnerphase zu Eis XII ist die Phase Eis XIV, welche nur durch die Dotierung mit Chlorwasserstoff erreichbar ist. Zuerst berichteten darüber Salzmänn *et al.*, die Eis XII mit einer Dotierkonzentration von 10^{-2} M bei 1,2 GPa auf Temperaturen unterhalb von 118 K abkühlten [Sal06c]. Diese Dotierstoffkonzentration entspricht einem Chlorwasserstoffmolekül auf 5600 Wassermoleküle. Bei diesem Übergang wird bei einer möglichst langsamen Hochdruckkühlrate, siehe Abschnitt 2.5.2, eine maximale Entropie von 66 % abgegeben [Kös15].

1.5.10 Eis XVI

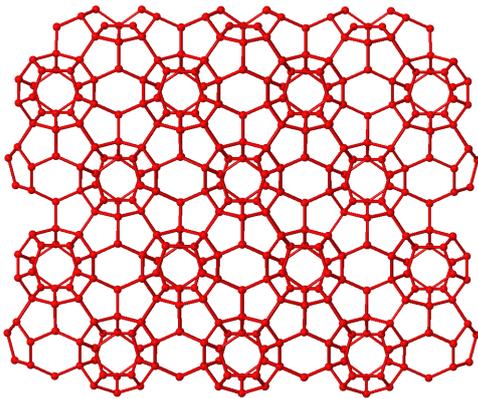


Abbildung 1.16: Käfigstruktur von Eis XVI. Die Wasserstoffatome sind in dieser Darstellung nicht gezeigt.

In den vorherigen Kapiteln wurden Eisphasen vorgestellt, deren Herstellung zumeist über das Anlegen eines Druckes und das Einstellen einer bestimmten Temperatur erreicht wird. Alternativ dazu wurde lange überlegt, wie sich Wassermoleküle verhalten, die einem negativen Druck ausgesetzt sind. Durch Molekulardynamik- oder Monte-Carlo-Simulationen ist dies auch relativ einfach umzusetzen und die Ergebnisse dieser Simulationen legen nahe, dass sich hier niederdichte, käfigartige Eisstrukturen ausbilden können [Hua16, Jac09]. Allerdings ist es nicht einfach diese negativen Drücke durch mechanisches Auseinanderziehen der Probe zu realisieren.

Durch eine andere Herangehensweise ist es im Jahr 2014 gelungen die leere sII-Clathratstruktur herzustellen [Fal14]. Wie im Abschnitt 1.5.12 näher beschrieben, kann ein sII-Clathrat erzeugt werden, indem dem flüssigen Wasser, wie beispielsweise in der Arbeit von Falenty *et al.* realisiert, Neon hinzugefügt wird. Wird diese Lösung nun eingefroren, so bilden die Wassermoleküle eine Wirtsstruktur, in deren Käfigen das zugegebene Neon eingeschlossen werden kann. Dies funktioniert auch mit einer Vielzahl weiterer Gäste, jedoch ist das Neon groß genug, sodass die Wassermoleküle Käfige um das Neon aufbauen lassen und andererseits klein genug, um sie später herauspumpen zu können. Dies wurde im Fall von Falenty *et al.* fünf Tage lang durchgeführt, sodass keine Neonatome in der Struktur verbleiben und somit eine neue Eisphase nachgewiesen werden konnte. Eis XVI ist zurzeit die Eisphase mit der geringsten Dichte von $\rho = 0,81 \text{ g cm}^{-3}$. Eis XVI weist eine Wasserstoffunordnung auf und eine geordnete Phase ist bis zum Zeitpunkt

dieser Arbeit nicht publiziert. Allerdings ist es bereits gelungen, sII-Clathrate durch Zugabe von KOH zu ordnen [Nel10a].

1.5.11 Eis XVII

Durch die Entdeckung von Eis XVI wurde nachgewiesen, dass das Wassergitter in Clathratstrukturen selbst dann stabil sein kann, wenn die Gastmoleküle entfernt werden. Zuvor wurde angenommen, dass erst durch die Gäste das Gitter aus Wassermolekülen stabilisiert werden kann. Wegen dieser Entdeckung wurden die Untersuchungen von solchen Clathratstrukturen weiter gefördert, da angenommen wird, dass diese Strukturen die stabile Phase von Eis unter negativen Drücken darstellen [Hua16]. Relevant für die Entdeckung von Eis XVII sind die Vorarbeiten von Strobel *et al.* [Str16], die die sogenannte C_0 Phase in einer $H_2O + H_2$ -Lösung bei einer Temperatur von 280 K und einem Druck von 400 MPa mithilfe von Ramanspektroskopie und Röntgendiffraktion charakterisierten. Diese Phase wurde bereits 1996 durch Molekulardynamiksimulationen theoretisch vorhergesagt [Svi96, Tri10]. Im selben Jahr wie Strobel *et al.* hat del Rosso *et al.* dann einen ähnlichen Ansatz probiert, wie bei der Entdeckung von Eis XVI, siehe Abschnitt 1.5.10, indem die in den Clathratkäfigen eingelagerten H_2 -Atome unter Vakuum herausgepumpt werden [dR16a]. Dabei genügt es bereits ein bis zwei Stunden bei einer Temperatur von 120 K zu pumpen, sodass der molare Wasserstoffanteil unter einem halben Prozent liegt. Durch Neutronenstreuung konnte anschließend die Raumgruppe der neuen Eisphase zu $P6_122$ bestimmt werden [dR16b].

Interessanterweise lässt sich das soeben erzeugte Eisgitter wieder mit Wasserstoff befüllen und kann somit als Wasserstoffspeicher dienen. Weitergehende Arbeiten in diesem Bereich zeigen, dass sich Eis XVII als geeigneter Kandidat für die Speicherung von Wasserstoff herausstellt. Durch seine, im Vergleich zu anderen Materialien, hohe optimale Nutzttemperatur von 114 K besitzt es eine Nutzkapazität von 48 mg g^{-1} [dR17], die vergleichbar mit der Kapazität anderer poröser Materialien ist [Sch16].

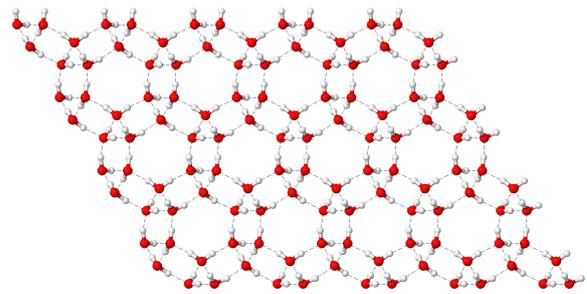


Abbildung 1.17: Struktur von Eis XVII.

1.5.12 Eis X

Alle bislang in diesem Abschnitt vorgestellten Eisphasen bestehen aus Wassermolekülen, die miteinander über Wasserstoffbrücken eine Eisstruktur aufbauen. Eine Ausnahme bildet jedoch das Eis X, welches 1972 durch Holzappel im Druckbereich zwischen 35 GPa und 80 GPa vorhergesagt [Hol72] und schließlich durch Änderungen im Raman-Spektrum nachgewiesen wurde [Hir84, Hir86]. Durch die Kontraktion der O-O Abstände bei Drücken oberhalb von 35 GPa fallen die beiden Energieminima der Bindungen der Wasserstoffatome an die Sauerstoffatome zusammen und so werden die Wasserstoffatome im gleichen Abstand an zwei Sauerstoffatome gebunden (siehe Abbildung 1.18).

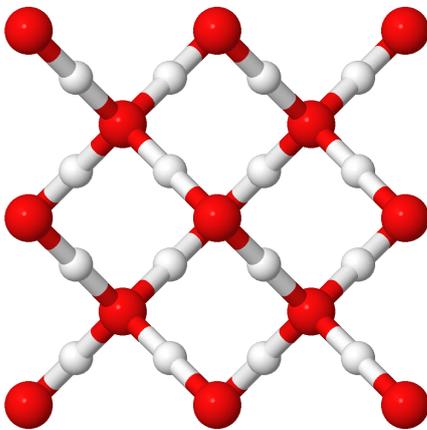


Abbildung 1.18: Struktur von Eis X mit seinen Wasserstoffatomen in der Mitte von zwei Sauerstoffatomen.

Bei diesen Drücken wandelt Eis VII schließlich in die Eisphase X mit der Raumgruppe $Pn\bar{3}m$ um. Beide Eisphasen weisen ein bcc-Gitter aus Sauerstoffatomen auf, jedoch sind die Wasserstoffatome im Eis X gleichwertig an zwei Sauerstoffatome gebunden. Diese Eigenschaft des Eises unter hohen Drücken führt zu interessanten Phänomenen, wie der Vermutung einen Supraleiter durch Dotierung von Eis X mit NH_3 bei 60 K und einem Druck von 150 GPa zu erhalten [FL17]. Auch die Suche nach weiteren Eisphasen ist nicht abgeschlossen, da selbst bei Drücken überhalb von 200 GPa noch weitere Eisphasen erwartet werden [Ben96, Her12].

Kapitel 2

Dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie eignet sich für die Untersuchung der Dynamik von den in Kapitel 1 beschriebenen Eisphasen, da mit ihr Erkenntnisse über molekulardynamische Vorgänge in der Probe gewonnen werden können. Es handelt sich dabei um eine Impedanzspektroskopie, wobei die dielektrischen Eigenschaften einer Probe durch die Wechselwirkung eines äußeren elektrischen Wechselfeldes mit der Probe untersucht werden. Dabei können sowohl molekulare und dipolare Bewegungen als auch Ladungstransport und Polarisierungseffekte gemessen werden. In diesem Kapitel sollen kurz die notwendigen Grundlagen erläutert werden, die für das Verständnis der Messungen in dieser Arbeit erforderlich sind. Für eine tiefere Einführung sei auf [Kre03] verwiesen.

Bei dieser Art der Spektroskopie wird die Wechselwirkung zwischen einem angelegten elektrischen Feld und den elektrischen Dipolmomenten der zu untersuchenden Substanz gemessen. Diese beiden Größen sind über die Permittivität ε miteinander verknüpft. Über die Maxwellgleichungen sind das elektrische Feld \vec{E} und die dielektrische Verschiebung \vec{D} über die komplexe Permittivität und die elektrische Feldkonstante ε_0 miteinander verbunden:

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}. \quad (2.1)$$

Durch die Theorie der linearen Antwort lässt sich ein Zusammenhang zwischen einer Störung des Systems im Gleichgewichtszustand und der Antwort des Systems herstellen. Bei der dielektrischen Spektroskopie handelt es sich dabei bei der Störung um das angelegte elektrische Feld und der Antwort um die Polarisation \vec{P} , die mit der komplexen dielektrischen Suszeptibilität χ über

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.2)$$

miteinander verknüpft sind. In anisotropen Medien, wie es einige Eiskristalle sind, wird die Permittivität als Tensor zweiter Stufe beschrieben.

Die häufigste Methode, die in der dielektrischen Spektroskopie angewendet wird, ist die Messung im sogenannten Frequenzgebiet. Dabei wird eine Spannung U_0 mit einer Frequenz von $\frac{\omega}{2\pi}$ an einen mit der Probe gefüllten Kondensator der Gesamtkapazität C angelegt und die komplexe

Impedanz der Probe gemessen, die durch

$$Z^* = Z' + iZ'' = \frac{U^*}{I^*} = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.3)$$

definiert ist. Darüber lässt sich nun die Permittivität der Probe bestimmen:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0}, \quad (2.4)$$

wobei C_0 die Leerkapazität, also die Kapazität des Kondensators ohne Probe, bezeichnet. Gleichung 2.4 setzt sich zusammen aus dem Realteil ε' , welcher den Grad der Polarisierung der Probe angibt, und dem Imaginärteil ε'' . Der Imaginäranteil wird auch dielektrischer Verlust genannt, da dieser den Energieverlust pro Probenvolumen im Material beschreibt.

2.1 Relaxationsprozesse

Durch die Anwendung der dielektrischen Spektroskopie lassen sich Relaxationsprozesse durch Fluktuationen der Dipolmomente von Molekülen messen, welche Auskunft über die dynamischen Eigenschaften eines Systems geben. Beim Anlegen eines alternierenden Feldes reagieren mikroskopische Dipole p_i auf dieses Feld und richten sich dementsprechend aus. Dabei entsteht eine makroskopische Polarisierung \vec{P} als Summe der einzelnen Dipolmomente im Probenvolumen V :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i. \quad (2.5)$$

Eine einfache Betrachtung der Relaxation bietet der Fall eines E-Felds, welches plötzlich abgeschaltet wird. Die Änderung der Polarisierung ist im idealen Fall proportional zu seinem momentanen Wert und führt zur Differentialgleichung 1. Ordnung

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} P(t). \quad (2.6)$$

Dadurch zerfällt die Polarisierung exponentiell mit der Zeit t :

$$P(t) = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.7)$$

Interessant ist hier jedoch nicht die Zeitabhängigkeit der Polarisierung, sondern deren Frequenzabhängigkeit. Daher liefert die Fouriertransformation von Gleichung 2.7

$$P(\omega) = \int_0^{\infty} P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \exp(-i\omega t) dt \quad (2.8)$$

die frequenzabhängige Polarisierung, bei der $\omega_0 = \frac{1}{\tau}$ ist. Gleichung 2.8 ist somit die Antwort der Polarisierung des Systems im Wechselfeld mit der Frequenz ω . Mithilfe der Gleichung 2.2 kann

die Polarisierung mit der dielektrischen Funktion verknüpft werden, wodurch sich die Debye-Funktion

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.9)$$

ergibt. Hierbei ist $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, also die Differenz zwischen der statischen Permittivität ($\omega\tau \ll 1$) und der konstanten Permittivität bei hohen Frequenzen ($\omega\tau \gg 1$), die sogenannte dielektrische Stärke. Der Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität sind über die Kramers-Kronig-Relation durch Integration über die Frequenz miteinander verknüpft [Ste57]:

$$\varepsilon'(\omega_0) - \varepsilon'_\infty = \frac{2}{\pi} \cdot P \int_{\omega=0}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega) \omega d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}. \quad (2.10)$$

P bezeichnet dabei den Cauchyschen Hauptwert des Integrals. Für die Debye-Funktion 2.9 sind der Real- und Imaginärteil dieser dielektrischen Funktion in Abbildung 2.1 gezeigt. Hier ist zu sehen, dass die Relaxationszeit τ in Verbindung mit der Stufe des Realteils der dielektrischen Funktion ε' und dem Maximum des dielektrischen Verlusts ε'' steht. Die Halbwertsbreite des Debyepeaks beträgt 1,14 Dekaden. Bei der genaueren Betrachtung von Messergebnissen stellt man jedoch fest, dass gemessene Peaks häufig breiter als dieser Wert sind und außerdem eine Asymmetrie aufweisen. Um diese Daten trotzdem beschreiben und auswerten zu können, gibt es empirische Erweiterungen der Debye-Funktion. Eine (auf logarithmischer Skala) symmetrische Verbreiterung lässt sich durch die Cole-Cole-Funktion

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.11)$$

durch die Einführung des Parameters α realisieren [Col41]. Falls das Spektrum nur auf der hochfrequenten Flanke verbreitert ist, bietet sich die Cole-Davidson-Funktion

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^\gamma} \quad (2.12)$$

an [Dav50]. Diese beiden Funktionen sind in der Havriliak-Negami-Funktion als Spezialfall enthalten. In dieser Funktion werden sowohl symmetrische als auch asymmetrische Verbreiterungen berücksichtigt [Hav66]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\gamma}. \quad (2.13)$$

Alle vier Funktionen sind in Abbildung 2.1 gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit werden Relaxationszeiten, sofern diese nicht durch Frequenz-Temperatur-Superposition gewonnen werden (siehe Abschnitt 2.2), durch eine Anpassung der Funktionen 2.9-2.13 an die Messdaten gewonnen. Für symmetrische Funktionen entspricht diese Relaxationszeit dem durch die Funktionsanpassung gewonnenem τ . Bei einer Anpassung der Daten durch die asymmetrischen Cole-Davidson- (Gleichung 2.12) oder Havriliak-Negami-Funktionen (Gleichung 2.13) muss die Stelle des Maximums

wegen der Asymmetrie durch

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau} \left(\sin \left(\frac{\beta\pi}{2+2\gamma} \right) \right)^{\frac{1}{\beta}} \left(\sin \left(\frac{\beta\gamma\pi}{2+2\gamma} \right) \right)^{-\frac{1}{\beta}} \quad (2.14)$$

berücksichtigt werden [Boe98].

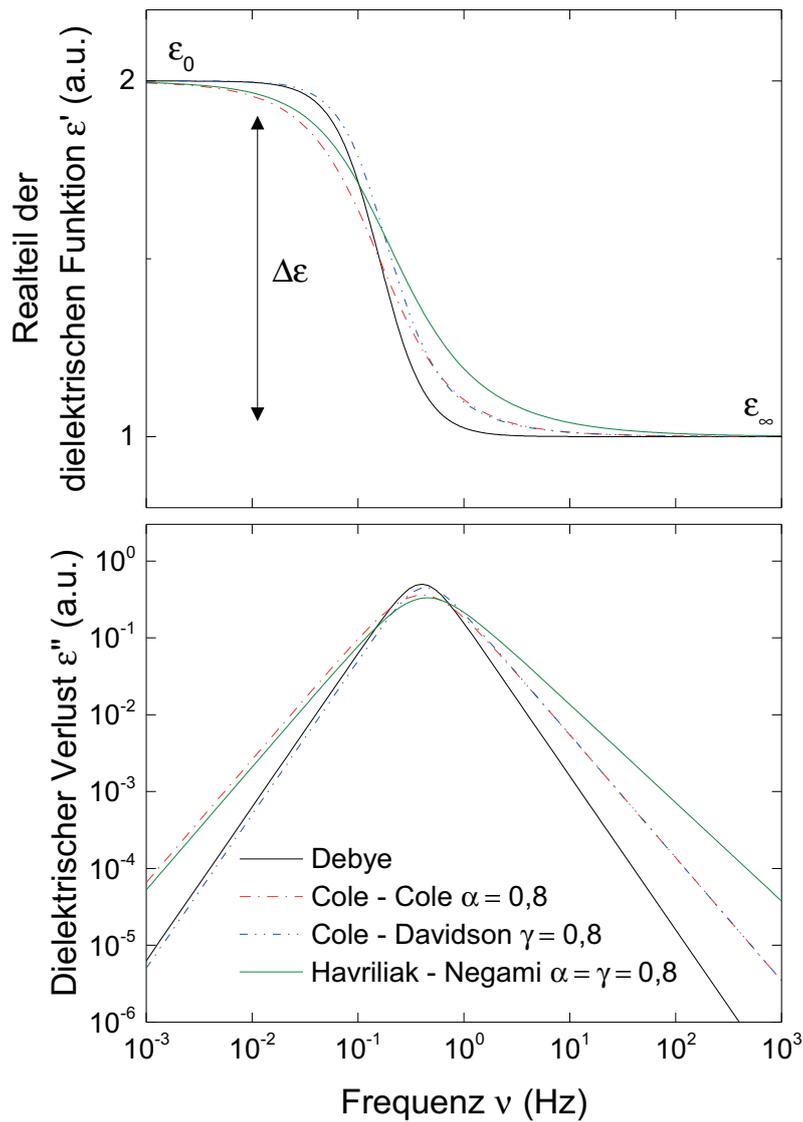


Abbildung 2.1: Debye-, Cole-Cole-, Cole-Davidson- und Havriliak-Negami-Funktionen mit $\tau = 1$ s, $\Delta\epsilon = 1$ und den in der Abbildung gegebenen Exponenten.

2.2 Frequenz-Temperatur-Superposition

Da dielektrische Messungen an Eis häufig bei niedrigeren Temperaturen und somit bei kurzen Relaxationszeiten von Interesse sind, ist es häufig nicht möglich das Maximum des dielektrischen Verlustes für alle Temperaturen im zugänglichen Messfenster zu beobachten. Stattdessen wird nur die rechte Flanke des Peaks beobachtet, welche sich mit fallender Temperatur zunehmend aus dem Frequenzfenster heraus schiebt. Allerdings ist es möglich auch für diese Temperaturen Relaxationszeiten abzuschätzen. Voraussetzung dafür ist, dass sich während der Temperaturänderung kein Phasenübergang vollzieht und Änderungen zwischen den Spektren ausschließlich entlang der x-Achse erfolgen. Ein solches Szenario ist in Abbildung 2.2 schematisch für Debye-Prozesse mit Relaxationszeiten von 1×10^{-2} s bis 1000 s mit jeweils einer Dekade Abstand gezeigt. Diese Spektren können nun in x-Richtung um einen Faktor V verschoben werden, sodass die rechte Flanke des Spektrums ohne Maximum deckungsgleich mit dem Spektrum für das ein Peak sichtbar und somit eine Relaxationszeit bestimmbar ist. Für die abgeschätzte Relaxationszeit muss lediglich der durch Funktionsanpassung bestimmte Relaxationszeitwert mit dem Verschiebefaktor multipliziert werden:

$$\tau_{\text{shift}} = V \cdot \tau_{\text{fit}}. \quad (2.15)$$

Dieses Vorgehen nennt man Frequenz-Temperatur-Superposition, oder im Folgenden kurz FTS. Wie bereits erwähnt ist dieses Verfahren nur dann anzuwenden, wenn die zu untersuchende Eisprobe keinen Phasenübergang vollzieht, bei dem sich die dielektrische Stärke (also die Höhe der Spektren) verändert, da bei der FTS eine Verschiebung ausschließlich entlang der Frequenzachse vollzogen wird. Findet nun eine Änderung in der Höhe statt, die jedoch aufgrund des eingeschränkten Frequenzbereiches nicht beobachtet wird, so wird diese Änderung durch den Verschiebefaktor überkompensiert, und die abgeschätzte Relaxationszeit weicht von der tatsächlichen Relaxationszeit ab. Relaxationszeiten, die über die FTS bestimmt werden, werden daher in dieser Arbeit durch offene Symbole gekennzeichnet um sie von den Relaxationszeiten, die über Maxima des dielektrischen Verlusts bestimmt werden, abzugrenzen.

2.3 Arrhenius-Gleichung und -Darstellung

Nachdem die Relaxationszeiten unter Variation der Temperatur gemessen wurden, lässt sich über die Arrhenius-Gleichung eine Beziehung zwischen diesen beiden Größen herstellen:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.16)$$

In dieser Gleichung entspricht die Relaxationszeit τ die Verweildauer eines Teilchens in einem Minimum eines Doppelmuldenpotentials an, bevor es auf dem Weg in den benachbarten, unbesetzten Zustand die Energiebarriere E_A überwindet. Eine Visualisierung dieses Vorgangs befindet sich in Abbildung 2.3. Der exponentielle Vorfaktor τ_0 wird als inverse Anklöpffre-

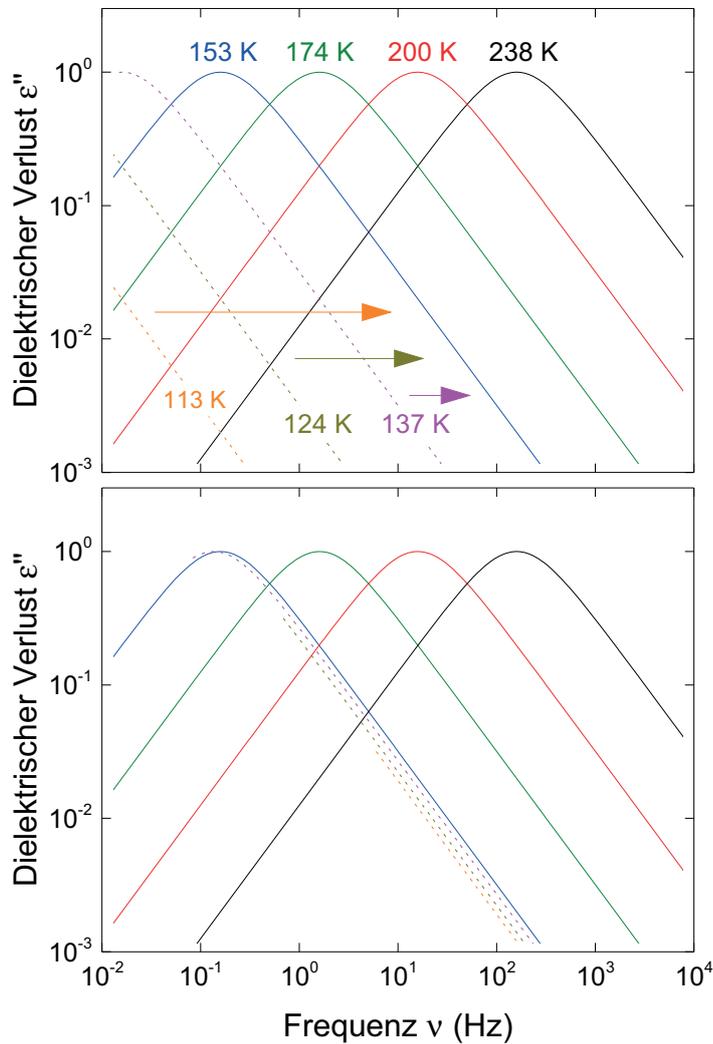


Abbildung 2.2: Skizze zur Veranschaulichung der Frequenz-Temperatur-Superposition zur Bestimmung von Relaxationszeiten bei Spektren ohne Maximum im Messfenster. Die verschobenen Spektren sind der besseren Sichtbarkeit wegen in dieser Grafik absichtlich nicht deckungsgleich übereinander gelegt.

quenz bezeichnet. Er liegt bei Festkörpern typischerweise im Bereich von 10^{13} s^{-1} , also der Zeitskala von Phononenschwingungen. In dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten häufig in einem sogenannten Arrhenius-Diagramm dargestellt. Dabei wird der Logarithmus der Relaxationszeiten τ über der inversen Temperatur $1000/T$ aufgetragen. Dies hat zur Folge, dass die Aktivierungsenergie als Steigung und die Anknopffrequenz als Achsenabschnitt der resultierenden Geraden gewonnen werden können. Eine Arrheniusdarstellung der Beispielspektren aus dem vorherigen Abschnitt ist in [Abbildung 2.3](#) gezeigt. Für die

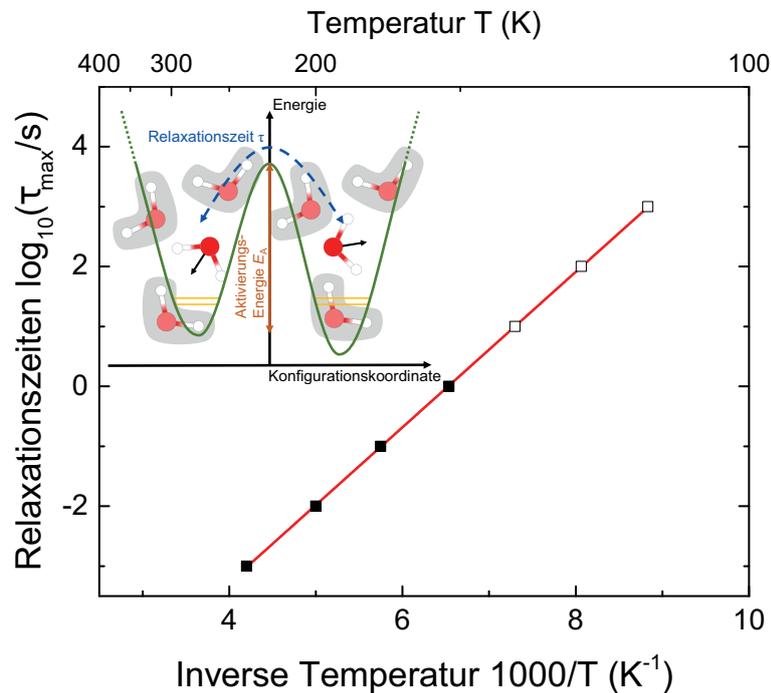


Abbildung 2.3: Arrheniusdarstellung der Relaxationszeiten der Beispielspektren aus Abbildung 2.2. Die zugeordneten Temperaturen dienen nur der Veranschaulichung und sind so gewählt, dass sich eine Steigung von 3 K, und somit eine Aktivierungsenergie von 25 kJ mol^{-1} , ergibt. Die durch Frequenz-Temperatur-Superposition gewonnenen Relaxationszeiten werden in dieser Arbeit stets wie hier als offene Symbole dargestellt. Zusätzlich ist eine Orientierungspolarisationsänderung im Doppelmuldenpotential mit einer Energiebarriere E_A und einer Relaxationszeit von τ skizziert. Die Anknopffrequenz τ_0 gibt an mit welcher Frequenz der mögliche Übergang versucht wird.

Spektren, bei denen kein Maximum erkennbar ist und somit sich die Relaxationszeit nicht über Anpassen einer Havriliak-Negami-Funktion gewinnen lassen, wird für diese eine Relaxationszeit über das in Abschnitt 2.2 beschriebene FTS-Verfahren abgeschätzt. Diese so gewonnenen Zeiten sind in der Arrheniusdarstellung durch offene Symbole gekennzeichnet. In den Ergebnissen in Kapitel 3 werden alle Relaxationszeiten durch offene Symbole dargestellt, die auf diese Art und Weise bestimmt wurden. Durch lineare Regression kann in der Arrheniusdarstellung die Aktivierungsenergie als Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet werden. Diese Aktivierungsenergien besitzen die Einheit Kelvin. Für eine in der Literatur geläufigere Einheit muss dieser Wert noch mit $N_A \cdot k_B \approx 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ multipliziert werden, um die Aktivierungsenergie in kJ mol^{-1} zu erlangen. Im Beispiel fiktiver Temperaturen und Relaxationszeiten aus Abbildung 2.3 erhält man eine Aktivierungsenergie von $E_A = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.4 Messaufbau

Die in dieser Arbeit im Frequenzgebiet aufgenommenen dielektrischen Messungen werden mit dem Alpha-Analyzer der Firma Novocontrol durchgeführt. Eine Skizze des Aufbaus dieser Apparatur ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Hierbei legt der Generator eine Wechselspannung $U(t)$ mit einer Maximalspannung $U_0 = 1\text{ V}$ in einem Frequenzbereich von ca. 10^{-3} Hz bis 10^{-7} Hz an einen mit der Probe gefüllten Kondensator an. Währenddessen misst der Alpha-Analyzer die Spannung und den Strom, sowie deren Phasenverschiebung, welche durch Gleichung 2.3 die komplexe Impedanz Z^* ergeben, durch die schließlich die dielektrische Funktion berechnet wird. Die Einstellung der Temperatur erfolgt über das Temperatursteuergerät Quatro, welches in einem Temperaturbereich von 93 K bis 650 K arbeitet. Die Temperatur wird für alle Messungen als stabil betrachtet, wenn sich die Temperatur 90 Sekunden lang weniger als um 0,2 K und mit einer geringeren Rate als 0,2 K/min ändert.

Für Messungen mit kleinen dielektrischen Verlusten, wie sie typischerweise bei tiefen Temperaturen unter 90 K vorliegen, wird eine Andeen Hagerling 2700 A Ultra-precision capacitance Bridge verwendet. Hiermit können Verlustfaktoren bis zu $\tan \delta = 1,5 \times 10^{-8}$ in einem Frequenzbereich von 50 Hz bis 20 kHz bei fest vorgegebenen Frequenzen gemessen werden [AH]. Diese Brücke wird typischerweise an einem sogenannten Tauchstab verwendet, welcher in eine Stickstoff- oder Heliumkanne oberhalb des Flüssigkeitsspiegels betrieben wird. Abbildung 2.5 verdeutlicht den Aufbau. Dabei wird die Höhe des Tauchstabs durch eine Quetschdichtung so eingestellt, dass die Probe, welche sich am unteren Ende des Stabs befindet, sich knapp über dem Flüssigkeitsspiegel der Kühlflüssigkeit befindet. Für Messungen bei der Temperatur von flüssigem Helium oder

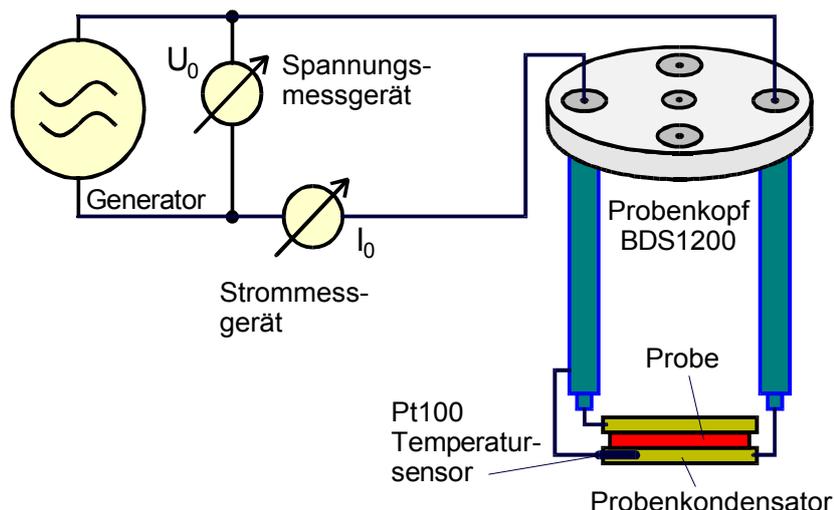


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Messprinzips des Spektrometers “Alpha-A Analyzer” der Firma Novocontrol .

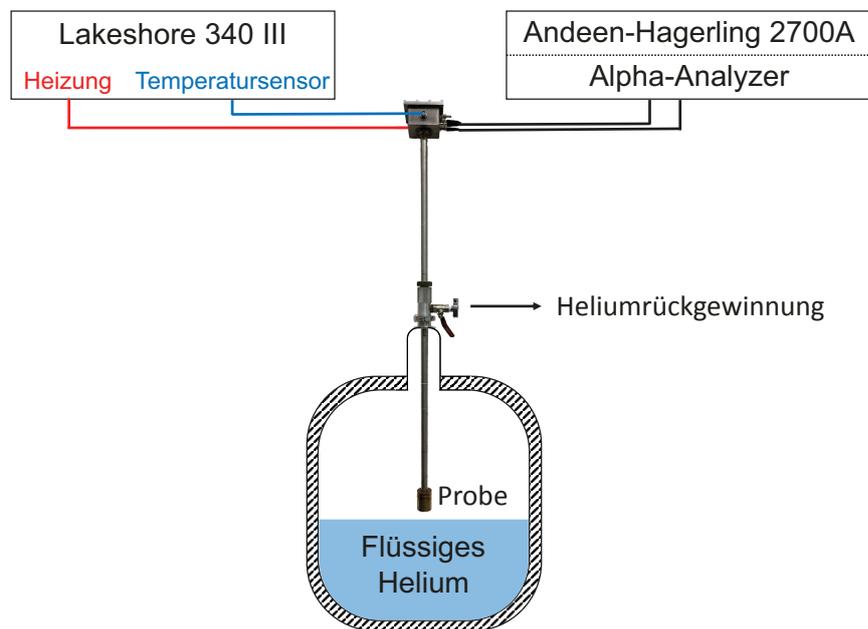


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau bei Messungen mit dem Tauchstab.

Stickstoff kann der Tauchstab auch in die Flüssigkeit eingelassen werden. Der Kühlung entgegen wirkt ein Heizdraht, der oberhalb der Probe gewickelt ist und über einen Lakeshore 340 III gesteuert wird. So kann durch Abstimmung der PID-Werte am Temperaturcontroller und durch das Einstellen der Höhe der Probe über den Tauchstab ein Temperaturbereich von 4 K bis 300 K erreicht werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass bei geringen Heizleistungen der Verbrauch des Kühlmittels kaum über den normalen Abdampf der Kanne hinausgeht. Im Falle von Heliumkühlung wird der Tauchstab zusätzlich an die Heliumrückführung angeschlossen, wodurch das verdampfte Helium anschließend wieder verflüssigt werden kann.

2.5 Probenherstellung

Um Hochdruckeisphasen herstellen zu können, müssen, wie im Phasendiagramm in [Abbildung 1.5](#) zu sehen ist, sowohl hohe Drücke als auch niedrige Temperaturen auf eine Wasserprobe einwirken. Dies geschieht in einer Presse des Typs ZWICK BZ100 /TL35, dessen Aufbau schematisch im Einschub der [Abbildung 2.6](#) gezeigt ist. Alle Hochdruckphasen, die in dieser Arbeit gemessen wurden, wurden mit einer Presse dieser Art durch die Arbeitsgruppe um Prof. Thomas Lörting aus Innsbruck präpariert. Eine genauere Beschreibung der Apparatur ist in [\[Els07\]](#) und [\[Bau11\]](#) zu finden. Zuerst werden 500 μl H_2O , D_2O oder einer mit Dotierstoff versetzten wässrigen Lösung in einen zylindrischen Indiumbehälter mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von 10 mm pipettiert. Das weiche Metall Indium wird hier als Schmiermittel genutzt,

sodass der Kolben der Presse möglichst reibungsfrei eine Kraft auf die Probe ausüben kann. Anschließend wird die Probe einem speziellen Druck-/Temperaturprotokoll ausgesetzt, um die gewünschte Zielphase zu erreichen. Diese verschiedenen Protokolle werden in den folgenden Unterabschnitten vorgestellt. Nachdem das jeweilige Protokoll durchgeführt ist, werden alle Proben von Violeta Fuentes-Landete mithilfe von Röntgendiffraktion in Innsbruck untersucht, um festzustellen, ob die gewünschte Phase tatsächlich erreicht ist. Ferner haben alle Proben gemein, dass sie metastabil unter atmosphärischem Druck sind. Das bedeutet, dass sie unter Beibehaltung ihrer Eigenschaften bei Stickstofftemperatur in einem Probendewar tiefkalt von Innsbruck nach Dortmund transportiert werden.

2.5.1 Eis V-XIII

Das Protokoll für die Präparation der Eisphase V beginnt mit dem Abkühlen der Wasserlösung auf 77 K. Von hier ausgehend wird die Probe, einem Druck von 0,5 GPa mit einer Rate von 0,1 GPa/min ausgesetzt, wobei beim Erreichen fünf Minuten gewartet wird. Anschließend wird die Probe auf 250 K aufgeheizt. Hier ist es wichtig, den Bereich von 77 K bis 200 K möglichst schnell zu überschreiten, um eine Kristallisation von Eis IV zu unterdrücken [Sal02]. Ab 200 K wird schließlich mit einer Heizrate von 2 K/min erwärmt. Abschließend wird die Probe auf 77 K abgeschreckt und entlastet.

2.5.2 Eis XII-XIV

Auch bei der Präparation von Eis XII wird als erster Schritt eine wässrige Lösung auf 77 K abgekühlt. Daraufhin wird im zweiten Schritt mit einem Druck von 1,6 GPa die Probe in die amorphe HDA Phase gebracht. Anschließend wird der Druck mit 0,14 GPa/min auf 0,81 GPa verringert. Dann wird möglichst schnell (>25 K/min) auf eine Temperatur von 180 K geheizt. Hier ist die Phase XII erreicht. Um in die protonengeordnete Phase Eis XIV zu gelangen, wird bei einer HCl-Lösung anschließend das Eis XII wieder unter dem Druck von 0,81 GPa auf Stickstofftemperatur abgekühlt. Diese Hochdruckkühlrate wird in den späteren Messungen variiert und trägt zur Größe der Protonenordnung von Eis XIV bei. Die Präparationsroute von Eis XII/XIV ist in Abbildung 2.6 schematisch gezeigt.

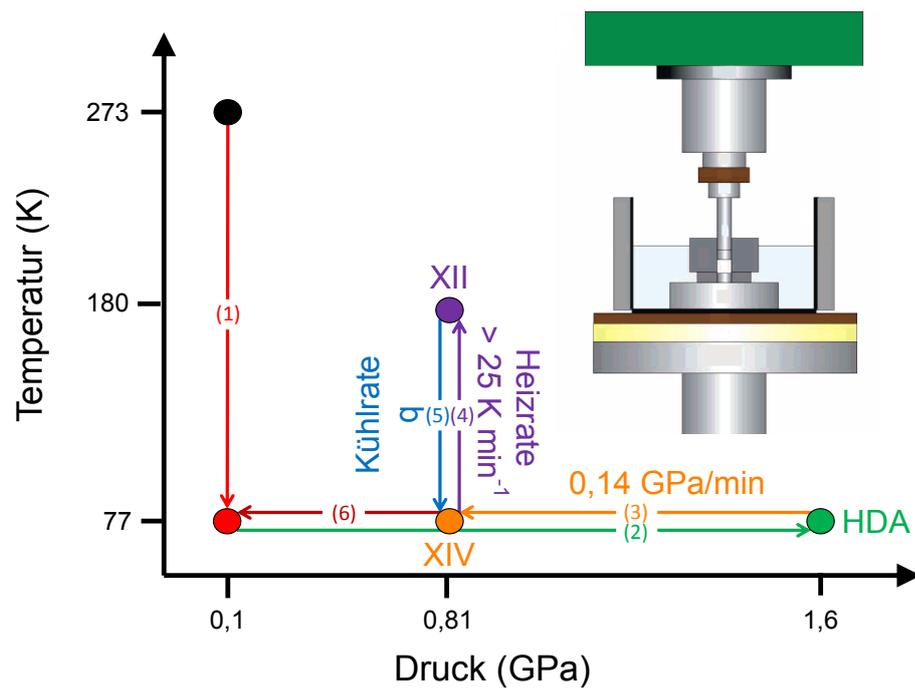


Abbildung 2.6: Präparationspfad von Eis XII/XIV. Im Einschub ist eine Skizze der verwendeten Presse des Typs ZWICK BZ100/TL35 gezeigt [Els07]. (1) Abkühlen der Lösung auf Stickstofftemperatur und anschließende Druckerhöhung (2) zur Erzeugung von amorphen HDA. (3) Druckentlastung mit anschließender Temperaturerhöhung (4) resultiert in Eis XII. (5) Abkühlen unter 0,81 GPa Druck mit der Kühlrate q_{HP} lässt die Wasserstoffatome ordnen, womit die Probe die Phase Eis XIV erreicht. (6) Anschließendes Druckentlasten der unter atmosphärischem Druck metastabilen Phase.

2.6 Probenpräparation und Einbau

Nachdem die Proben in Innsbruck mit den in Abschnitt 2.5 beschriebenen Protokollen hergestellt, in beschriftete Glasgefäße gefüllt und anschließend in einem Probendewar nach Dortmund transportiert wurden, müssen die Eisproben zur dielektrischen Untersuchung noch weiter präpariert werden. Dafür muss die zu untersuchende Eisprobe in eine Messzelle (siehe Abbildung 2.7(a)) gegeben werden ohne jedoch warm zu werden und somit seine Phase zu wechseln. Um dies zu vermeiden, müssen einige Vorkehrungen getroffen werden, die in diesem Abschnitt näher beschrieben werden sollen.

Die zu verwendende Messzelle wird vor jeder Messungen mit Aceton gefüllt und im Ultraschallbad gereinigt, um eventuelle Verunreinigungen mit Stoffen vorheriger Messungen zu vermeiden. Nach der Reinigung wird ein Kupferblock in einen Styroporbehälter platziert, welcher anschließend mit flüssigen Stickstoff heruntergekühlt wird. Dabei wird so viel Stickstoff in den Behälter gefüllt, dass der Stickstoffspiegel bündig mit der oberen Fläche des Kupferblocks abschließt, nachdem er diesen vollständig auf 77 K abgekühlt hat. Unter flüssigem Stickstoff wird dann die Probe aus einem Glasgefäß befreit und auf den Präparationsblock gelegt. Sodann können mithilfe eines Schraubendrehers oder ähnlichem spitzen Hilfswerkzeug kleine Stückchen aus dem gesamten Probenmaterial herausgebrochen werden. Der Rest der Probe wird wieder in den Probendewar für spätere Messungen eingelagert. Es sei darauf hingewiesen, dass sämtliche Hilfsmittel, die mit der Probe in Kontakt kommen können, vor der Benutzung auch auf Stickstofftemperatur abgekühlt werden, damit diese keine Wärme an die Probe abgeben und somit die Phase zerstören können. Die kleineren Stückchen werden anschließend mit einer Pinzette in die Messzelle gelegt und dort mit einem Stößel zerkleinert, sodass ein möglichst feines Pulver entsteht dessen Korngrößen unterhalb von 0,5 mm liegen und der Spaltabstand der beiden Kondensatorplatten minimiert wird (siehe Abbildung 2.7(b)). Die maximale Korngröße wurde über dieses Foto bestimmt, indem die Pixelzahl für die Zelle mit dem Innendurchmesser von 11 cm als Maßstab für die größten Eiskörner genommen wurde). Beim Transfer der Probe in die kalte Messzelle muss darauf geachtet werden, dass keine Indiumstücke in die Messzelle gelangen, da diese zu einem Kurzschluss zwischen den Kondensatorplatten führen könnte. Nachdem das Probenpulver gleichmäßig in der Zelle verteilt ist, kann die obere Kondensatorplatte eingelassen und die Zelle mit einem Ring fest zusammen geschraubt werden (siehe Abbildung 2.7(c)). Anschließend ist es empfehlenswert die Probenzelle mit einem Multimeter auf einen Kurzschluss zu testen, bevor sie in den Kryostat eingebaut wird. Liegt kein Kurzschluss vor, kann die kalte Messzelle an den Probenkopf angeschlossen werden. Dann wird der Kryostat auf die niedrigste mögliche Temperatur heruntergekühlt, was bei dem hier verwendeten Aufbau ca. 82 K beträgt. Ist die Kryostattemperatur an ihrem minimalen Wert angekommen, kann der Probenkopf in den Kryostaten gehängt und abgedichtet werden. Durch die thermischen Verluste über den Probenkopf steigt die Proben temperatur für gewöhnlich auf ca. 90 K. Sobald die Temperatur konstant ist, erfolgt die nachträgliche Bestimmung der Leerkapazität C_0 . Bei pulverförmigen Proben ist es nicht möglich vor der eigentlichen Messung die Leerkapazität der Zelle zu messen

und diesen Wert zu verwenden, da der Plattenabstand abhängig von der Feinheit des Pulvers und der Probenmenge zwischen 0,7 mm bis 0,2 mm variiert. Um dennoch die Messungen untereinander zu vergleichen, wird bei den Eisproben vor jeder Messung die Kapazität bei Frequenzen oberhalb von 10 kHz und Temperaturen unterhalb von 96 K bestimmt. Unter diesen Bedingungen ist sichergestellt, dass die Dipole in der Probe dem hochfrequenten Wechselfeld nicht folgen können, wodurch eine konstante Kapazität gemessen wird. Dadurch kann über die Relation

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{C_p}{C_0} \stackrel{!}{=} 3$$

der Realteil der Permittivität auf den Wert 3 festgelegt werden. Dieser Wert wird verwendet, da durch Hochfrequenzmessungen an deuteriertem und dotierten Eis über einen großen Temperaturbereich ein Wert von knapp über drei gemessen wurde [Gou72, Joh76, Joh78]. Allerdings erlaubt das hier verwendete Verfahren der abgeschätzten Leerkapazität lediglich eine Angabe der Permittivität in willkürlichen Einheiten, erlaubt jedoch einen ungefähren Vergleich der Messungen an Eis untereinander.

Da die Präparation der Eisprobe oberhalb des Flüssigkeitsspiegel des Stickstoffs durchgeführt wird, wird durch die Messung der Temperatur mithilfe eines Pt100-Messwiderstands oberhalb der Präparationsfläche sichergestellt, dass die Eisproben keinen zu hohen Temperaturen während der Präparation ausgesetzt sind. Die Temperaturen sind in Abbildung 2.8 in Abhängigkeit der Höhe über der Fläche aufgetragen. Zwei Zentimeter oberhalb der Präparationsfläche ist die Temperatur niedriger als 90 K. Da während der Messung Stickstoff verdampft und damit der Stickstoffspiegel sinkt, wird die Messung dreifach wiederholt und der verdampfte Spiegel jedes Mal nachgefüllt. Damit ist überprüft, dass die Probe während der Präparation nicht über seine Phasenumwandlungstemperatur kommt, auch wenn sich die Eisprobe kurzfristig nicht mehr im thermischen Kontakt mit der Präparationsfläche aus Kupfer befindet.

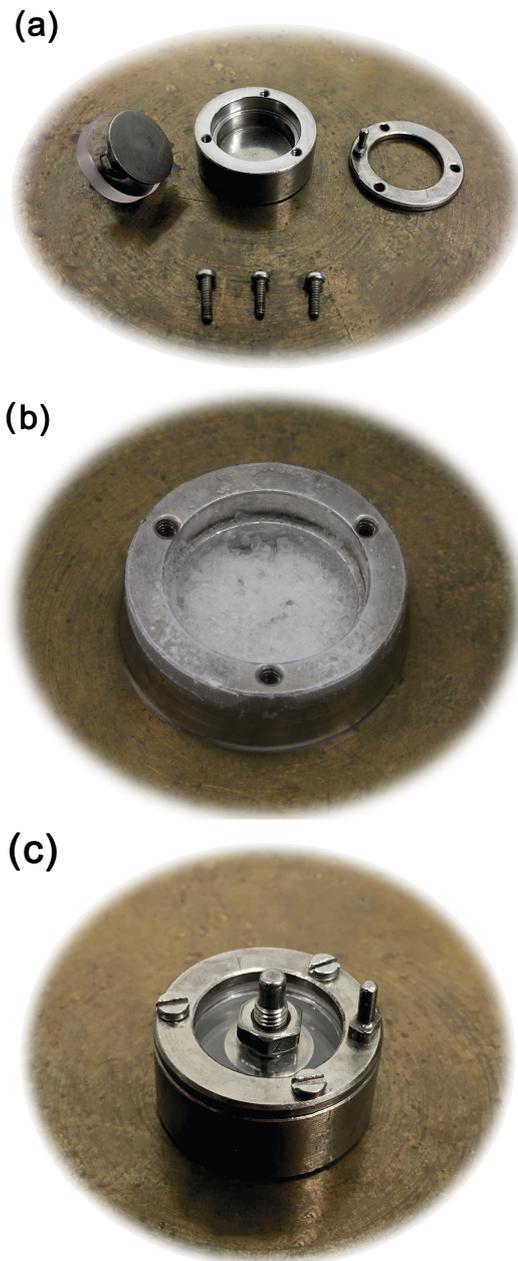


Abbildung 2.7: (a) Die einzelnen Bestandteile der in dieser Arbeit verwendeten Messzelle. Links befindet sich die obere Platte der Messzelle, welche über eine Saphirscheibe in konstantem Abstand über dem Boden der Zelle (mitte) gehalten wird. In der Mitte ist eine Zelle mit innerem Durchmesser von 11 mm gezeigt. Rechts ist ein Kreisring gezeigt, welcher mit den unten abgebildeten Schrauben an die Messzelle geschraubt wird, sodass die obere Platte fixiert wird. (b) Eis-Pulverprobe in der Messzelle nach dem Mörsern. (c) Vollständig zusammengesetzte Messzelle, wie sie anschließend an den Probenkopf des Novocontrol Alpha-Analyzer angeschlossen wird.

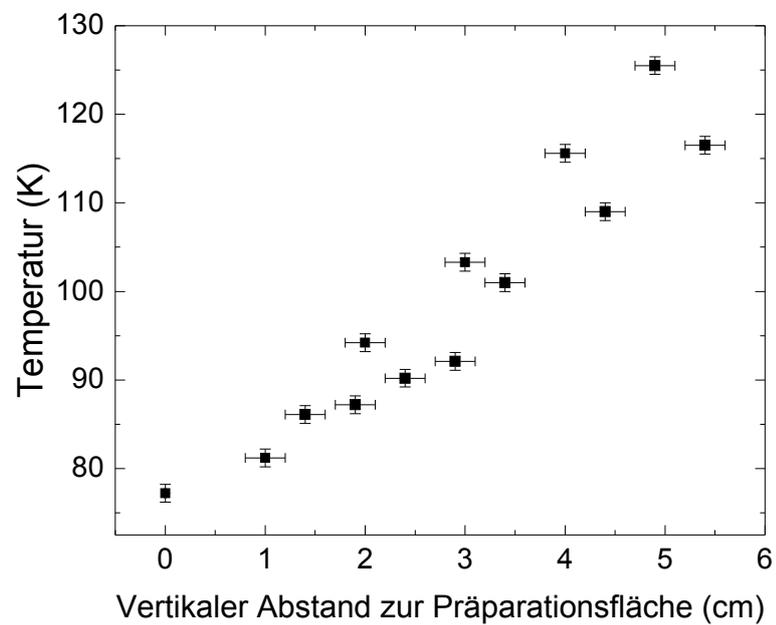


Abbildung 2.8: Temperaturbestimmung oberhalb der Präparationsfläche mittels eines Pt100 Messwiderstands. Die Messgenauigkeit des vertikalen Abstands wird mit $\pm 0,2$ cm und die Temperaturgenauigkeit mit ± 1 K abgeschätzt. Die Messung wurde nach zweimaligen Nachfüllen des Stickstoffs wiederholt.

Kapitel 3

Dielektrische Messungen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der dielektrischen Messungen vorgestellt werden. Im ersten Abschnitt wird der Einfluss der Dotierstoffe auf die Dynamik der verschiedenen Hochdruckphasen untersucht und miteinander verglichen. Im zweiten Abschnitt wird der Übergang der kubischen in die hexagonale Phase untersucht, die aus den vorher gemessenen Hochdruckphasen resultieren. Zum Abschluss des Kapitels werden in Abschnitt 3.3 die Ergebnisse der dielektrischen Messungen zusammengefasst.

3.1 Hochdruckeisphasen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der dielektrischen Messungen an undotiertem und dotiertem Eis XII in Abschnitt 3.1.1 und Eis V in Abschnitt 3.1.2 vorgestellt werden. Dabei werden zunächst die undotierten Eisphasen untersucht, um anschließend den Einfluss verschiedenster Dotierstoffe auf die Dynamik im Vergleich zu den reinen Eisphasen zu betrachten. Dabei ist die Vorgehensweise, dass zunächst die Spektren der Hochdruckphase nach dem kalten Einbau beim ersten Erwärmen gezeigt werden. Für Proben, die einen Ordnungs- /Unordnungsübergang zeigen, wird die Probe nach diesem Phasenübergang wieder abgekühlt, um die Spektren der verschiedenen Eisphasen miteinander zu vergleichen. Dann wird die Probe bis knapp unter den Schmelzpunkt erwärmt, sodass die Proben zunächst in das kubische Eis und anschließend in die hexagonale Phase übergehen. Abschließend werden die Spektren für das hexagonale Eis beim Abkühlen der Probe aufgenommen. Während in den folgenden Abschnitten jeweils der Dotierstoff mit dem undotierten Eis verglichen wird, wird in den Abschnitten 3.1.1.9 und 3.1.2.7 eine Zusammenfassung und Gegenüberstellung aller Dotierstoffeffizienzen für die Eisphase XII bzw. Eis V gezeigt.

3.1.1 Eis XII-XIV

In diesem Abschnitt wird der Einfluss verschiedener Dotierstoffe auf die Dynamik der Eisphase XII gezeigt und hinsichtlich ihrer Effizienz der Dynamikbeschleunigung im Vergleich zum undotierten Eis XII untersucht. Die untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die untersuchten Dotierstoffe, die Probennummer, sowie den entsprechenden Abschnitt und die Seitenzahl.

Dotierstoff	Probe	Abschnitt	Seite
Undotiert (H ₂ O)	VFL014	3.1.1.1	42
HCl	VFL006/VFL098	3.1.1.2	47
KOH	VFL005	3.1.1.3	56
NaOH	VFL166	3.1.1.4	60
HBr	VFL096	3.1.1.5	64
HF	VFL020	3.1.1.6	69
Undotiert (D ₂ O)	VFL053	3.1.1.7	73
DCl	VFL091	3.1.1.8	77

3.1.1.1 Undotiertes Eis XII

Als Referenz für alle dotierten Proben von Eis XII muss die undotierte Eisprobe VFL014 hinsichtlich ihrer Dynamik untersucht werden. In Abbildung 3.1(a) sind dielektrische Verlustspektren ab einer Temperatur von 110 K gezeigt. Die Spektren bei niedrigeren Temperaturen weisen einen für den Alpha-A Analyzer zu kleinen dielektrischen Verlust auf und sind somit kaum vom Rauschen zu unterscheiden. Es ist zu erkennen, dass sich mit steigender Temperatur die Spektren in das Messfenster hineinschieben, bis schließlich ein Peak zur Bestimmung der Relaxationszeit erkennbar ist (dunkelgelbe gefüllte Symbole). An diesen Peak (durchgezogene rote Linie) kann eine Cole-Cole-Funktion (siehe Gleichung 2.11) angepasst werden, um eine Relaxationszeit zu dieser Temperatur zu bestimmen. Über diese Funktionsanpassungen erhält man neben der Relaxationszeit (in diesem Fall $\tau = (1,33 \pm 0,06)$ s) auch eine Relaxationsstärke (hier $\Delta\varepsilon = 14,19 \pm 0,57$) sowie den Parameter der Verbreiterung (für diesen Fall $\alpha = 0,70 \pm 0,03$). Bei niedrigeren Temperaturen ist der Peak nicht mehr deutlich zu erkennen, weswegen hier, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, das FTS-Verfahren angewendet wird, um auch für diese Temperaturen Relaxationszeiten abschätzen zu können (siehe Abbildung 3.1(b)). Nach weiterem Erwärmen wandelt die Probe bei einer Temperatur von $T_{\text{XII} \rightarrow \text{Ic}} = (145 \pm 3)$ K (magentafarbene Linie) in die kubische Eisphase um, was an der plötzlichen Formänderung des Spektrums erkennbar ist.

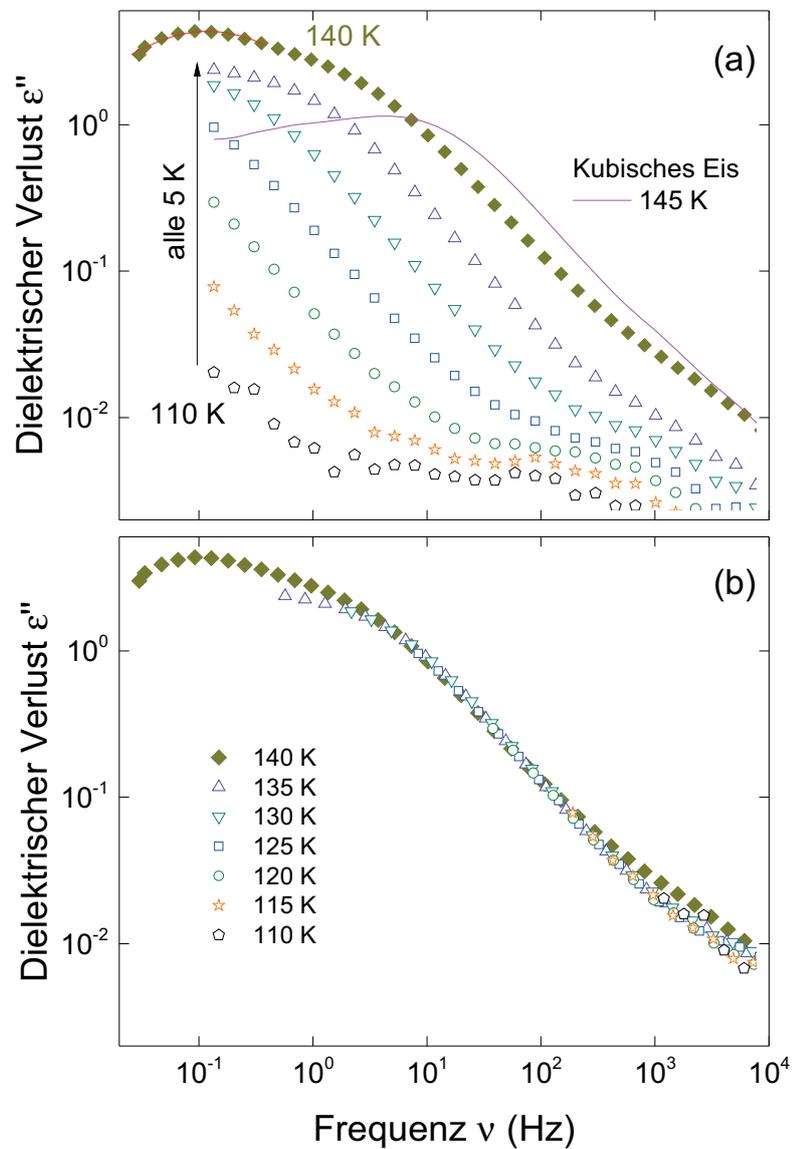


Abbildung 3.1: (a) Dielektrische Spektren der undotierten Phase Eis XII (VFL014) und ihr Phasenübergang in die kubische Phase bei 145 K. Ab einer Temperatur von 110 K ist im Messbereich ein vom Rauschen unterscheidbares Signal erkennbar. Ab einer Temperatur von 140 K zeigt sich ein Maximum im dielektrischen Verlust, welches mit einer Cole-Cole-Funktion angepasst wird (rote Linie). (b) FTS zur Relaxationszeitbestimmungen der Spektren unter 140 K.

Nachdem die Eisphase in die kubische Phase umgewandelt ist, wird die Probe weiter erwärmt und anschließend wieder abgekühlt. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden in Abbildung 3.2 und 3.3 gezeigt. Für die kubische Phase zeigt sich ab einer Temperatur von 180 K (blaue Rauten) ein Maximum in der dielektrischen Relaxation, welches sich bis zu einer Temperatur von 240 K gleichmäßig durch das Messfenster schiebt. Ab hier findet ein kleiner Sprung des Spektrums zu höheren Frequenzen statt, was mit einer Umwandlung in die hexagonale Phase gedeutet werden könnte. Ein anschließendes Abkühlen der Probe zeigt wie erwartet keinen Hinweis auf eine Phasenumwandlung, was in den Spektren in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Erkennbar ist jedoch eine niederfrequente Schulter bei einer Frequenz von ca. 10^3 Hz, die sich beim Abkühlen der Probe vom stärkeren und langsameren Maximum trennt, sodass die Relaxationszeiten für diesen Prozess ab einer Temperatur von 230 K durch das Anpassen einer Havriliak-Negami-Funktion (HN) (siehe Gleichung 2.13) gewonnen werden können. Auffällig dabei ist, dass der Leitfähigkeitsbeitrag aus Abbildung 3.2 nicht mehr zu erkennen ist. Alle Relaxationszeiten für die kubische und hexagonale Phase sind im Arrhenius-Graphen in Abbildung 3.4 zusammengefasst. Hier ist zu erkennen, dass die Relaxationszeiten des langsameren Prozesses (blaue Sterne) mit den Relaxationszeiten der kubischen Eisphase übereinstimmen. Dass sie jedoch nicht völlig miteinander übereinstimmen, kann an der veränderten Umgebung des kubischen Eises liegen, da der größte Teil der Probe nun hexagonal ist. Es ist jedoch ein Hinweis darauf, dass beim Erwärmen

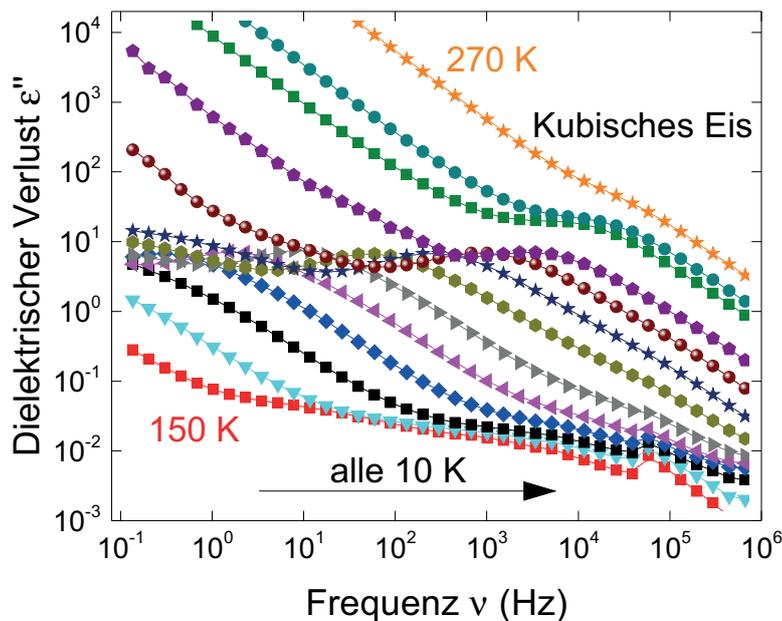


Abbildung 3.2: Dielektrische Spektren der kubischen Phase, welche durch Erwärmen der Eis XII Probe VFL014 gewonnen wird, in einem Temperaturbereich von 150 K bis 270 K.

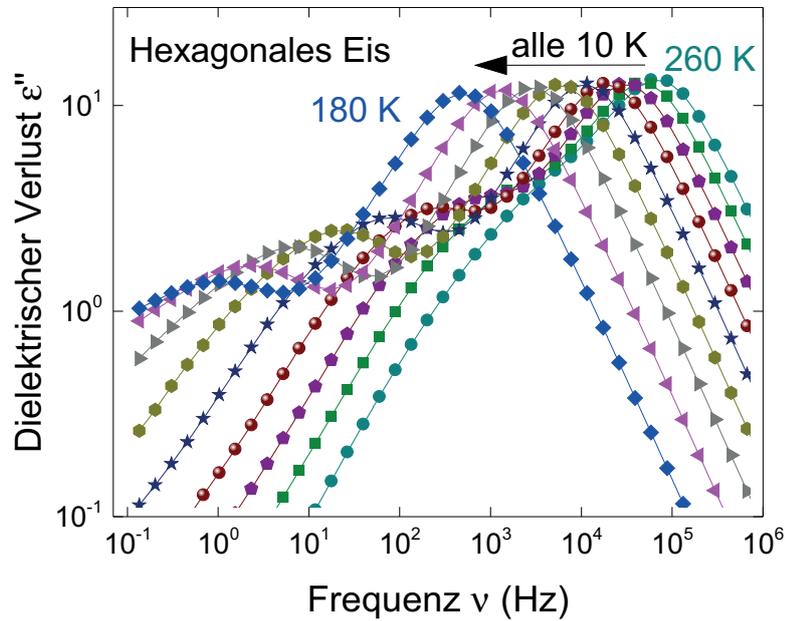


Abbildung 3.3: Hexagonales Eis resultierend aus der reinen Eis XII Probe VFL014, nachdem diese bis 270 K erwärmt wurde. Es bildet sich ab einer Temperatur von 260 K ein Prozess auf der niederfrequenten Seite des Maximums heraus, welcher sich immer weiter vom Hauptprozess trennt.

bis 260 K die Probe nicht komplett in hexagonales Eis umgewandelt, sondern ein Anteil an kubischem Eis verbleibt. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 3.2 tiefergehend untersucht.

Durch die Arrheniusdarstellung können inverse Anklapffrequenzen τ_0 und Aktivierungsenergien E_A für undotiertes Eis XII und die unterschiedlichen Phasen, die aus dieser Hochdruckphase hervorgehen, bestimmt werden. Für die Hochdruckphase (rote Quadrate) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,XII} = (38 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklapffrequenz von $\tau_{0,XII} = 9 \times 10^{-15} \text{ s}$. Nach der Phasenumwandlung in die kubische Phase (schwarze Quadrate) erhöht sich die Aktivierungsenergie zu $E_{A,Ic} = (45 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$. Durch die höheren Relaxationszeiten als in der Hochdruckphase verringert sich die inverse Anklapffrequenz auf $\tau_{0,Ic} = 4 \times 10^{-14} \text{ s}$. Der schnellere und stärkere Prozess im hexagonalen Eis (blaue Quadrate) weist die schnellsten Relaxationszeiten und eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Ih} = (24 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklapffrequenz von $\tau_{0,Ih} = 2 \times 10^{-10} \text{ s}$ auf. Die Aktivierungsenergie des langsamen Prozesses $E_{A,Ih,langsam} = (50 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ ähnelt der Energie für die kubische Phase. Die inverse Anklapffrequenz ist jedoch durch die etwas höhere Aktivierungsenergie mit $\tau_{0,Ih,langsam} = 3 \times 10^{-15} \text{ s}$ eine Dekade niedriger.

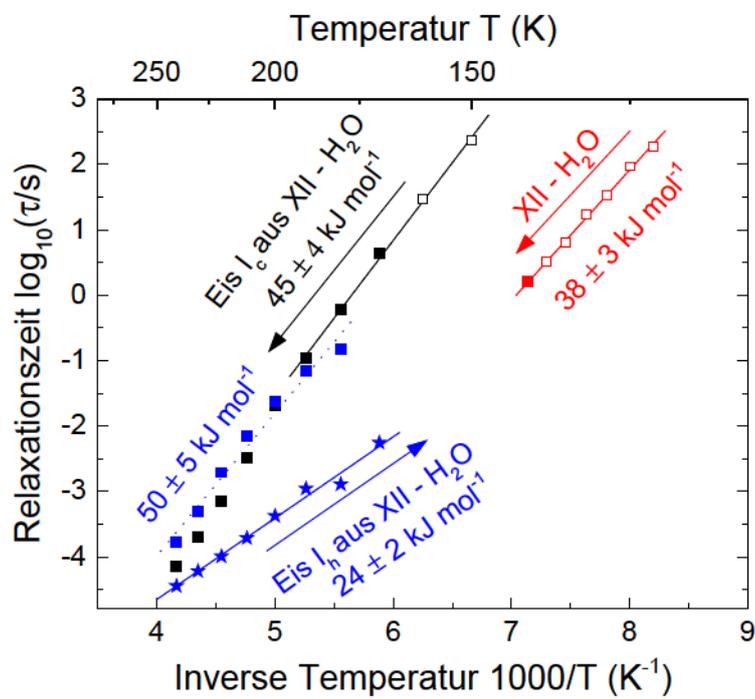


Abbildung 3.4: Zusammenfassender Arrheniusgraph aller Relaxationszeiten von undotiertem Eis XII (VFL014) und allen daraus entstehenden Phasen. Alle Relaxationszeiten für niedrigere Temperaturen sind durch FTS gewonnen, siehe Abbildung 3.1b), und durch offene Symbole gekennzeichnet.

3.1.1.2 Eis XII-XIV - HCl

Nachdem in Abschnitt 3.1.1.1 die dielektrischen Spektren von reinen Eis XII als Referenz dargestellt wurden, wird in diesem Abschnitt der Einfluss des Dotierstoffes HCl untersucht. Die ersten Spektren nach dem Einbau der Probe VFL006 in den Kryostaten sind in Abbildung 3.5 zu sehen. Während bei der tiefsten Temperatur von 90 K kein Relaxationsmaximum zu sehen ist, erhöht sich die Dynamik stetig, wodurch sich die Spektren in das Messfenster bewegen, bis schließlich ein Peak bei 99 K (rote, offene Symbole) zu sehen ist. Im Vergleich zum undotierten Eis XII fällt auf, dass hier Relaxationsmaxima bei deutlich tieferen Temperaturen zu sehen sind, was wiederum bedeutet, dass die Dynamik in der HCl-dotierten Probe deutlich schneller ist.

Trägt man die Relaxationszeiten in einem Arrheniusdiagramm auf, siehe Abbildung 3.50, ist ein Knick zu erkennen bei dem sich die Aktivierungsenergie von $E_{A,XIV-HCl} = (31 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ der Eis XIV Phase zu $E_{A,XII-HCl} = (21 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ in der wasserstoffungeordneten Phase XII ändert. Aus der Temperatur dieses Knicks lässt sich die Phasenübergangstemperatur zu $T_{XIV \rightarrow XII} = (102 \pm 3) \text{ K}$ bestimmen. Ferner ist zu beobachten, dass Peakhöhe während des

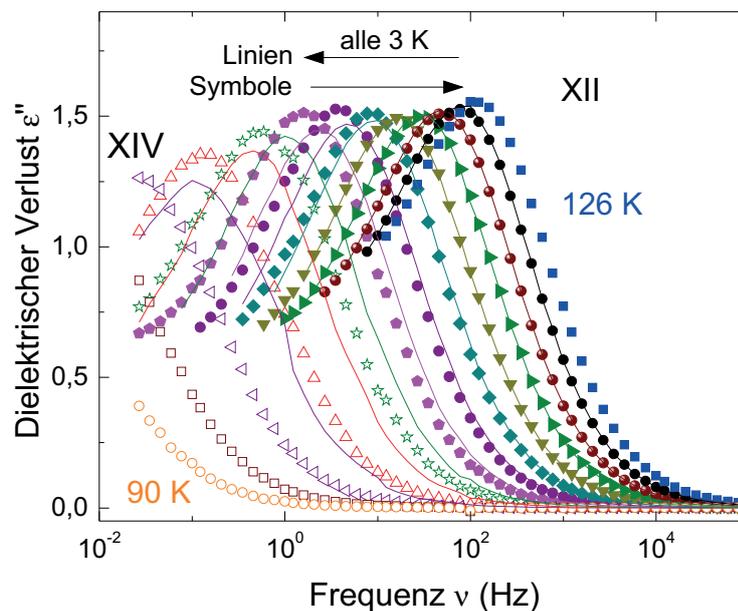


Abbildung 3.5: Übergang von Eis XIV (offene Symbole) zu Eis XII (geschlossene Symbole) mit HCl Dotierung beim ersten Erwärmen der Probe (VFL006, Symbole) von einer Temperatur von 90 K (orangene Kreise) bis zu einer Temperatur von 126 K (blaue Quadrate) in 3 K Schritten. Durch die Veränderung des Abstands zwischen den Spektren und dem Anstieg des Maximums ist ein Phasenübergang von der wasserstoffgeordneten in die ungeordnete Phase zu beobachten. Beim anschließenden Abkühlen der Probe (Linien) ist eine schnellere Dynamik im Vergleich zu denen beim Erwärmen festzustellen. Gleiche Farben repräsentieren gleiche Temperaturen.

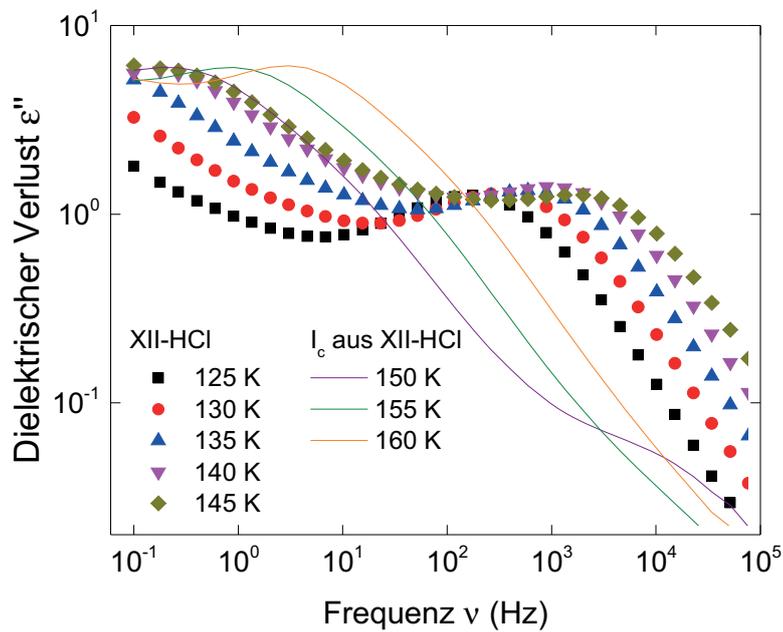


Abbildung 3.6: Umwandlung von Eis XII (VFL006, Symbole) zum kubischen Eis (Linien) bei einer Temperatur von (148 ± 3) K.

Erwärmens bis zu dem Spektrum bei 105 K ansteigt und anschließend konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, dass auch die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ zunimmt, was in Abbildung 3.12 gezeigt ist. Wird die Probe anschließend abgekühlt (Linien), so erkennt man ebenfalls eine Abnahme von $\Delta\epsilon$, jedoch ist die Änderung der Aktivierungsenergie, also den Abstand der Spektren, deutlich geringer als beim ersten Erwärmen. Salzmann et al. konnte zeigen, dass der Phasenübergang XII-XIV bei Umgebungsdruck reversibel ist, jedoch der Grad der Ordnung geringer ist als unter hohen Drücken [Sal06a].

Wird die Probe weiter erwärmt geht sie in die kubische Phase über. Dies ist in Abbildung 3.6 an dem Abfall des dielektrischen Verlustes bei einer Temperatur von $T_{\text{XII,HCl} \rightarrow \text{I}_c} = (148 \pm 3)$ K zu erkennen. Die Symbole kennzeichnen hierbei die Spektren in der Phase XII und nach dem Übergang in die kubische Phase sind die Spektren als Linien gezeichnet. Hier ist zu sehen, dass die Maxima in der Phase XII bei einer Frequenz von ca. 10^3 Hz verschwinden (bei 150 K (lila Linie) ist lediglich noch ein kleiner Prozess zu erkennen), während ein neuer Prozess bei wesentlich tieferen Frequenzen auftaucht. Ein weiteres Erwärmen der Probe ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass ab einer Temperatur von 170 K (grüne Kreise) ein zweiter, langsamerer Prozess in das Messfenster hineinkommt, welcher ab einer Temperatur von ca. 200 K jedoch nicht mehr erkennbar ist. Der Relaxationsprozess bei einer Frequenz von knapp über 10^5 Hz bleibt bis zum Schmelzen der Probe erhalten (nicht gezeigt). Bei einem anschließenden Abkühlen der nun hexagonalen Phase ergeben sich Spektren, wie sie in Abbildung dargestellt

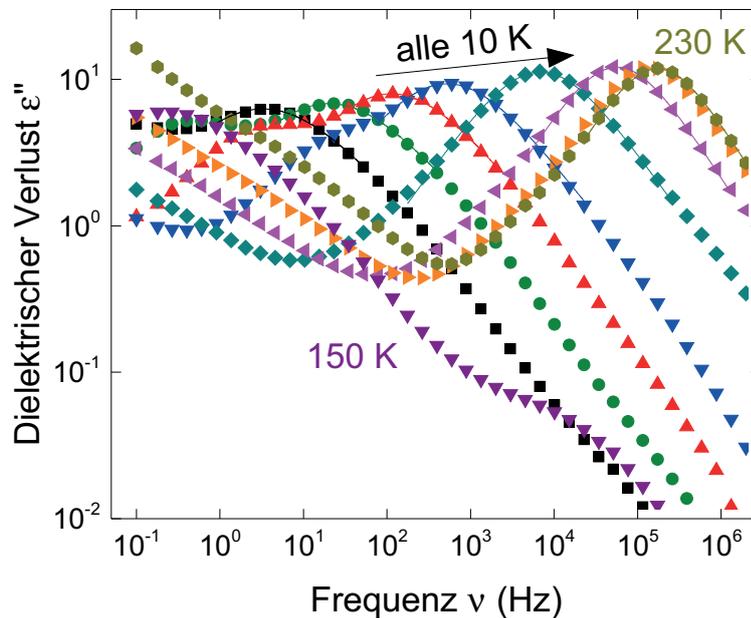


Abbildung 3.7: Kubisches Eis, das durch Erwärmen von HCl-dotiertem Eis XII (VFL006) gewonnen wurde. Ein zusätzlicher Relaxationsprozess ist ab einer Temperatur von 180 K (rote nach oben gerichtete Dreiecke) zu erkennen, der allerdings bei einer Temperatur von 200 K (dunkelcyanfarbene Rauten) wieder verschwunden ist.

sind 3.8. Hierbei verschieben die Spektren zu tieferen Frequenzen mit fallender Temperatur. Die dielektrischen Verlustspektren zeigen keinerlei Auffälligkeiten hinsichtlich auftretender Prozesse. Bei hohen Frequenzen überwiegt die Leitfähigkeit, welche an ihrer Steigung von 1 zu erkennen ist. Jedoch ist das Relaxationsmaximum stets eindeutig identifizierbar.

Zusammenfassend sind die Relaxationszeiten für alle Phasen, die aus der HCl-dotierten Eis XII Probe entstanden sind, im Arrheniusplot in Abbildung 3.9 gezeigt. Beginnend mit der wasserstoffgeordneten Phase bei tiefen Temperaturen ändert sich die Aktivierungsenergie von $E_{A,XIV(30\%)} = (36 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ beim Phasenübergang in die wasserstoffungeordnete Phase XII bei einer Temperatur von $T_{XIV \rightarrow XII} = (102 \pm 4) \text{ K}$ auf $E_{A,XII(30\%)} = (21 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$. Auch die Ankopffrequenz ändert sich, bedingt durch die höhere Aktivierungsenergie von Eis XIV, von $\tau_{0,XIV(30\%)} = 5 \times 10^{-22} \text{ s}$ auf $\tau_{0,XII(30\%)} = 3 \times 10^{-12} \text{ s}$. Ein anschließendes Abkühlen zeigt eine zumindest teilweise Ordnung bei $T_{XIV \rightarrow XII} = (100 \pm 3) \text{ K}$. Die Aktivierungsenergie dieser Ordnung bei Umgebungsdruck kann, bedingt durch die mangelnden Relaxationszeiten bei tieferen Temperaturen, nur grob zu $E_{A,XIV-1 \text{ Atm}} = (35 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ mit $\tau_{0,XIV-1 \text{ Atm}} = 3 \times 10^{-20} \text{ s}$ abgeschätzt werden. Insgesamt zeigt sich durch die Dotierung mit HCl eine Beschleunigung der Dynamik zwischen vier bis fünf Dekaden im Gegensatz zum undotierten Eis XII.

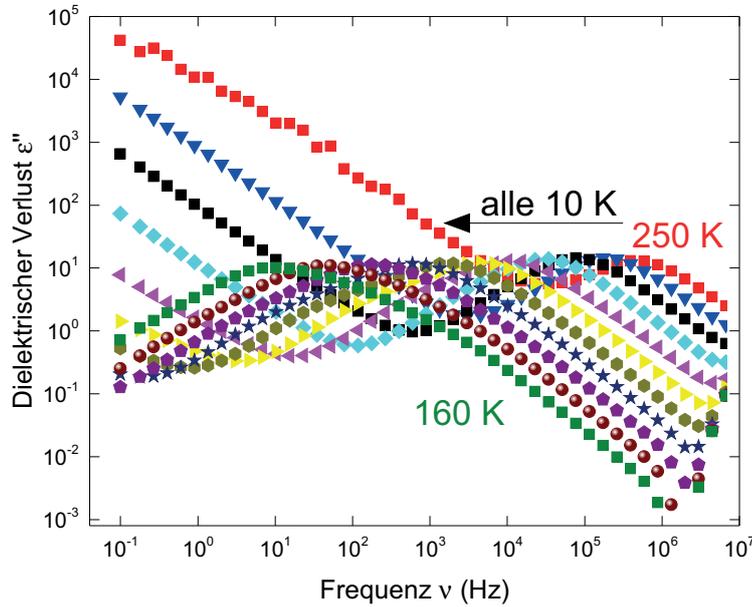


Abbildung 3.8: Hexagonales Eis resultierend aus der Hochdruckphase XII (VFL006) mit HCl-Dotierung ab einer Temperatur von 250 K (rote Quadrate) bis 160 K (grüne Quadrate) in Schritten von 10 K.

Beim weiteren Erwärmen verlängert sich die Relaxationszeit auf etwa 10^{-4} s bei der Umwandlungstemperatur in die kubische Phase $T_{\text{XII} \rightarrow \text{Ic}} = (148 \pm 3)$ K. Hier findet ein Sprung der Relaxationszeit um vier Dekaden auf ungefähr eine Sekunde statt. Für die Temperaturen zwischen 170 K und 200 K ist der zusätzlich auftauchende Prozess durch die schwarzen Quadrate gekennzeichnet. Dieser Prozess besitzt eine höhere Aktivierungsenergie als der Hauptprozess (schwarze Sterne, $E_{A,\text{Ic,schnell}} = (45 \pm 2)$ kJ mol $^{-1}$) von $E_{A,\text{Ic,langsam}} = (56 \pm 3)$ kJ mol $^{-1}$ und einer inversen Anklappfrequenz von $\tau_{0,\text{Ic,langsam}} = 2 \times 10^{-18}$ s. Für den stärkeren Prozess ergibt sich $\tau_{0,\text{Ic,schnell}} = 8 \times 10^{-17}$ s. Nachdem die Relaxationszeiten bei Temperaturen über 200 K stagnieren, zeigen die Relaxationszeiten von hexagonalem Eis ein einheitliches Arrheniusverhalten mit einer Aktivierungsenergie von $E_{A,\text{Ih}} = (34 \pm 2)$ kJ mol $^{-1}$ und $\tau_{0,\text{Ih}} = 1 \times 10^{-13}$ s.

Alle in diesem Abschnitt bislang untersuchten Eis XII-HCl Proben wurden mit einer Kühlrate von 40 K min^{-1} hergestellt. Anhand von kalorimetrischen Messungen von Violeta Fuentes-Landete ist in [Kös15] gezeigt, dass eine langsame Hochdruckkühlrate q_{HP} bei der Herstellung von Eis XIV, wie sie in Abbildung 2.6 als fünfter Schritt in blau zu sehen ist, zu einer substantiellen Erhöhung der Wasserstoffordnung führt. Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen sind in Abbildung 3.10 gezeigt. Hier ist zu sehen, dass bei Hochdruckkühlraten unterhalb von 40 K min^{-1} lediglich 20% der Pauling-Entropie beim Übergang Eis XIV-XII frei werden. Die Entropiewerte wurden sowohl über das Verhältnis zum Übergang in das kubische Eis (blaue Dreiecke) als

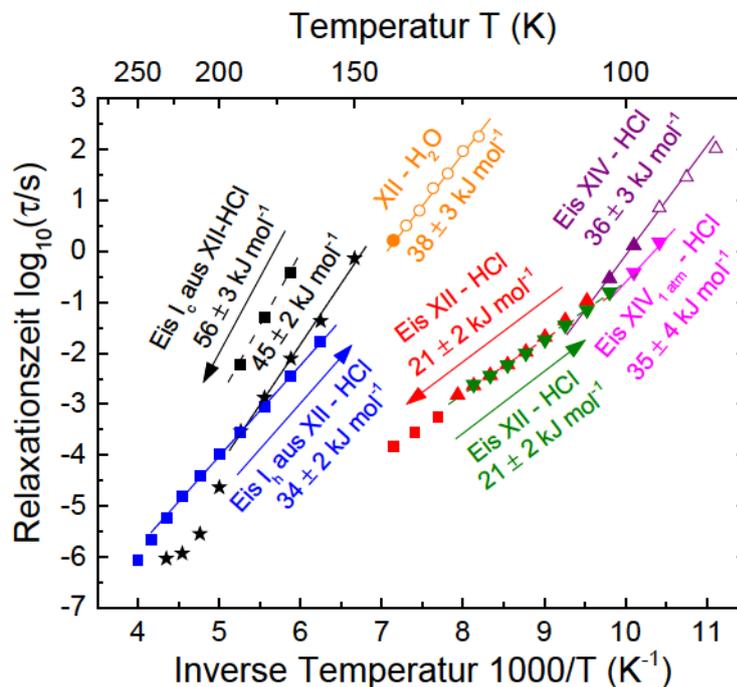


Abbildung 3.9: Arrhenius-Darstellung der Relaxationszeiten von Eis XII - HCl (VFL006) und den daraus resultierenden niederdichten Eisphasen I_c (schwarz) und I_h (blau). Die Relaxationszeiten für die geordnete Eisphase XIV beim erstmaligen Erwärmen ist in lila dargestellt. Durch die Änderung der Aktivierungsenergie deutet sich der Phasenübergang in die wasserstoffungeordnete Phase XII an (nach oben gerichtete, rote Dreiecke). Im Anschluss daran wird die Probe wieder abgekühlt (grüne nach unten gerichtete Dreiecke), woraus schließlich wieder ein Übergang in die wasserstoffgeordnete Phase XIV ergibt (magentafarbene Dreiecke). Zum Vergleich sind die Relaxationszeiten der undotierten Eisphase gezeigt.

auch in das hexagonale Eis (grüne Quadrate) bestimmt, da die Entropie für diese Übergänge mit $(-1270 \pm 50) \text{ J mol}^{-1}$ [Koh00] bzw. $(6012 \pm 30) \text{ J mol}^{-1}$ [Pru98] in der Literatur bekannt sind. Über die Flächenverhältnisse mit diesen Referenzen kann somit die Entropie des Ordnungs-/Unordnungsübergang bestimmt werden.

In Abbildung 3.11 sind Spektren einer Eis XII-HCl Probe (VFL098) gezeigt, die mit einer Hochdruckkühlrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ gekühlt wurden. Nachdem die Probe eingebaut ist, kann das erste Spektrum bei einer Temperatur von 94 K aufgenommen werden. Anschließend wird, um Vergleiche mit den Spektren aus Abbildung 3.5 zu ermöglichen, ab einer Temperatur von 96 K in 3 K Schritten bis zu einer Temperatur von 117 K gemessen. Anschließend wird die Probe wieder auf eine Temperatur von 96 K abgekühlt. Während des Aufwärmens ist eine deutlich größere Verschiebung der Spektren bis zu einer Temperatur von 102 K zu beobachten, was beim anschließenden Abkühlen nicht mehr auftritt. Zusätzlich nimmt die Höhe des Peaks zu, was mit einer Zunahme der dielektrischen Stärke $\Delta\epsilon$ verbunden ist, siehe Abbildung 3.12. In

dieser Abbildung ist die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$, welche über die Anpassung einer Cole-Cole-Funktion, siehe Gleichung 2.11, gewonnen werden über der Temperatur aufgetragen und auf den Wert der höchsten Temperatur skaliert (117 K für die Probe mit 60 % Ordnung und 123 K für die Probe mit der geringeren Ordnung von 30 %). Alle angepassten Funktionen zeigen eine Verbreiterung von $\alpha = 0,64 \pm 0,02$. Betrachtet man zuerst die Probe mit höherer Ordnung, ist ein Anstieg von $\Delta\epsilon$ bis zu einer Temperatur von 108 K zu erkennen. Bei der Probe mit lediglich 30 % Ordnung ist das Maximum bereits bei einer Temperatur von 108 K erreicht. Anschließend nehmen die Werte bei höheren Temperaturen bei beiden Proben etwas ab. Beim anschließenden Abkühlen zeigt sich in der 30 % geordneten Probe ein ähnliches Verhalten, abgesehen von dem Maximum, ein ähnliches Verhalten wie beim Aufwärmen. Ein Unterschied lässt sich jedoch nur in den Relaxationszeiten beim ersten Erwärmen und Abkühlen in Abbildung 3.13 erkennen. In dieser Abbildung sind sowohl die Relaxationszeiten der Proben mit einer schnellen Hochdruckkühlrate (rot/orange) als auch mit einer langsamen Hochdruckkühlrate (schwarz/blau) zusammengefasst, um diese miteinander vergleichen zu können. Die Probe mit einer langsameren Hochdruckkühlrate, und somit einer höheren Wasserstoffordnung, weist eine langsamere Dynamik durch höhere Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen und eine höhere Aktivierungsenergie von $E_{A,XIV(60\%)} = (56 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ bei einer inversen Anklopffrequenz von $\tau_{0,XIV(60\%)} = 4 \times 10^{-30} \text{ s}$ in der Phase XIV auf (schwarze Dreiecke). Die Relaxationszeiten

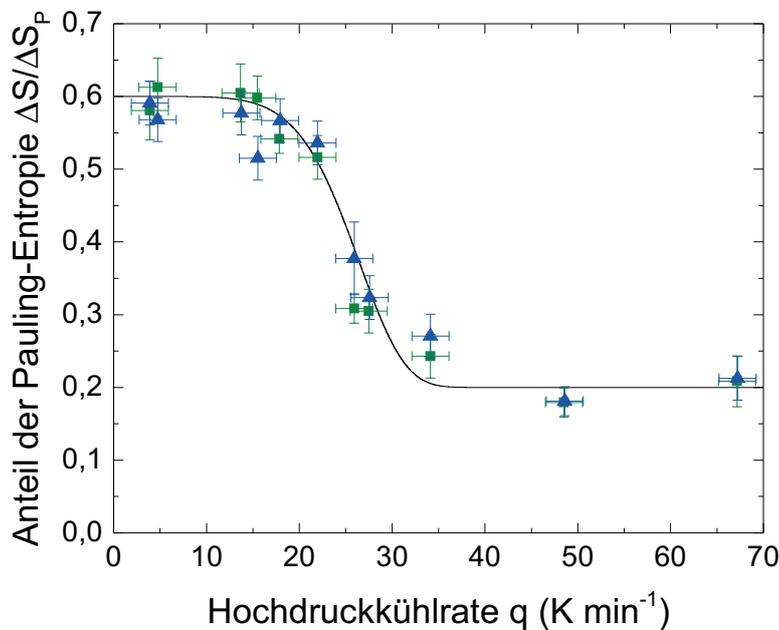


Abbildung 3.10: Kalorimetrie- und Hochdruckkühlratenabhängige Pauling-Entropieanteile beim Übergang in die Eis XII Phase. Abbildung aus [Kös15].

in der wasserstoffungeordneten Phase XII sind erwartungsgemäß ähnlich zu denen, die aus der Probe mit schnellerer Hochdruckkühlrate entstanden sind und auch ihre Aktivierungsenergie befindet sich mit $E_{A,XII(60\%)} = (24 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,XII(60\%)} = 8 \times 10^{-14} \text{ s}$ in guter Übereinstimmung, da der Grad der Ordnung hier vollständig verloren gegangen sein sollte. Des Weiteren weist die Probe mit der langsamen Hochdruckkühlrate (und somit einer hohen Ordnung) eine Übergangstemperatur von der wasserstoffgeordneten Phase XIV in die wasserstoffungeordnete Phase XII von $T_{c,XIV-XII} = (101 \pm 3) \text{ K}$. Somit ist die Umwandlungstemperatur sehr ähnlich zu der Probe mit der schnellen Hochdruckkühlrate.

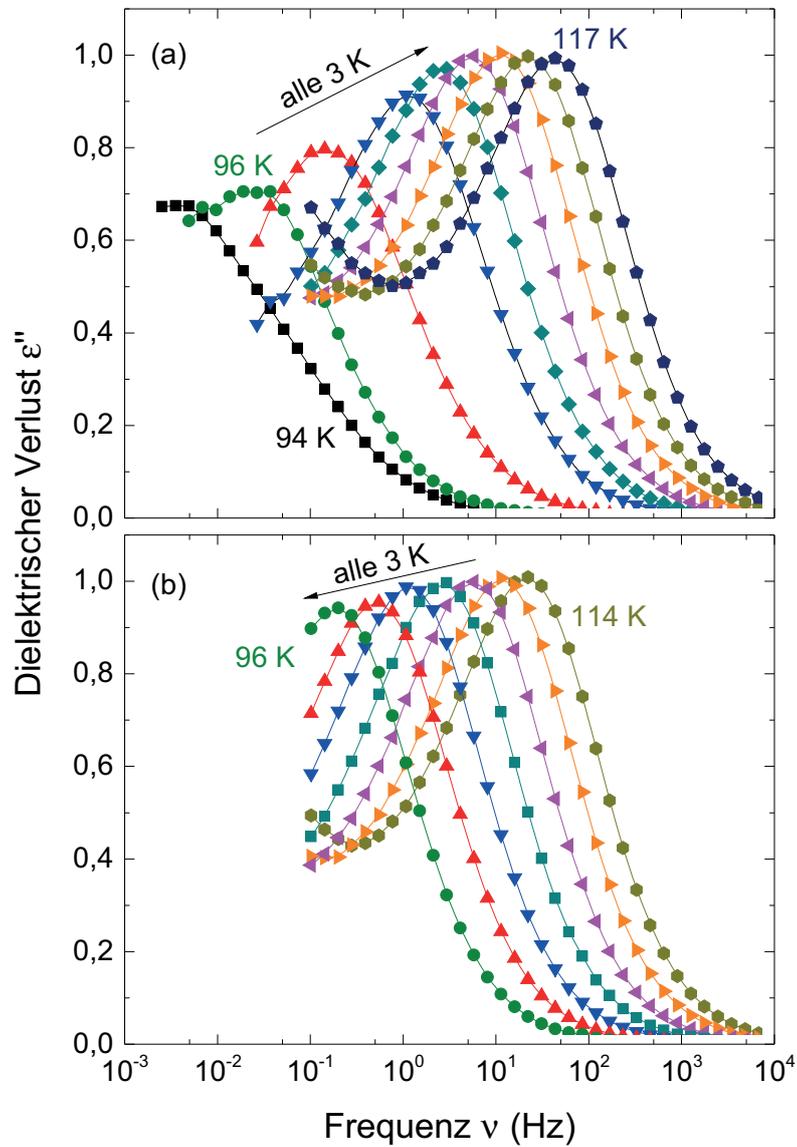


Abbildung 3.11: Dielektrische Spektren von Eis XIV Proben (VFL098) mit einer langsamen Kühlrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$. (a) Spektren während des Aufheizens nach kaltem Einbau von 94 K auf eine Temperatur von 117 K. Die Lücken zwischen den Spektren vor 102 K (blaue Dreiecke) und dem deutlichen Anstieg der Höhe des Maximums deuten einen Phasenübergang in die wasserstoffungeordnete Phase XII an. (b) Durch anschließendes Abkühlen auf 96 K lässt sich dieser Übergang nicht wiederfinden.

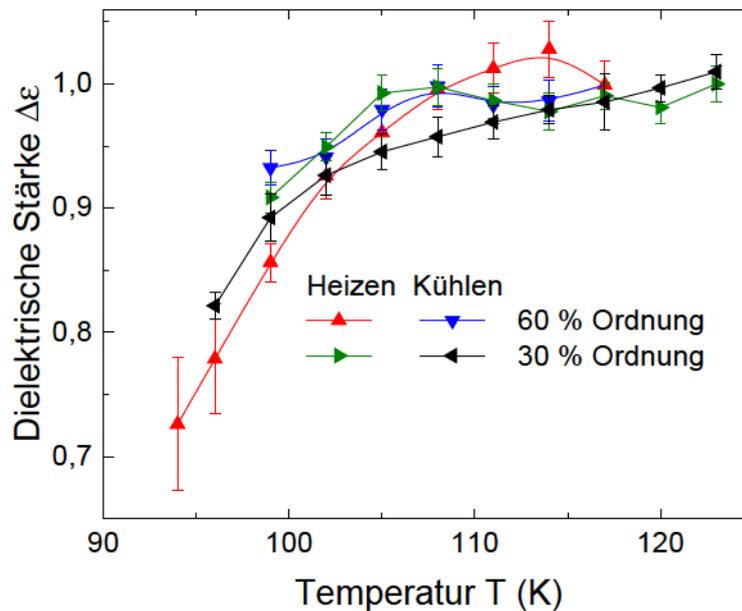


Abbildung 3.12: Änderung der dielektrischen Stärke $\Delta\epsilon$ beim Übergang von HCl-dotiertem Eis XIV zu Eis XII beim Erwärmen im Vergleich zum anschließenden Abkühlen. Diese Werte sind auf den Wert bei der höchsten Temperatur von 117 K normiert.

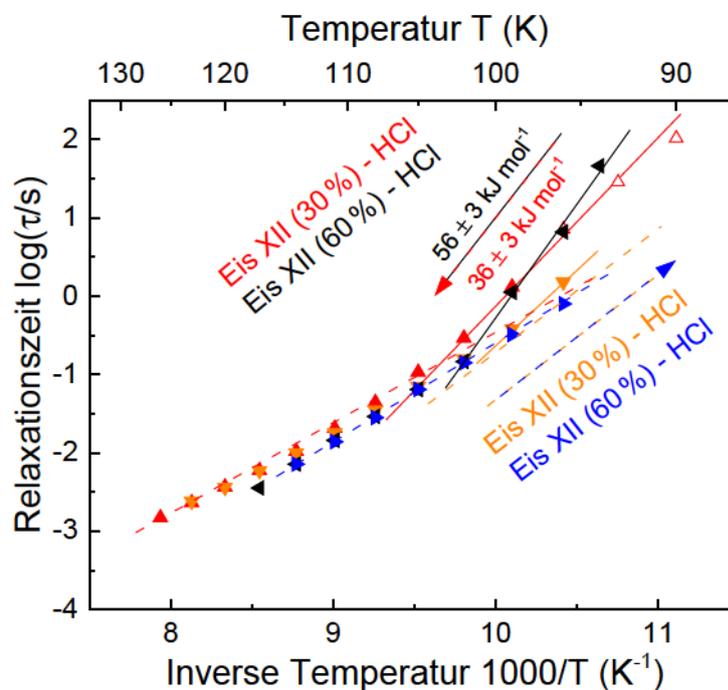


Abbildung 3.13: Arrheniusdarstellung der Relaxationszeiten von Eis-XII-HCl Proben mit schneller Hochdruckkühlrate und langsamer Kühlrate beim Heizen (nach oben und links gerichtete Dreiecke) und anschließendem Abkühlen (nach unten und rechts gerichtete Dreiecke).

3.1.1.3 Eis XII - KOH

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass eine Dotierung von Eis XII mit HCl zu einer Dynamikerhöhung von bis zu fünf Dekaden führt, welches einen Phasenübergang in die wasserstoffgeordnete Phase XIV ermöglicht. Für niederdichtes, hexagonales Eis hat sich jedoch KOH als geeigneter Kandidat erwiesen, um den Phasenübergang in Eis XI zu vollziehen. In den Hochdruckphasen führt eine Dotierung mit KOH jedoch nicht in die geordnete Partnerphase. In diesem Abschnitt soll der Einfluss der KOH-Dotierung auf Eis XII untersucht werden. In Abbildung 3.14 sind dielektrische Verlustspektren der Probe VFL005 ab einer Temperatur von 120 K (schwarze Kreise) gezeigt. Für niedrigere Temperaturen sind die dielektrischen Verluste bei dem gewählten Frequenzbereich zu klein, bzw. die Relaxationszeiten zu lang, um diese im hier gewählten Frequenzbereich messen zu können. Die Probe wird in Schritten von 3 K erwärmt. Bei einer Temperatur von 144 K (lila Quadrate) ist bereits eine Abnahme der Peakhöhe und eine Änderung der Steigung an der Hochfrequenzflanke zu erkennen. Wird die Probe um weitere 3 K (pinke Linie) erhöht, so sinkt die dielektrische Stärke des Prozesses weiter ab, bis er bei einer Temperatur von 150 K (orangene Linie) ganz verschwindet. Ab dieser Temperatur ist die Umwandlung in die kubische Phase abgeschlossen, und die Umwandlungstemperatur lässt sich zu $T_{\text{XII,KOH} \rightarrow \text{I}_c} = (148 \pm 3) \text{ K}$, ähnlich der Umwandlungstemperatur bei HCl-Dotierung,

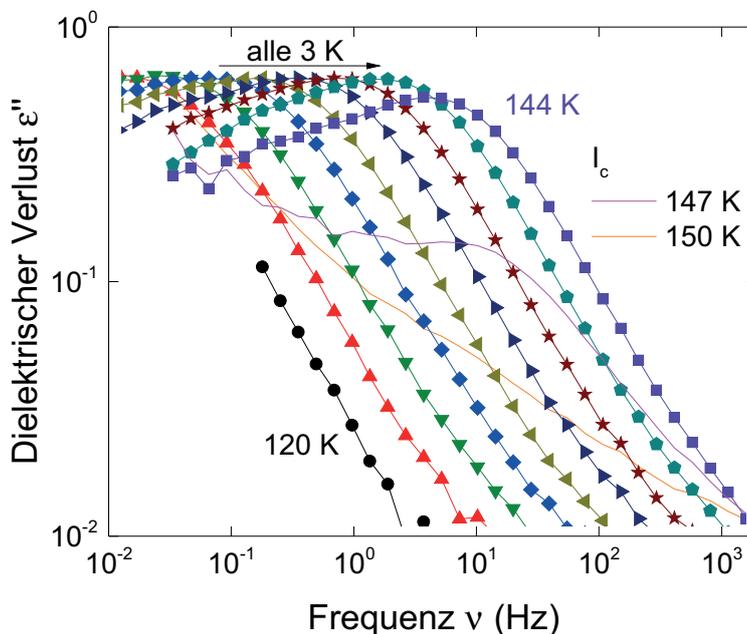


Abbildung 3.14: Dielektrische Verlustspektren von Eis XII - KOH (VFL005) ab einer Temperatur von 120 K bis 144 K. Beim weiteren Erwärmen nimmt der dielektrische Verlust ab, was einen Übergang in die kubische Phase signalisiert. Diese Spektren sind als Linien ab 147 K dargestellt.

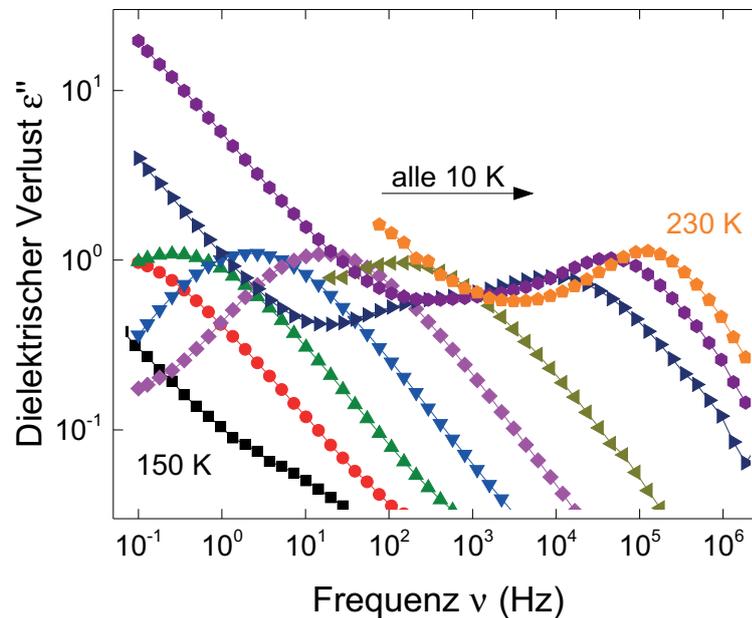


Abbildung 3.15: Spektren der kubischen Phase, die aus Eis XII (VFL005) entstanden ist. Spektren bei Temperatur höher als 230 K zeigen ausschließlich einen Leitfähigkeitsbeitrag und sind daher nicht in dieser Abbildung gezeigt.

abschätzen. Die Spektren für das kubische Eis, das sich aus der Eis XII-KOH Probe ergibt, sind in Abbildung 3.15 gezeigt. Hier sind Spektren ab einer Temperatur von 150 K (schwarze Quadrate) bis 230 K (orangene Kreise) in 10 K Schritten gezeigt. Es ergeben sich Relaxationsmaxima, die sich ab einer Temperatur von 170 K (grüne nach oben gerichtete Dreiecke) in den messbaren Bereich hineinschieben. Beim Spektrum bei 200 K (dunkelgelbe nach links gerichtete Dreiecke) treten Störungen unterhalb einer Frequenz von 10 Hz auf, weswegen der niederfrequente Teil des Spektrums aus Übersichtlichkeitsgründen hier nicht gezeigt ist. Bei den beiden Temperaturen 210 K und 220 K ist ein zweiter Prozess bei einer Frequenz von 100 Hz bzw. 1 kHz zu beobachten, der bei einer Temperatur von 230 K von der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen überdeckt wird.

Nach Erwärmen auf 260 K wird die Probe auf 160 K gekühlt, was in Abbildung 3.16 gezeigt ist. Für hohe Temperaturen ergibt sich zunächst ein hoher Leitfähigkeitsanteil, der sich mit abnehmender Temperatur verringert, sodass ein schneller Prozess bereits ab 250 K bei einer Frequenz von 30 kHz sichtbar wird. Dieser Prozess verbleibt bis zu einer Temperatur von 180 K (pinke Rauten) bei der gleichen Frequenz, ehe er mit niedrigerer Temperatur zu tieferen Frequenzen verschiebt. Allerdings tritt bei einer Temperatur von 160 K ein weiterer Prozess bei einer noch höheren Frequenz von 100 kHz auf, welcher bei 120 K (rote Kreise) noch die gleichen Relaxationszeiten besitzen, ab einer Temperatur von 100 K schließlich zu niedrigeren Frequenzen verschieben.

Diese schnelleren Prozesse sind im zusammenfassenden Arrhenius-Diagramm in Abbildung 3.17 als blaue Sterne gekennzeichnet, während der Prozess bei höheren Temperaturen als blaue Quadrate dargestellt sind. In dieser Abbildung sind auch die Relaxationszeiten für die KOH-dotierte Hochdruckphase XII (rote Quadrate) gezeigt, aus deren Steigung sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,XII} = (33 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und einer inversen Anklappfrequenz von $\tau_{0,XII} = 2 \times 10^{-14} \text{ s}$ ergibt. Die offenen Symbole kennzeichnen hier Relaxationszeiten, die über FTS abgeschätzt sind. Insgesamt ergibt sich eine moderate Beschleunigung der Dynamik durch die Hinzugabe von KOH von ca. einer Dekade. An diese Phase schließt sich das kubische Eis an, für das eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_c} = (55 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,I_c} = 7 \times 10^{-18} \text{ s}$ ergibt. Beim anschließenden Abkühlen der hexagonalen Phase ergibt sich für den ersten und langsameren Prozess eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_h} = (32 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,I_h} = 5 \times 10^{-15} \text{ s}$ im Temperaturbereich von 180 K bis 120 K. Der schnellere Prozess hingegen besitzt eine niedrigere Aktivierungsenergie mit $E_{A,I_h,\text{schnell}} = (11 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,I_h,\text{schnell}} = 1 \times 10^{-10} \text{ s}$ in einem Bereich von 140 K bis 100 K.

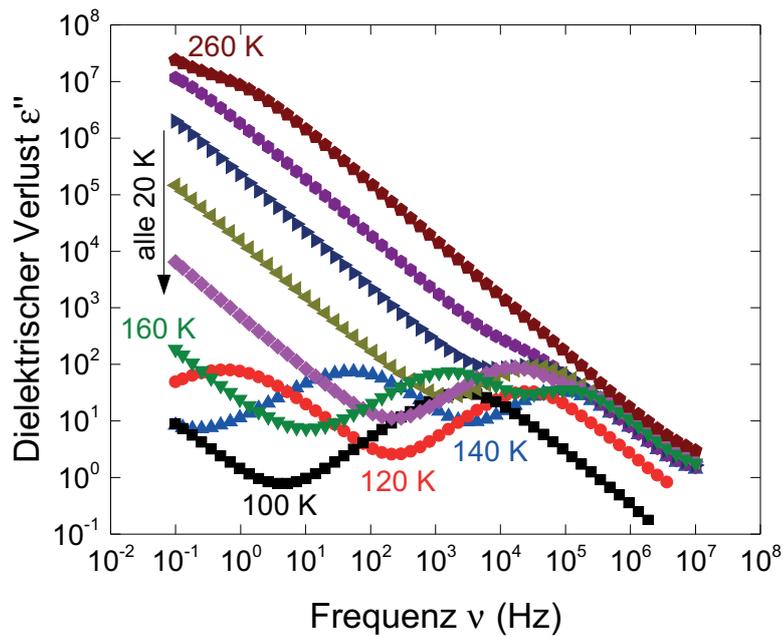


Abbildung 3.16: Spektren von hexagonalem Eis, welches aus KOH dotiertem Eis XII (VFL005) durch Erwärmung auf 260 K entstanden ist.

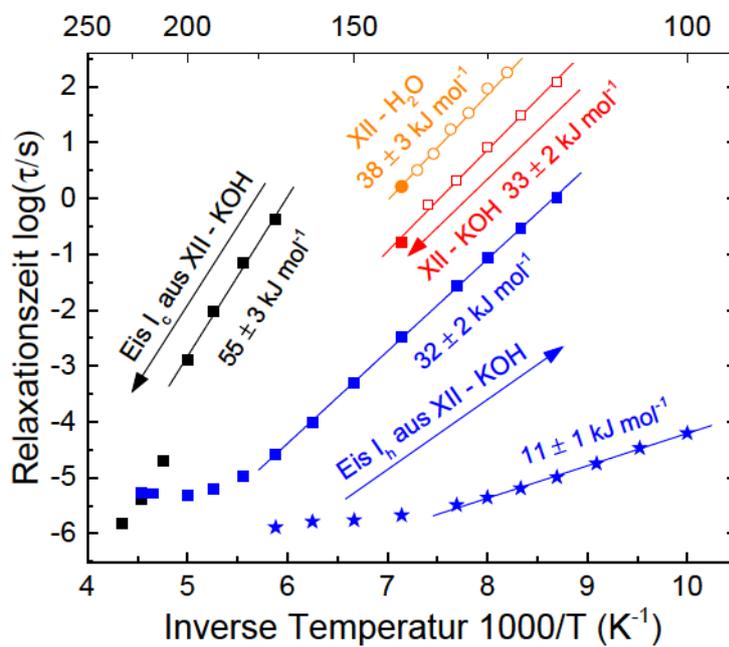


Abbildung 3.17: Zusammenfassung der Relaxationszeiten aller aus Eis XII mit KOH-Dotierung (VFL005) entstandenen Eisphasen. Insgesamt sind in diesem Arrheniusdiagramm auch Relaxationszeiten für Temperaturen aufgeführt, deren Spektren in den Abbildungen 3.14 bis 3.16 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind. Als Referenz sind Relaxationszeiten der undotierten Eis XII Probe gezeigt.

3.1.1.4 Eis XII - NaOH

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die dynamische Beschleunigung von KOH in Eis XII (wie auch in anderen Hochdruckphasen) nicht so effektiv ist, wie in der niederdichten hexagonalen Eisphase. Da angenommen wird, dass das Kaliumatom interstitiell, also in den Käfigen der hexagonalen Struktur, abgelagert wird, ist dies in den Hochdruckphasen aus Mangel an diesen Hohlräumen nicht mehr so einfach möglich. Um diese Annahme zu verifizieren wird in diesem Abschnitt der Dotierstoff NaOH untersucht, da das Natriumatom mit einem Atomradius von 180 pm um ca. 22 % kleiner ist als das Kaliumatom [Sla64]. In Abbildung 3.18 sind Spektren von Eis XII-NaOH (VFL166) ab einer Temperatur von 108 K (schwarze Quadrate). Beim ersten Erwärmen wurde bis auf eine Temperatur von 135 K in Schritten von 3 K geheizt. Die resultierenden Spektren des ersten Erwärmens sind durch Symbole dargestellt. Da bei Temperaturen knapp über 140 K der Phasenübergang in die kubische Phase erwartet wird, ist das Spektrum bei 135 K (braune Kreise) bis zu einer Frequenz von 3×10^{-3} Hz aufgenommen, um das Relaxationsmaximum für mindestens eine Temperatur aufnehmen zu können. Für alle anderen Spektren werden die Relaxationszeiten durch FTS gewonnen. Bei dieser Temperatur ist außerdem ein sehr schwacher Prozess bei einer Frequenz von ungefähr 0,4 Hz als Schulter an der Hochfrequenzflanke ersichtlich. Anschließend wird die Probe wieder abgekühlt, was durch Linien

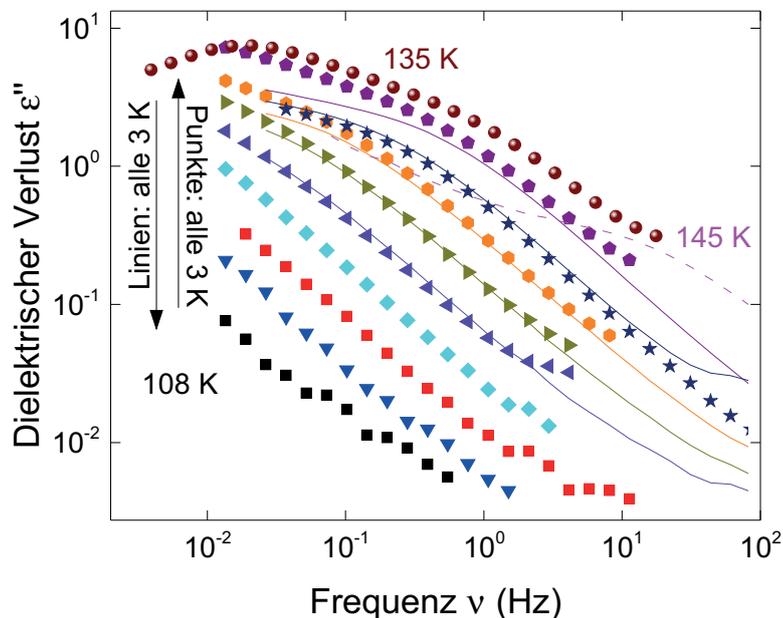


Abbildung 3.18: Spektren von Eis XII - NaOH (VFL166) im Bereich von 108 K bis 135 K. Für die Messungen beim ersten Erwärmen sind die Spektren durch Punkte dargestellt. Anschließend wird die Probe abgekühlt, wofür Linien in den gleichen Farben für gleiche Temperaturen wie beim Erwärmen genutzt werden.

gekennzeichnet wird, deren Farben zu den Temperaturen der Symbole korrespondieren. Bis auf eine Abweichung bei tiefen Frequenzen bei einer Temperatur von 132 K gleichen die Spektren des Abkühlens denen des Aufwärmens, woraus zu schließen ist, dass kein Phasenübergang vollzogen wird. Außerdem ist keine Änderung der Aktivierungsenergie in den Relaxationszeiten zu erkennen, siehe Abbildung 3.21. Anschließend daran wird die Probe wieder erwärmt, sodass bei einer Temperatur von $T_{\text{XII} \rightarrow \text{I}_c} = (145 \pm 3) \text{ K}$ der Übergang in die kubische Phase durch die gestrichelte, pinke Linie zu erkennen ist. Ein weiteres Erwärmen in der kubischen Phase ist in Abbildung 3.19 zusammengefasst. Hier sind Spektren ab einer Temperatur von 160 K bis zu einer Temperatur von 260 K in 10 K Schritten zu sehen. Für Temperaturen unterhalb von 190 K (magentafarbene Rauten) sind keine Maxima im dielektrischen Verlust zu sehen. Bis zu einer Temperatur von 220 K (lila Sechsecke) erscheint die Verschiebung der Spektren konstant, anschließend nimmt der Abstand ab und die Aktivierungsenergie ändert sich, was mit einer Umwandlung in die hexagonale Eisphase assoziiert werden kann. Dies ist besser in der Arrheniusdarstellung in Abbildung 3.21 zu sehen. Bei der Temperatur von 250 K lässt sich ein zusätzlicher Prozess bei ca. 3 Hz erahnen, welcher bei der höchsten Temperatur von 260 K sich jedoch weitaus deutlicher bei einer Frequenz von ca. 20 Hz befindet.

Beim anschließenden Abkühlen verschieben sich die beiden Relaxationsprozesse mit unterschiedlichen Verschiebefaktoren, wie es in Abbildung 3.20 zu sehen ist. Der langsame Prozess ist bereits bei einer Temperatur von 220 K (magentafarbene Rauten) nicht mehr im Messfenster. Ab dort

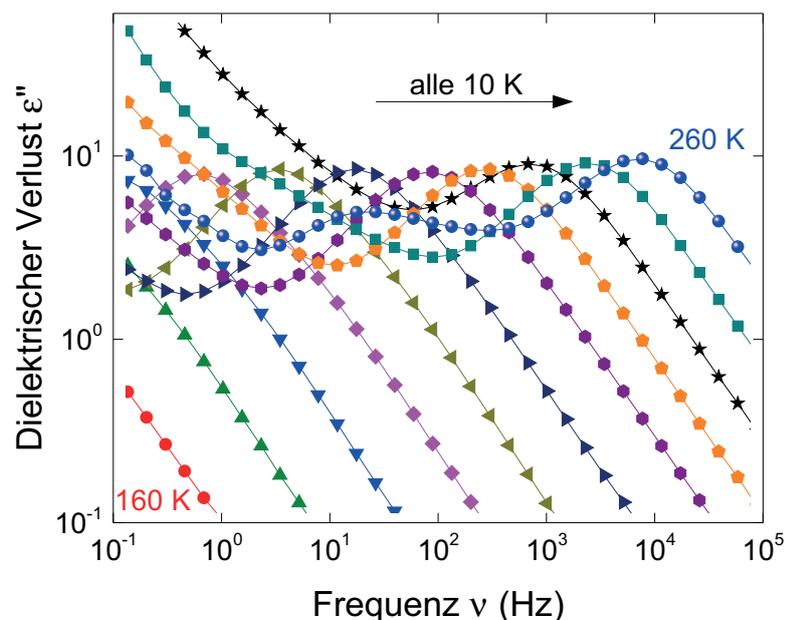


Abbildung 3.19: Dielektrische Spektren für das kubische Eis, das durch Erwärmen von Eis XII dotiert mit NaOH (VFL166) gewonnen wurde.

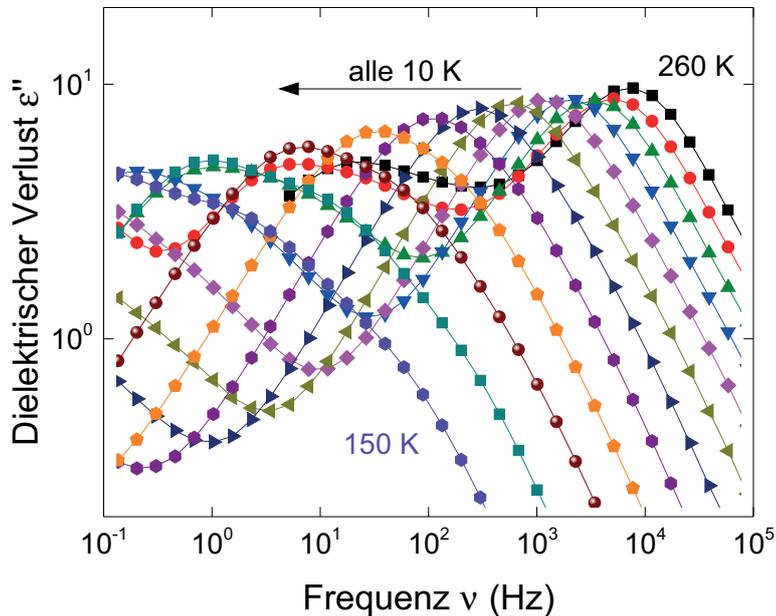


Abbildung 3.20: Dielektrische Spektren von hexagonalem Eis aus der Eis XII - NaOH Probe VFL166, nachdem diese auf 260 K erwärmt wurde. Anschließend wird die Probe bis zu einer Temperatur von 150 K abgekühlt.

sind nur noch die schnelleren Prozesse sichtbar. Dieser schnelle Prozess weist ab einer Temperatur unterhalb von 200 K eine größere Verschiebung auf, was besonders in der Arrheniusdarstellung in [Abbildung 3.21](#) am Knick bei ca. (195 ± 2) K ersichtlich ist. Ein Phasenübergang ist in diesem Temperaturbereich nicht zu erwarten, weswegen eventuell verbliebenes kubisches Eis die Relaxationszeiten bei tieferen Temperaturen niedriger erscheinen lassen könnten. Dafür spricht auch die deutliche Verbreiterung des Relaxationsmaximums bei tieferen Temperaturen.

In [Abbildung 3.21](#) sind alle Relaxationszeiten der Phasen aufgetragen, die aus der Eis XII-NaOH Probe entstanden sind. Zunächst wird die Probe nach kaltem Einbau in der Hochdruckphase erwärmt (rote Quadrate), wobei keine Relaxationszeiten über die Bestimmung eines Peaks vorgenommen werden kann. Erst bei einer Temperatur von 135 K kann ein Maximum über die Anpassung einer Havriliak-Negami Funktion bestimmt werden. Alle tieferen Temperaturen werden über diesen Wert mithilfe der FTS-Methode abgeschätzt (offene Symbole). Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die Hochdruckphase von $E_{A,XII} = (37 \pm 2)$ kJ mol⁻¹ bei einer Anklappfrequenz von $\tau_{0,XII} = 5 \times 10^{-15}$ s. Das anschließende Abkühlen, wie es in [Abbildung](#) zu sehen ist, wird hier nicht aufgeführt, da sich die Spektren nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Insgesamt ergibt sich für die NaOH-Dotierung eine noch geringere Beschleunigung der Dynamik als bei der KOH-Dotierung aus dem vorangegangenen Kapitel. Bei einer Temperatur von 140 K ist sie um einen Faktor 5 schneller als in der undotierten Phase.

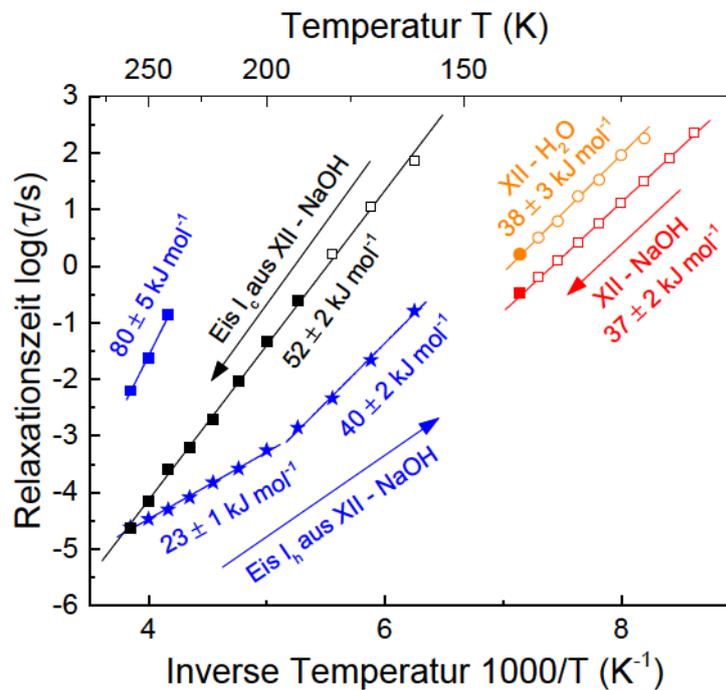


Abbildung 3.21: Zusammenfassender Arrhenius-Graph für alle aus NaOH-dotiertem Eis XII (VFL166) entstandenen Eisphasen der Probe VFL166. Als Referenz sind die Relaxationszeiten der undotierten Eis XII Phase gezeigt.

Die Spektren der kubischen Phase sind als schwarze Quadrate dargestellt. Auch hier zeigen die offenen Symbole diejenigen Relaxationszeiten an, die durch FTS abgeschätzt. Über den gesamten Temperaturbereich ergibt sich eine Arrheniusgerade, welche eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_c} = (52 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ bei einer Frequenz von $\tau_{0,I_c} = 8 \times 10^{-16} \text{ s}$ liefert. Die hexagonalen Relaxationszeiten sind durch blaue Symbole gekennzeichnet. Die Sterne repräsentieren den stärkeren und gleichzeitig schnelleren Prozess. Die Quadrate symbolisieren die Relaxationszeiten des sekundären Prozesses. Erkennbar ist der Knick in den Relaxationszeiten bei einer Temperatur von $(195 \pm 2) \text{ K}$. Hier ändert sich die Aktivierungsenergie von $E_{A,I_{h,warm}} = (23 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ auf $E_{A,I_{h,kalt}} = (40 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$, sowie die inverse Anklapffrequenz von $\tau_{0,I_{h,warm}} = 6 \times 10^{-10} \text{ s}$ auf $\tau_{0,I_{h,kalt}} = 1 \times 10^{-14} \text{ s}$. Da kein Phasenübergang bei dieser Temperatur zu erwarten ist, könnte der Einfluss des verbliebenen kubischen Anteils, siehe Abschnitt 3.2 für die genauere Analyse des Übergangs von kubischem zu hexagonalem Eis, die Relaxationszeiten verlangsamen. Der sekundäre Prozess besitzt mit $E_{A,I_{h,langsam}} = (80 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ eine deutlich höhere Aktivierungsenergie und dadurch eine deutlich niedrigere inverse Anklapffrequenz $\tau_{0,I_{h,langsam}} = 5 \times 10^{-19} \text{ s}$.

3.1.1.5 Eis XII - HBr

In Abschnitt 3.1.1.2 wurde gezeigt, dass Dotierung von Eis XII mit HCl zu einer Beschleunigung der Dynamik führt, was schließlich einen Übergang in die wasserstoffgeordnete Phase XIV ermöglicht. Um den Effekt eines weiteren Halogenwasserstoffs zu untersuchen, wird in diesem Abschnitt die Dotierung mit Bromwasserstoff (HBr) untersucht. In Abbildung 3.22 sind Spektren beim ersten Erwärmen einer Eis XII-HBr Probe (VFL096) ab einer Temperatur von 94 K (orangene Quadrate) gezeigt. In Schritten von 6 K sind die Spektren beim Erwärmen bis 139 K (grüne Fünfecke) dargestellt. Für Temperaturen unterhalb von 118 K (blaue Rauten) ist kein Relaxationsmaximum in den Spektren zu erkennen. Das Maximum des dielektrischen Verlustes bei einer Temperatur von 139 K ist mit einer Frequenz von fast 50 Hz und somit einer Relaxationszeit von 3 ms im Vergleich zum undotierten Eis XII um fast drei Dekaden schneller und somit nur um einen Faktor 10 langsamer als die HCl Dotierung. Beim anschließenden Abkühlen der Probe, dargestellt durch Linien in der der Temperatur entsprechenden Farbe, ergibt sich nur ein sehr geringer Unterschied für die Spektren oberhalb von 106 K. Da sich über diese Spektren kein Rückschluss über einen möglichen Phasenübergang ziehen lässt, werden Messungen bei tieferen Temperaturen am Tauchstab in einer Heliumkanne über eine

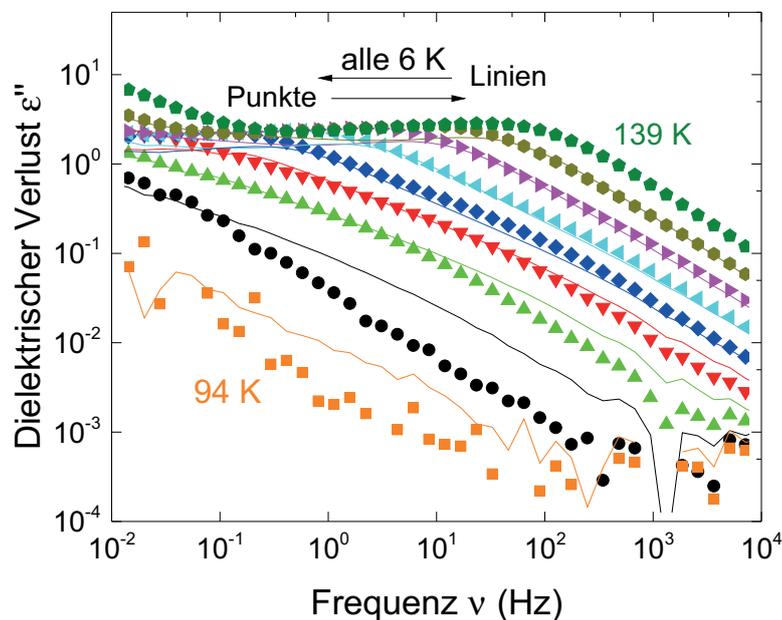


Abbildung 3.22: Spektren der HBr dotierten Eis XII Probe VFL096 beim Heizen (Symbole) und Abkühlen (Linien) ab einer Temperatur von 94 K (orange) bis 139 K (grün) in 6 K Schritten. Dabei ist eine deutliche Änderung im Abstand der Spektren für tiefe Temperaturen sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen zu erkennen, was einen Hinweis auf einen möglichen Phasenübergang gibt.

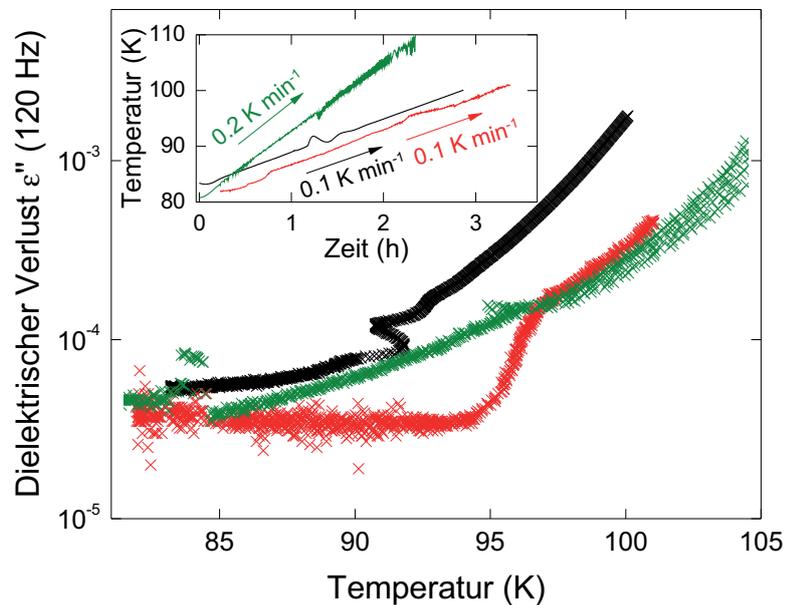


Abbildung 3.23: Dielektrische Verluste bei einer Frequenz von 120 Hz bei konstanter Heizrate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ (schwarz und rot) und $0,2 \text{ K min}^{-1}$ (grün) von HBr dotiertem Eis XII (VFL096). Diese Messungen wurden mit dem Tauchstab an der Andeen-Hagerling Brücke mit flüssigem Helium als Kühlmittel gemessen.

Andeen-Hagerling Brücke 2700A durchgeführt, siehe Abschnitt 2.4. Dabei wird die Probe mit einer konstanten Rate erwärmt und der dielektrische Verlust bei einigen wenigen Frequenzen gemessen. In Abbildung 3.23 sind die Ergebnisse dieser Messung gezeigt. In der Einfügung ist das Temperaturprofil der drei verschiedenen Messungen zu sehen. Dabei zeigen die grüne und rote Kurve den Temperaturverlauf bei einer eingestellten Heizrate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ und die grüne Kurve eine Rate von $0,1 \text{ K min}^{-1}$. Während die Temperaturrampe unterhalb von 90 K sehr konstant verläuft, so erscheint für die schwarze Kurve eine Abweichung von dem linearen Verhalten nach 70 min bei einer Temperatur von ca. 90 K. Für die rote Messung tritt dieses Verhalten nach 132 min und bei einer Temperatur von ca. 95 K auf. Dabei ist zu sehen, dass die Temperatur sprunghaft ansteigt. Ähnlich wie bei kalorimetrischen Messungen ist hier ein exothermer Phasenübergang zu sehen, also ein Übergang bei dem Energie in Form von Wärme frei wird, der die Probe stärker als durch die externe Wärmezufuhr erwärmt. Anschließend versucht der Temperaturregler die Probe mit der eingestellten Rate zu erwärmen, was zu einer kleinen Oszillation führt. Ein weiterer Hinweis für einen Phasenübergang bei einer Temperatur von $(93 \pm 2) \text{ K}$ ist der gemessene dielektrische Verlust. In Abbildung 3.23 ist ϵ'' bei einer Frequenz von 120 Hz gezeigt. Für die Messungen mit der niedrigen Heizrate zeigt sich unterhalb der Phasenübergangstemperatur eine annähernd konstanter Verlust, bis ein sprunghafter Anstieg bei der jeweiligen der jeweiligen Temperatur ereignet. Bei der Messung

mit einer Heizrate von $0,2 \text{ K min}^{-1}$ ist lediglich im Temperaturprofil ein kleiner Sprung und anschließende Temperaturosillationen zu sehen. Hier scheint die doppelte Heizrate schlecht mit den eingestellten PID-Werten des Temperaturreglers zu korrespondieren. Aber auch in der dielektrischen Signatur ist ein steter Anstieg des Verlustes, statt einer sprunghaften Änderung zu sehen. In anschließenden kalorimetrischen Messung an HBr-dotiertem Eis XII konnte Fuentes-Landete einen Übergang von 12,6% der Paulingentropie beobachten [FL14].

Selbstverständlich soll nun auch der Einfluss des HBr auf die niederdichten Eisphasen, welche aus der Phase XII entstanden sind, untersucht werden. In Abbildung 3.24 sind zunächst Spektren der Eis XII Phase bei 139 K und 145 K gezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Prozess bei Frequenzen um 20 Hz in seiner Intensität abnimmt, bis er bei einer Temperatur von 150 K (schwarze Quadrate) vollständig verschwindet und nur noch ein neuer Prozess bei niedrigeren Frequenzen zu sehen ist. Daraus lässt sich die kubische Übergangstemperatur zu $T_{c, \text{XII} \rightarrow \text{Ic}} = (148 \pm 3) \text{ K}$ angeben.

Daran schließen sich die Spektren der kubischen Phase bis zu einer Temperatur von 200 K in Schritten von 10 K an. Für alle Temperaturen bis 200 K sind Maxima im dielektrischen Verlust zu erkennen, aus denen Relaxationszeiten gewonnen werden können. Bei 200 K ist allerdings schlagartig der Leitfähigkeitsanteil so groß, dass kein Maximum mehr erkennbar ist.

Nachdem die Probe anschließend auf 260 K erwärmt wurde, sind in Abbildung 3.25 die darauffolgenden Spektren für die hexagonale Phase beim Abkühlen auf 180 K in 10 K Schritten gezeigt.

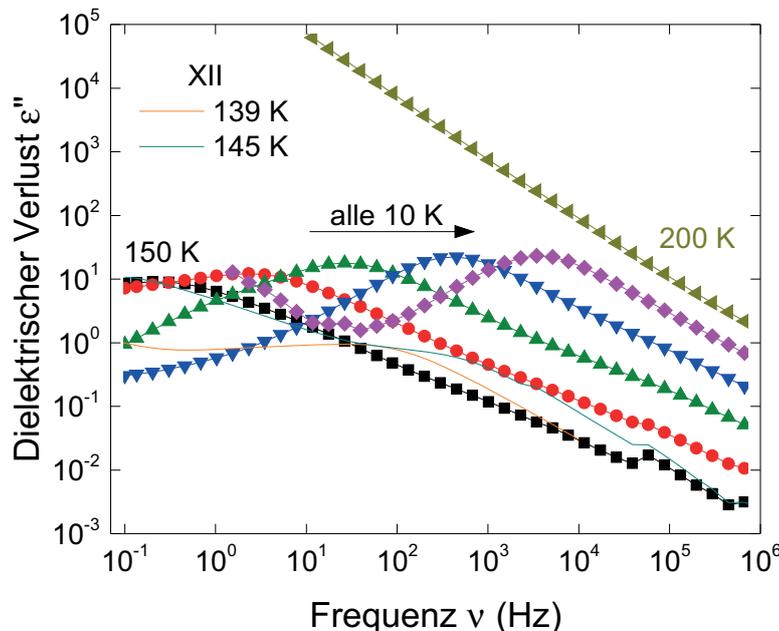


Abbildung 3.24: Spektren von kubischem Eis aus Eis XII mit HBr-Dotierung (VFL096). Zusätzlich ist der Übergang in die kubische Phase aus der Eis XII Phase (Linien) gezeigt.

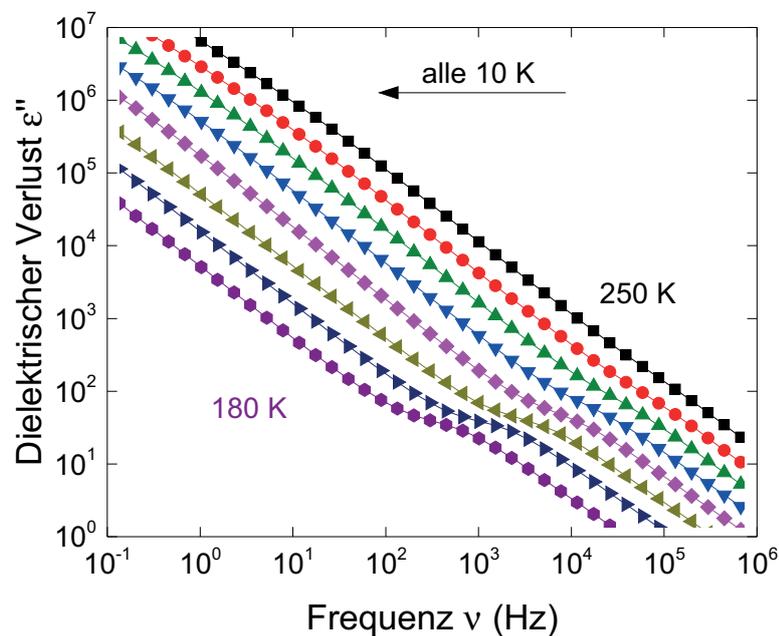


Abbildung 3.25: Spektren der hexagonalen Phase, die aus der Eis XII-HBr Probe VFL096 entsteht, die zunächst auf 260 K erwärmt und anschließend wieder abgekühlt wird.

Ähnlich zur kubischen Phase ist die Leitfähigkeit der Probe sehr hoch. Erst ab einer Temperatur von 210 K (magentafarbene Rauten) ist ein Relaxationsprozess bei einer Frequenz von ca. 10 kHz ersichtlich, welcher mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen verschiebt.

Zusammen mit allen anderen Phasen, die aus der Dotierung von Eis XII mit HBr entstehen, sind in [Abbildung 3.26](#) zusammengefasst. Da sich die Form der Spektren in [Abbildung 3.22](#) unterhalb von 100 K zu stark ändert, wird die FTS-Methode hier nur für Spektren oberhalb von 100 K, wieder durch offene Symbole, zusammen mit den aus einer Anpassung einer HN-Funktion mit roten Quadraten dargestellt. In diesem Temperaturbereich ist kein Phasenübergang an einer Änderung der Aktivierungsenergie von $E_{A,XII} = (34 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ zu sehen. Die inverse Ankloppfrequenz beträgt für die HBr-dotierte Phase XII $\tau_{0,XII} = 2 \times 10^{-15} \text{ s}$. Die Dynamik ist im Gegensatz zum undotierten Eis XII bei einer Temperatur von 140 K um einen Faktor 600 schneller durch die HBr-Dotierung.

Dieser Hochdruckphase folgt die kubische Phase, welche durch schwarze Quadrate repräsentiert werden. Ab einer Temperatur von ca. 165 K nehmen die Relaxationszeiten deutlich stärker ab als zuvor, was einen beginnenden Übergang in die hexagonale Phase andeutet. Daher werden nur Werte bis zu diesen Temperaturen zur Bestimmung der Arrheniusgeraden herangezogen. Diese liefert eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Ic} = (46 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ bei einer inversen Ankloppfrequenz $\tau_{0,Ic} = 8 \times 10^{-17} \text{ s}$. Nachdem die Probe auf 260 K erwärmt ist, sind durch die

blauen Quadrate die Relaxationszeiten aus Abbildung 3.25 zusammengetragen. Diese liefern eine Energie von $E_{A,I_h} = (23 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und die inverse Frequenz $\tau_{0,I_h} = 9 \times 10^{-11} \text{ s}$.

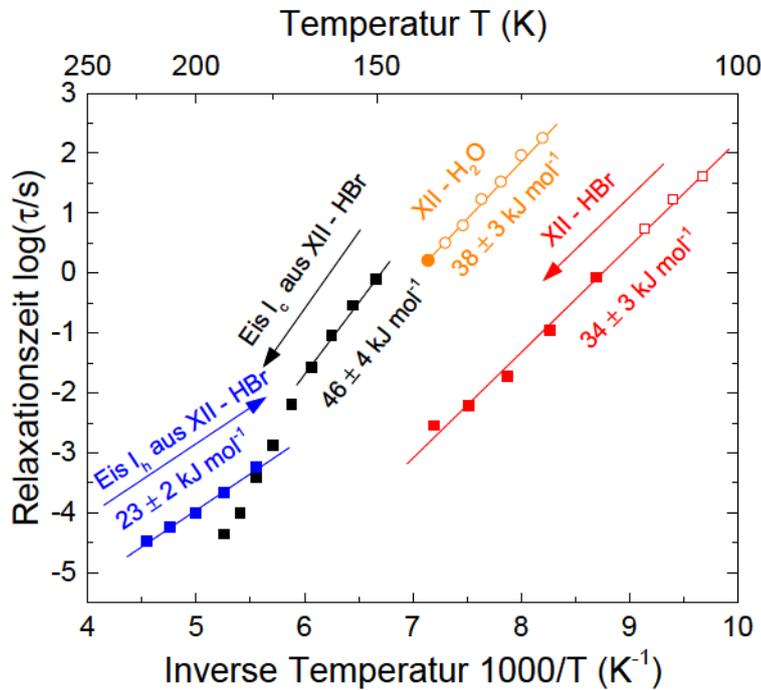


Abbildung 3.26: Arrheniusdarstellung aller Relaxationszeiten für die Eisphasen, die aus der Eis XII - HBr Probe VFL096 hervorgegangen sind. Zum Vergleich sind Relaxationszeiten der undotierten Eis XII Probe gezeigt.

3.1.1.6 Eis XII - HF

In den Abschnitten 3.1.1.2 und 3.1.1.5 wurde die Dotierung mit den Säuren HCl bzw. HBr vorgestellt und ihre Effektivität anhand der Beschleunigung der Relaxationszeit gegenüber undotiertem Eis dargelegt. In diesem Abschnitt soll nun der Einfluss der Dotierung von Eis XII mit der etwas schwächeren Flusssäure (HF) präsentiert werden. In Abbildung 3.27 sind Spektren der HF-dotierten Hochdruckphase XII (VFL020) im Temperaturbereich von 105 K bis 140 K gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass ab einer Temperatur von 115 K (blaue nach unten gerichtete Dreiecke) eine Schulter, welche sich bis zu einer Temperatur von 140 K zu höheren Frequenzen verschiebt. Bei einer höheren Temperatur von 145 K ist diese Schulter nicht mehr so ausgeprägt und ein anderes Maximum bildet sich bei einer Frequenz von ca. 2 Hz, was eine beginnende Umwandlung in die kubische Phase bei $T_{c,XII \rightarrow Ic} = (143 \pm 5)$ K anzeigt. Dessen Spektren sind in Abbildung 3.28 zusammengefasst. Hier schließen sich die Spektren für Temperaturen oberhalb von 150 K an die Spektren der Hochdruckphase an. Es ist zu erkennen, dass für Spektren bei tiefen Temperaturen bis 190 K (magentafarbene Rauten) zwei Relaxationsprozesse zeigen, welche sich anschließend oberhalb von 200 K (dunkelgelbe nach links gerichtete Dreiecke) in einem Maximum zusammenfinden. Ab einer Temperatur von 210 K (dunkelblaue nach rechts gerichtete

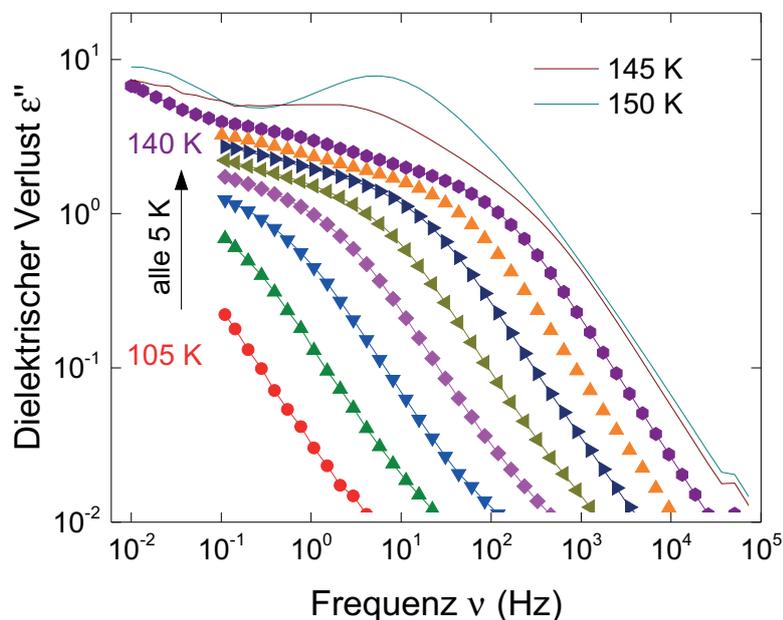


Abbildung 3.27: Spektren von HF-dotiertem Eis XII (VFL020) im Bereich von 105 K (rote Kreise) bis 150 K (dunkelcyanfarbene Linie) in Schritten von 5 K. Während des Erwärmens bildet sich eine Schulter aus, die mit der beginnenden Umwandlung in die kubische Phase bei 145 K (braune Linie) verschwindet. Es bilden sich zwei neue Peaks bei niedrigeren Frequenzen aus.

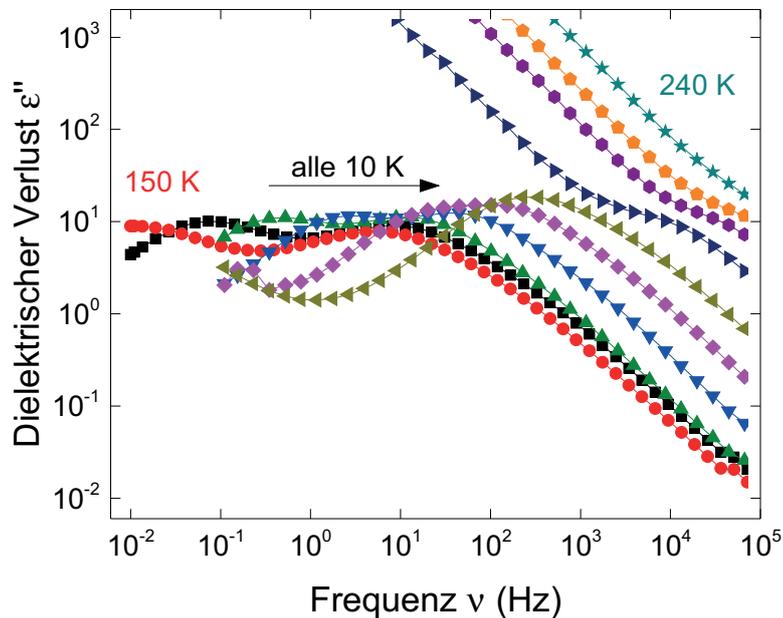


Abbildung 3.28: Spektren der kubischen Phase, welche aus der HF-dotierten Phase XII (VFL020) in Abbildung 3.27 hervorgegangen ist.

Dreiecke) setzt plötzlich ein großer Leitfähigkeitsanteil ein, welcher bei höheren Temperaturen das Maximum des dielektrischen Verlusts überdeckt.

Diese Leitfähigkeit ist auch in den Spektren der hexagonalen Phase (Abbildung 3.29) zu sehen, die durch Erwärmen der kubischen Phase aus Abbildung 3.27 auf 260 K gewonnen wird. Ein Relaxationsprozess ist erst ab einer Temperatur von 220 K (grüne nach oben gerichtete Dreiecke) erkennbar, welcher mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Für die beiden Temperaturen 200 K und 170 K (pinke und lila Linie) in Abbildung 3.29 ist während der Messung der Leitfähigkeitsanteil plötzlich nicht mehr sichtbar und es sind wieder zwei Relaxationsprozesse zu sehen. Es ist jedoch nicht ersichtlich, warum die Leitfähigkeit nur bei diesen beiden Temperaturen nicht gemessen werden kann.

Auch für diese Dotierung sind die Relaxationszeiten aller aus der Eis XII Probe entstandenen Eisphasen im Arrheniusdiagramm in Abbildung 3.30 zusammengefasst. Beginnend mit der Hochdruckphase (rote Quadrate) werden die Relaxationszeiten durch Anlegen einer HN-Funktion an die Schulter, die in Abbildung 3.27 zu sehen ist, gewonnen. Für Temperaturen unterhalb von 125 K werden die Relaxationszeiten durch FTS gewonnen und als offene Symbole dargestellt. Somit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,XII} = (32 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anknopffrequenz von $\tau_{0,XII} = 5 \times 10^{-15} \text{ s}$ für die HF-dotierte Hochdruckphase XII. HF folgt in seiner Effizienz nur knapp HBr, da es bei einer Temperatur von 140 K die Dynamik der undotierten Phase um einen Faktor von 560 beschleunigt.

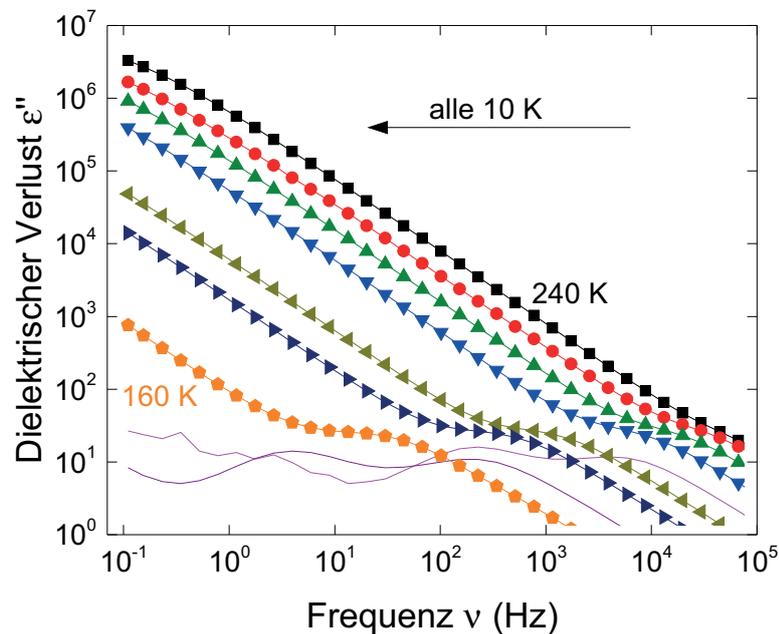


Abbildung 3.29: Hexagonale Spektren aus der Eis XII-HF Probe VFL020, die auf 260 K erwärmt und nun wieder abgekühlt wird. Die Spektren sind im Temperaturbereich von 240 K (schwarze Quadrate) bis 160 K (orangene Fünfecke)

Beim Übergang in die kubische Phase nimmt die Relaxationszeit um mehr als vier Dekaden zu. Dabei treten zwei Relaxationsprozesse auf, die bei einer Temperatur von 200 K in einem Maximum fusionieren. Der schnellere Prozess (schwarze Sterne) zeigt eine Änderung seiner Aktivierungsenergie bei 170 K von $(10 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ auf $(30 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ (siehe schwarze gestrichelte Linie). Allerdings kann allein anhand der dielektrischen Daten keine Aussage über den Grund dieser zwei Prozesse gefunden werden. Für den langsameren Prozess, dessen Relaxationszeiten vergleichbar mit denen der kubischen Phasen und anderer Dotierstoffe sind, ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Ic} = (42 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und einer inversen Anklappfrequenz von $\tau_{0,Ic} = 2 \times 10^{-13} \text{ s}$ im Temperaturbereich von 150 K – 175 K. Anschließend nehmen die Relaxationszeiten stärker ab als es durch ein Arrheniusverhalten beschrieben werden kann, sodass eine allmähliche Umwandlung in die hexagonale Phase angenommen werden kann. Nachdem die Probe auf 260 K aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt wurde, ergeben sich für die Spektren der hexagonalen Phase unterhalb einer Temperatur von 210 K die Relaxationszeiten, die im Arrheniusdiagramm durch blaue Quadrate dargestellt sind. Für zwei Temperaturen (200 K und 170 K) verschwindet die Leitfähigkeit, wie in Abbildung 3.29 zu sehen, und es sind zwei Maxima des dielektrischen Verlusts zu beobachten. Der langsamere Prozess wird durch die blauen Sterne und der langsamere Prozess für diese beiden Temperaturen wird durch halbgefüllte Quadrate repräsentiert. Es ist zu sehen, dass die Relaxationszeiten für diesen kurzzeitig auftauchenden Prozess ähnlich zu den Zeiten der kubischen Phase sind, wodurch ein eventueller

kubischer Anteil in diesen Spektren zu sehen ist, welcher sonst durch die Leitfähigkeit maskiert ist. Auch die Aktivierungsenergie dieses Prozesses ist dem der kubischen Phase sehr ähnlich. Die Relaxationszeiten des schnelleren Prozesses sind um etwa eine halbe Dekade schneller als die Prozesse, bei denen die Leitfähigkeit die linke Flanke des Maximums maskiert. Für die hexagonale Phase kann eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_h} = (30 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklappfrequenz $\tau_{0,I_h} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$ abgeschätzt werden (siehe blaue Linie).

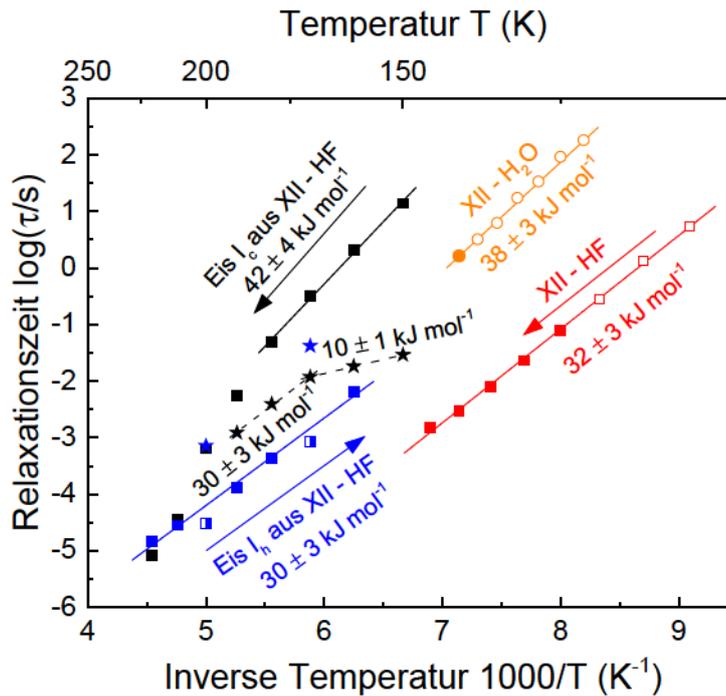


Abbildung 3.30: Arrheniusdiagramm der Relaxationszeiten von HF-dotiertem Eis XII (VFL020) und den daraus hervorgegangenen kubischen und hexagonalen Phasen. Die Relaxationszeiten der undotierten Eis XII Phase sind hier als orangene Kreise als Referenz gezeigt.

3.1.1.7 Eis XII - D₂O

In den vorherigen Abschnitten wurde der Einfluss von Dotierstoffen auf protonierte Wasserproben (H₂O) untersucht. Zur Bestimmung der Raumgruppe einer neu entdeckten Eisphase ist es jedoch zumeist nötig, Neutronenstreuung an diesen Proben durchzuführen. Dafür werden jedoch deuterierte Proben benötigt, da der kohärente Wirkungsquerschnitt von Deuterium mit $\sigma_{2\text{H}} = 5,59 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-1}$ um einen Faktor 40 größer ist, als der Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff ($\sigma_{1\text{H}} = 1,76 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-1}$) [Sea92]. In Wassersystemen kann diese Isotopenmarkierung jedoch zu deutlich unterschiedlichen Eigenschaften, wie verschiedene Glastemperaturen in amorphem Eis [Gai14] oder Unterschiede in der Dynamik führen, wie im Folgenden dargelegt werden soll.

Zunächst wird in diesem Abschnitt eine undotierte, deuterierte Eis XII Probe VFL053 untersucht. In Abbildung 3.31 sind Spektren dieser Probe nach dem Einbau ab einer Temperatur von 117 K (schwarze Quadrate) in 3 K Schritten bis zu einer Temperatur von 138 K (orangene Kreise) dargestellt. Da bis zu dieser Temperatur kein eindeutiges Maximum im dielektrischen Verlust zu sehen ist, wurde bei dieser Temperatur ein Spektrum bis zu einer Frequenz von 10^{-3} Hz aufgenommen, sodass das Relaxationsmaximum bei einer Frequenz von ca. 10^{-2} Hz gut aufgelöst werden kann. Ein weiteres Aufwärmen auf 141 K (pinke Linie) zeigt durch einen Abfall

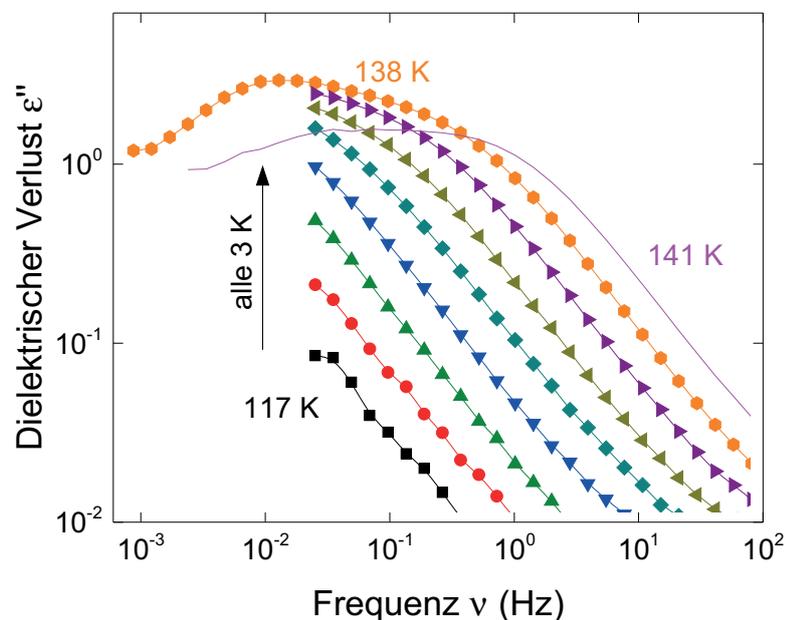


Abbildung 3.31: Spektren von purem, isotonenmarkiertem Eis XII - D₂O (VFL053). Nach dem kalten Einbau sind hier Spektren ab 117 K (schwarze Quadrate) bis 138 K (orangene Kreise) in Schritten von 3 K gezeigt. Die magentafarbene Linie (141 K) markiert die beginnende Phasenumwandlung in das kubische Eis.

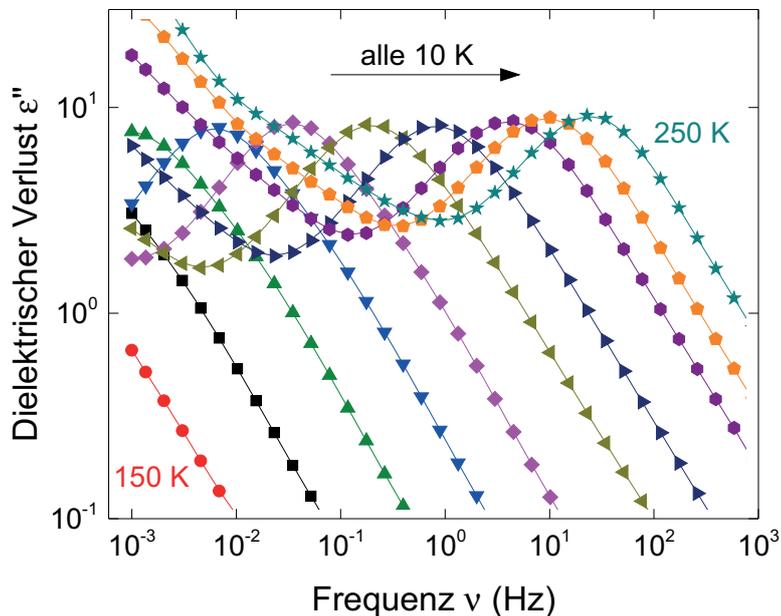


Abbildung 3.32: Dielektrische Spektren von kubischem Eis, die aus der Eis XII-D₂O Probe VFL053 entstanden ist. Ab einer Temperatur von 230 K (lila Kreise) nimmt der Abstand zwischen den Spektren ab, was eine Umwandlung in das hexagonale Eis andeutet.

des dielektrischen Verlusts die beginnende Umwandlung in die kubische Phase an, welche zu $T_{\text{XII} \rightarrow \text{I}_c} = (142 \pm 2)$ K angegeben werden kann.

Die dielektrischen Spektren der kubischen Phase sind in der folgenden Abbildung 3.32 gezeigt. Ausgehend von einer Temperatur von 150 K sind Spektren im Abstand von 10 K bis zu einer Temperatur von 250 K gezeigt. Ein Maximum zeigt sich erst ab einer Temperatur von 180 K (blaue nach unten gerichtete Dreiecke) und verschiebt sich in gleichen Abständen bis zu einer Temperatur von 230 K, bei der die Spektren näher zusammenrücken. Dies weist auf die zunehmende Umwandlung in hexagonales Eis hin.

In Abbildung 3.33 sind Spektren der deuterierten Probe ab einer Temperatur von maximal 260 K aufgetragen, welche anschließend in 10 K Schritten abgekühlt wird. Bei der höchsten Temperatur ist ein zweiter Prozess bei einer Frequenz von 0,2 Hz zu erkennen, welcher sich mit abnehmender Temperatur zu langsameren Frequenzen bis zu einer Temperatur von 220 K (blaue nach unten gerichtete Dreiecke) aus dem Messfenster bewegt. Sehr ähnlich zu den Spektren von hexagonalem Eis, welches, wie in Abbildung 3.20 gezeigt, aus einer Eis XII-NaOH Probe gewonnen wurde, wird das Maximum des dielektrischen Verlustes unterhalb von 180 K (orangene Fünfecke) deutlich breiter.

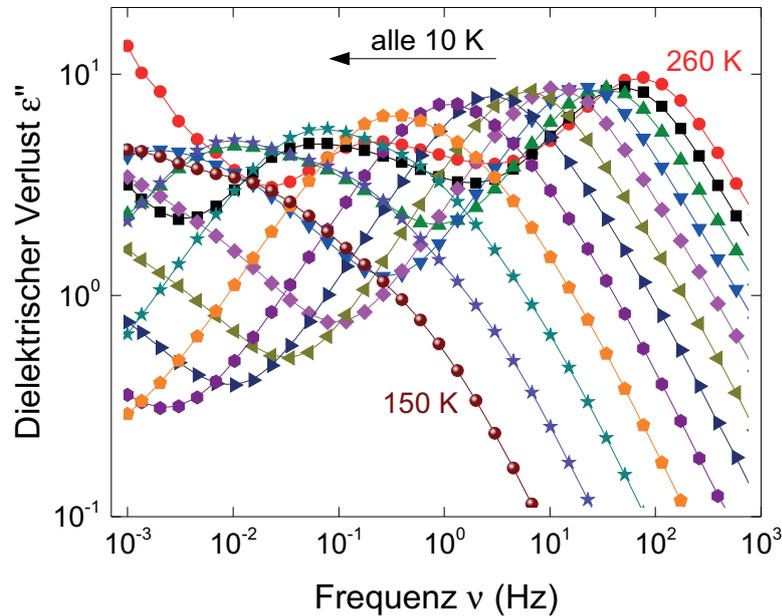


Abbildung 3.33: Spektren der hexagonalen Phase, die aus der XII-D₂O Probe VFL053 entstanden sind.

In Abbildung 3.34 sind die Relaxationszeiten aller in diesem Unterabschnitt gezeigten Eisphasen zusammengetragen. Beginnend mit dem Eis XII - D₂O (rote Quadrate) lassen sich für alle Temperaturen bis 138 K die Relaxationszeiten ausschließlich durch FTS an das Maximum bei dieser Temperatur berechnen und sind als offene Symbole im Arrhenius-Diagramm eingetragen. Für diese pure, deuterierte Hochdruckphase ergibt sich dann eine Aktivierungsenergie von $E_{A,XII} = (45 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklappfrequenz von $\tau_{0,XII} = 2 \times 10^{-16} \text{ s}$.

Dieser Phase schließt sich ab einer Temperatur von $T_{XII \rightarrow Ic} = (141 \pm 3) \text{ K}$ die kubische Phase an. Für den Temperaturbereich von 160 K bis 180 K lässt sich auch in dieser Phase kein Relaxationsmaximum in den Spektren erkennen. Für den Temperaturbereich von 160 K bis 200 K ergibt sich für die kubische Phase eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Ic} = (50 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einer inversen Anklappfrequenz $\tau_{0,Ic} = 4 \times 10^{-15} \text{ s}$. Bei höheren Temperaturen weichen die Relaxationszeiten vom Arrheniusverhalten ab. Nachdem die Probe auf eine Temperatur von 260 K geheizt wurde, sind die Relaxationszeiten der nun hexagonalen Phase in blau dargestellt. Hier tritt ein zusätzlicher, langsamerer Prozess (Quadrate) mit einer Aktivierungsenergie von $E_{A,Ih,langsam} = (80 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und einer inversen Anklappfrequenz $\tau_{0,Ih,langsam} = 6 \times 10^{-19} \text{ s}$ auf, welcher ab einer Temperatur von 220 K aus dem Frequenzfenster verschwunden ist. Hier ist nur noch der schnellere Prozess (Sterne) zu sehen, welcher im Temperaturbereich bis 200 K eine Aktivierungsenergie für den $E_{A,Ih,warm} = (21 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklappfrequenz $\tau_{0,Ih,warm} = 1 \times 10^{-8} \text{ s}$ besitzt. Im Bereich von $(205 \pm 5) \text{ K}$ ändert sich das Verhalten anschließend

auf $E_{A,I_{h,kalt}} = (41 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,I_{h,kalt}} = 1 \times 10^{-8} \text{ s}$. Die Relaxationszeiten für die deuterierte Eisphase XII werden im folgenden Abschnitt, zusammen mit einer deuterierten, dotierten Eis XII - DCI Probe mit den entsprechenden protonierten Eisphasen in Abbildung 3.37 verglichen.

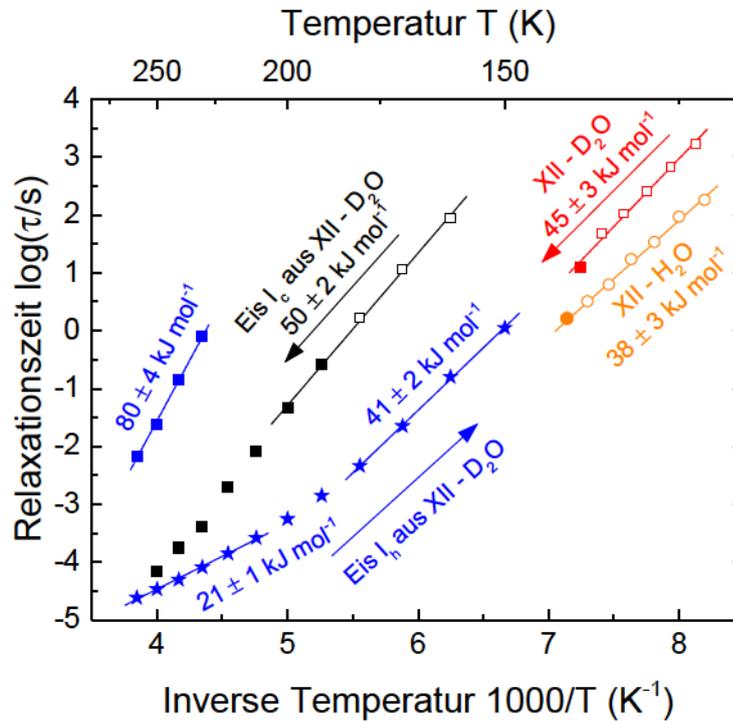


Abbildung 3.34: Arrheniusdarstellung der Relaxationszeiten aller Phasen, die aus der deuterierten Eis XII Probe VFL053 gewonnen werden. Als Referenz sind die Relaxationszeiten der protonierten Eis XII Probe gezeigt. Die beiden unterschiedlichen Prozesse in der hexagonalen Phase sind aus den beiden Maxima aus Abbildung 3.33 bestimmt.

3.1.1.8 Eis XII-XIV - DCI

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von DCI auf eine deuterierte Eis XII Probe untersucht werden. In Abbildung 3.35(a) sind Spektren nach dem Einbau der Probe VFL091 ab einer Temperatur von 99 K (rote nach oben gerichtete Dreiecke) bis zu einer Temperatur von 123 K (braune Kugeln) in 3 K Schritten gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass ab einer Temperatur von 102 K (blaue nach unten geöffnete Dreiecke) ein Maximum im dielektrischen Verlust zu sehen ist, welches mit steigender Temperatur sowohl zu höheren Frequenzen verschiebt, als auch in seiner Amplitude bis zu einer Temperatur von 111 K (orangene nach rechts gerichtete Dreiecke) zunimmt. Anschließend nimmt die Höhe des Maximums wieder ab. Des Weiteren fällt auf, dass der Abstand der Spektren bei tiefen Temperaturen (unterhalb von 108 K, magentafarbene nach links gerichtete Dreiecke) größer ist als bei höheren Temperaturen. Beim anschließenden Abkühlen der Probe, siehe Abbildung 3.35(b), bleibt die Höhe des Peaks konstant.

Eine Analyse der Relaxationsstärke, ähnlich zu der für protoniertes Eis XII-HCl in Abbildung 3.12 ist hier nur schwer durchzuführen, da für den interessanten Bereich ein niedrigerer Frequenzbereich vermessen werden müsste, sodass auch die Niederfrequenzseite des Maximums für die HN-Anpassung genutzt werden kann. Doch auch im protonierten Fall sind die Maxima während des Übergangs konstant breit, sodass die Peakhöhe proportional zur Fläche unterhalb des Graphs ist. Daher sind in Abbildung 3.36 die skalierten Maxima des dielektrischen Verlusts von Eis XII sowohl mit HCl- als auch mit DCI-Dotierung gezeigt. Diese Peakhöhen sind sowohl für die protonierte als auch für die deuterierte HCl- bzw. DCI-Probe auf die Höhe des Verlustmaximums bei einer Temperatur von $T_0 = 111$ K normiert. Anhand der hier gezeigten Höhe der Verlustmaxima ist für den protonierten Fall (rote Dreiecke), in Einstimmung mit den $\Delta\epsilon$ aus Abbildung 3.12, ein Anstieg in der Relaxationsstärke beim Erwärmen (nach oben gerichtete Dreiecke) zu beobachten, was zu einem Maximum bei einer Temperatur von 112 K und anschließenden konstanten Werten führt. Beim anschließendes Abkühlen (nach unten gerichtete Dreiecke) bleiben die Relaxationsstärken bis zu einer Temperatur von ca. 102 K konstant und nehmen erst dann um 5 % ab. Bei den Maxima der hier vorgestellten deuterierten Eis XII-DCI Probe ist nur noch ein kleiner Anstieg unterhalb des Maximums bei $T_0 = 111$ K zu beobachten, welches daraufhin wieder etwas abnimmt. Beim anschließenden Erwärmen ist zu beobachten, dass die Peakhöhe der Probe daraufhin konstant bleibt.

Allerdings ist zu erkennen, dass die Spektren in Abbildung 3.35(b) bei tiefen Temperaturen zu höheren Frequenzen und damit zu kürzeren Relaxationszeiten verschoben sind als die Spektren in (a) bei gleicher Temperatur. Ferner ist für eine Temperatur unterhalb von 102 K eine Änderung im Abstand der Spektren zu sehen. Die Relaxationszeiten sind im Arrheniusdiagramm in Abbildung 3.37(a) zusammen mit den protonierten und deuterierten undotierten Eis XII, sowie die dotierten Proben mit HCl und DCI. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass das Verhalten von deuterierten Eis XII-DCI (rote Dreiecke) dem Verlauf der Relaxationszeiten für die protonierte HCl Probe (blaue Dreiecke) aus Abschnitt 3.1.1.2 ähnelt. Allerdings ist die Dynamik in dieser Eisphase eine Dekade langsamer als bei seinem protoniertem Gegenstück. Ferner ist

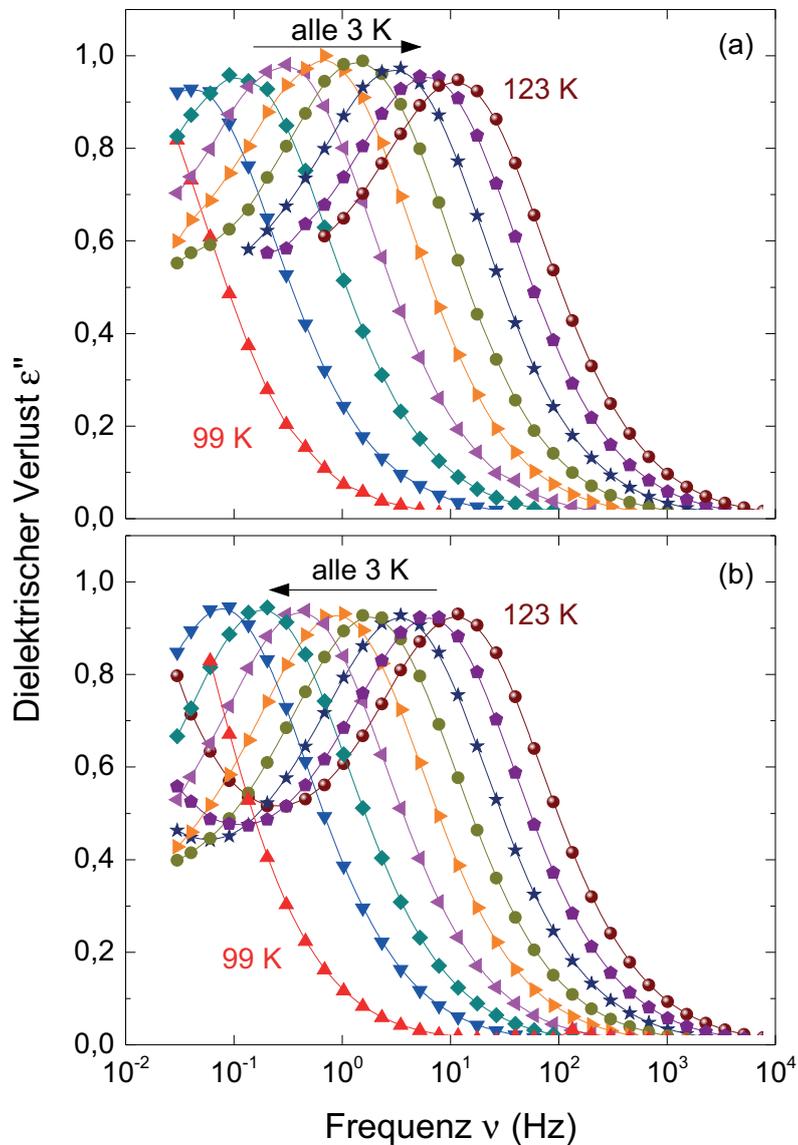


Abbildung 3.35: Spektren von DCl dotiertem Eis XII-XIV (VFL091) im Temperaturbereich von 99 K (rote nach oben gerichtete Dreiecke) bis 123 K (braune Kugeln) beim Erwärmen (a) und anschließendem Abkühlen (b) der Probe. Durch die Änderung des Abstands zwischen den Spektren und der Änderung der Höhe des Maximums und die Unterschiede zwischen den Spektren des Aufwärmens und Abkühlens lässt sich der Phasenübergang der wasserstoffgeordneten Eis XIV in die ungeordnete Phase XII erkennen.

die Phasenübergangstemperatur mit $T_{c,\text{XII} \rightarrow \text{XIV}, \text{DCl}} = (106 \pm 4) \text{ K}$ um 4 K höher als beim Ordnungs-/Unordnungsübergang im protonierten Eis XII - HCl. Für die Hochdruckphase ergibt sich eine niedrigere Aktivierungsenergie $E_{A,\text{XIV-DCl}} = (36 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einer inversen

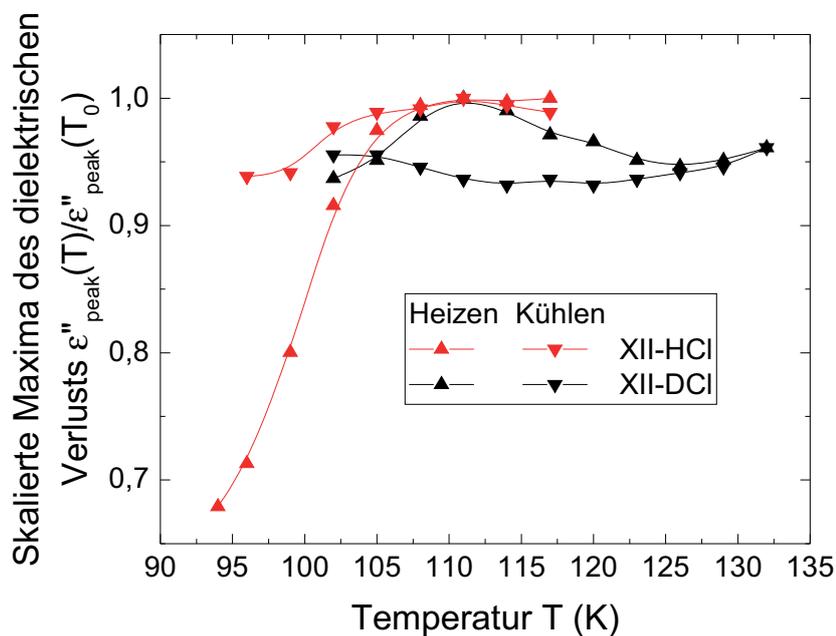


Abbildung 3.36: Skalierte Maxima des dielektrischen Verlustpeaks von Eis XII mit HCl (VFL091) (rote Dreiecke, hier ist die Probe mit der niedrigen Hochdruckkühlrate und somit einer Ordnung von 60 % der Paulingentropie gezeigt) und DCl Dotierung (schwarze Dreiecke). Die Werte sind auf den maximalen Wert bei einer Temperatur von $T_0 = 111$ K normiert.

Anklopfrequenz von $\tau_{0,\text{XIV-DCl}} = 3 \times 10^{-18}$ s. In der ungeordneten Phase ergibt sich eine ähnliche Aktivierungsenergie von $E_{A,\text{XII-DCl}} = (26 \pm 2)$ kJ mol $^{-1}$ mit $\tau_{0,\text{XII-DCl}} = 2 \times 10^{-13}$ s. Durch kalorimetrische Messungen von Fuentes-Landete wurde gezeigt, dass der Grad der Ordnung bei DCl-Dotierung lediglich 30 % der Paulingentropie beträgt [FLa]. An dieser Stelle sollen auch der Isotopeneffekt bei den undotierten Eis XII Proben untersucht werden. Hier zeigt sich, dass bei der deuterierten Eis XII Probe eine höhere Aktivierungsenergie von $E_{A,\text{XII-D}_2\text{O}} = (45 \pm 3)$ kJ mol $^{-1}$ vorliegt als bei der undotierten, protonierten Probe. Die inverse Anklopfrequenz in der Eis XII-DCl Phase beträgt $\tau_{0,\text{XII-D}_2\text{O}} = 2 \times 10^{-16}$ s. Zusätzlich dazu zeigt sich, dass die Relaxationszeiten der deuterierten Probe um einen Faktor 5 bis 10 langsamer sind als in der protonierten Probe, siehe Abbildung 3.37(b). In dieser Abbildung sind die Verhältnisse zwischen den jeweiligen deuterierten und protonierten Eisproben gezeigt. Für die wasserstoffungeordnete Phase ergibt sich ein Faktor 10 bis 25 langsamere Dynamik in der deuterierten Probe. Durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien und eine höhere Umwandlungstemperatur nimmt das Verhältnis der Zeitskalen ab einer Temperatur von ca. 105 K wieder ab, nachdem bei einer Temperatur von 100 K die größte Trennung der Relaxationszeiten von einem Faktor von 31 vorliegt.

Nach weiterem Erwärmen der Eis XII-DCl Probe wandelt diese anschließend in die kubische Phase um. In Abbildung 3.38 sind dielektrische Verlustspektren im Temperaturbereich von 110 K

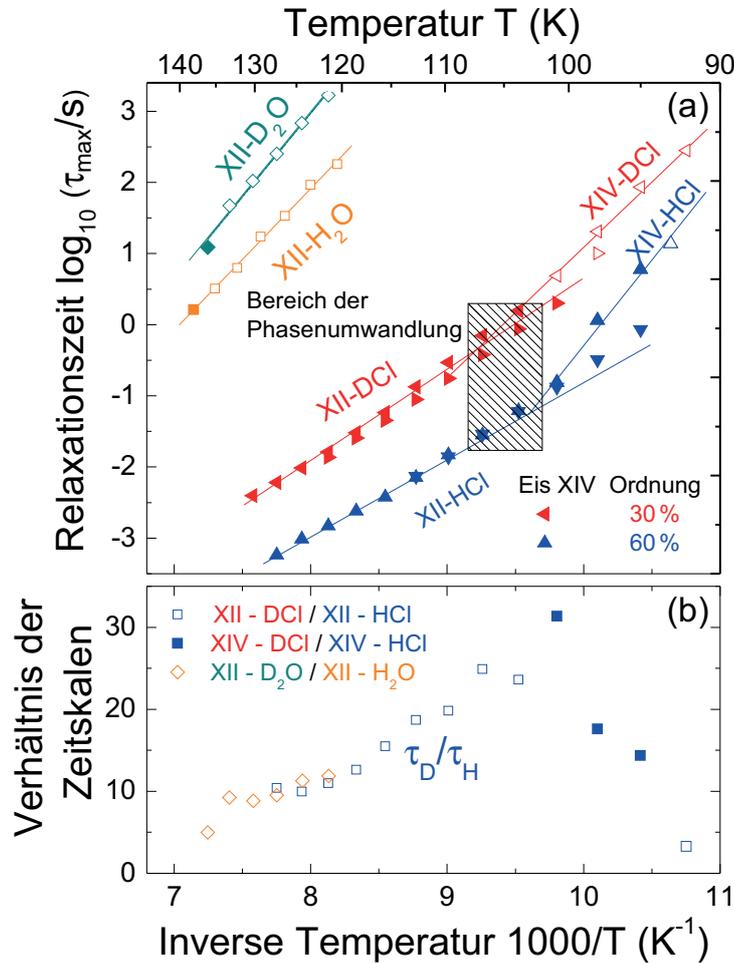


Abbildung 3.37: (a) Zusammenfassung der Relaxationszeiten von protonierten und deuterierten Eisproben, die sowohl undotiert (Quadrate) als auch mit HCl bzw. DCI dotiert sind (Dreiecke). In Abbildung (b) sind die Verhältnisse zwischen den protonierten und deuterierten Proben von Eis XII gezeigt.

(schwarze Quadrate), wo noch die Eis XII-DCI Phase vorliegt, bis 160 K gezeigt. Während sich das Maximum zunächst lediglich zu höheren Frequenzen verschiebt, nimmt dieser Prozess bei einer Temperatur von 150 K plötzlich ab und ein weiterer Prozess bei deutlich tieferen Frequenzen kündigt sich an. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung um 10 K verschwindet das Maximum bei den hohen Frequenz völlig und ein Relaxationsmaximum bei einer Frequenz von 0,3 Hz erscheint im Messfenster, was den Abschluss der Umwandlung in die kubische Phase darstellt. Die Umwandlungstemperatur kann somit zu $T_{c,XII \rightarrow Ic} = (155 \pm 5)$ K nur sehr grob angegeben werden.

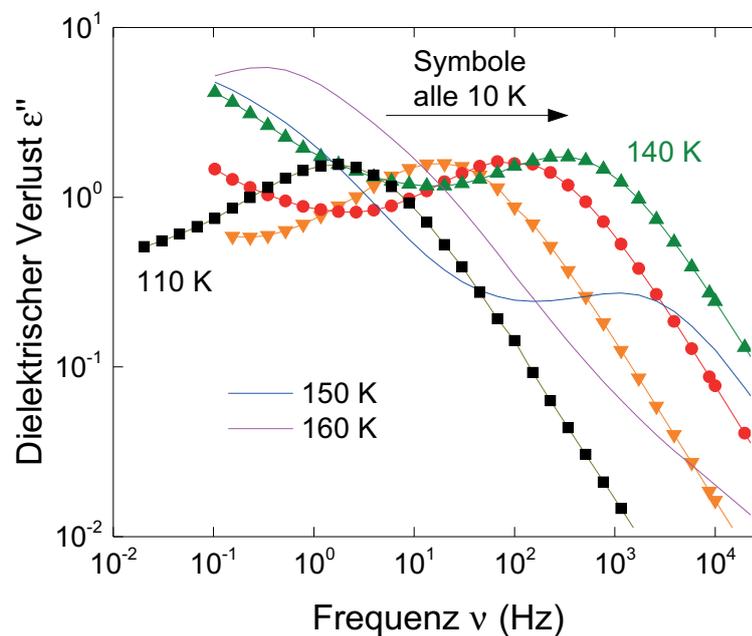


Abbildung 3.38: Spektren bei der Umwandlung der deuterierten DCI-dotierten Eis XII Probe VFL091 in die kubische Phase in einem Temperaturbereich von 110 K bis 160 K. Bei einer Temperatur von 150 K (blaue Linie) ist das Maximum des dielektrischen Verlustes für die Phase XII, welches sich bei niedrigeren Temperaturen zu höheren Frequenzen verschiebt, noch zu sehen, allerdings ist die Amplitude des Prozesses um eine Dekade geringer. Bei einer Temperatur von 160 K ist dieser Prozess nur noch sehr schwach als kleine Schulter bei einer Frequenz von ca. 10 kHz zu erahnen.

Ein anschließendes Aufwärmen der Probe ist in [Abbildung 3.39](#) gezeigt. Ausgehend von 160 K (schwarze Quadrate) sind Spektren im Abstand von 10 K bis zu einer Temperatur von 250 K (dunkelcyanfarbene Sterne) gezeigt. Während sich das Maximum immer weiter in das Messfenster schiebt, so erkennt man bereits ab einer Temperatur von 180 K (grüne nach oben gerichtete Dreiecke) einen weiteren Prozess auf der Tieffrequenzflanke des dielektrischen Verlustmaximums, welcher bereits bei einer Temperatur von 190 K (blaue nach unten geöffnete Dreiecke) nur noch schwach zu erkennen ist. Bei noch höheren Temperaturen setzt schlagartig ein Leitfähigkeitsbeitrag ein, der die Auflösung eines Prozesses links vom Maximum verhindert. Dieser Leitfähigkeitsbeitrag ist hier aus Übersichtlichkeitsgründen nicht gezeigt. Bis zu einer Temperatur von 220 K (dunkelblaue nach rechts gerichtete Dreiecke) ist der Verschiebefaktor der Spektren konstant, bis er sich oberhalb dieser Temperatur verringert.

Dies kündigt die Umwandlung in die hexagonale Phase an, dessen Spektren in [Abbildung 3.40](#) beim Abkühlen ab einer Temperatur von 270 K (schwarze Quadrate) in 10 K Schritten auf eine minimale Temperatur von 180 K (dunkelcyanfarbene Sterne) gezeigt sind. Während für

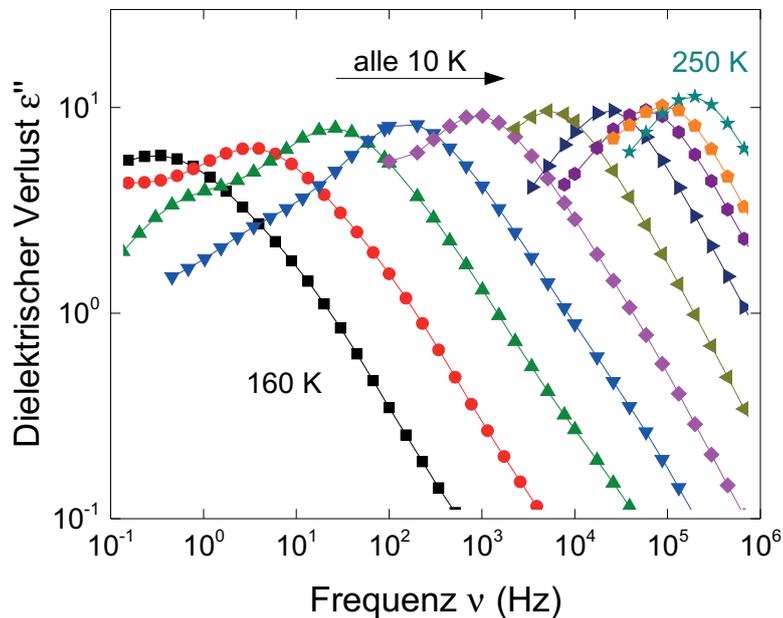


Abbildung 3.39: Dielektrische Verlustspektren der kubischen Phase, welche aus der deuterierten Eis XII Probe VFL091 durch Erwärmen gewonnen wurde. Gezeigt sind Spektren ab einer Temperatur von 160 K (schwarze Quadrate) bis 250 K (cyanfarbene Sterne). Ab 190 K tritt plötzlich ein großer Leitfähigkeitsanteil auf der niederfrequenten Seite des Relaxationsmaximums auf, welcher hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind.

Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunkts von Eis ausschließlich der mit Steigung 1 behaftete Leitfähigkeitsanteil zu beobachten ist, bildet sich ab einer Temperatur von 230 K (pinke Rauten) ein Prozess bei einer Frequenz von ca. $\nu_{\max} = 6$ kHz aus. Mit abnehmender Leitfähigkeit ist dieser Prozess bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 180 K zu beobachten.

In Abbildung 3.41 sind alle Relaxationszeiten zusammengefasst, die in den Abbildungen 3.35 bis 3.40 aus den verschiedenen Eisphasen aus einer Eis XII Phase mit DCI-Dotierung entstanden sind. Die Linien kennzeichnen die Bereiche, die für die Bestimmung der Aktivierungsenergien E_A und inversen Anklopfrequenzen τ_0 verwendet werden. Zunächst sind durch die roten Quadrate die Hochdruckphasen XIV und XII gekennzeichnet. Der Phasenübergang lässt sich an der Steigungsänderung bei einer Temperatur von $T_{c,XIV \rightarrow XII} = (108 \pm 2)$ K und somit einer Änderung der Aktivierungsenergie von $E_{A,XIV} = (36 \pm 3)$ kJ mol⁻¹ mit einer inversen Anklopfrequenz von $\tau_{0,XIV} = 3 \times 10^{-18}$ s zu $E_{A,XII} = (26 \pm 2)$ kJ mol⁻¹ mit $\tau_{0,XII} = 2 \times 10^{-13}$ s bestimmen. Im Gegensatz zum undotiertem, deuteriertem Eis XII ist bei der Dotierung mit DCI eine Beschleunigung der Dynamik um einen Faktor 8827 bei einer Temperatur von 138 K zu beobachten.

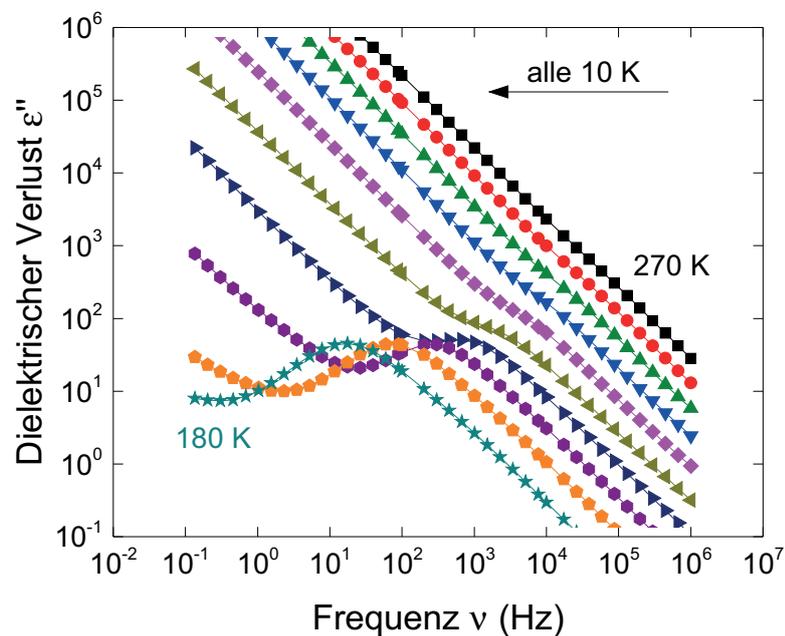


Abbildung 3.40: Spektren der hexagonalen Phase, die aus der Eis XII - DCI Probe VFL091 hervorgegangen ist. Während für die höchste Temperatur von 270 K nur ein Leitfähigkeitsbeitrag, welcher an der Steigung von 1 zu erkennen ist, gemessen wird, so bildet sich ab einer Temperatur von 230 K (magentafarbene Rauten) ein Relaxationsprozess aus, welcher vom Leitfähigkeitsbeitrag getrennt wird. Dieser Prozess bleibt bis zu einer Temperatur von 180 K erhalten.

Im Anschluss an die Hochdruckphase findet ein Übergang in die kubische Phase statt, deren Relaxationszeiten als blaue Quadrate dargestellt sind. Für diese Phase ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_c} = (55 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklappfrequenz von $\tau_{0,I_c} = 2 \times 10^{-18} \text{ s}$. Ab einer Temperatur von 230 K flacht die Arrheniusgerade etwas ab, womit sich die Aktivierungsenergie verringert. Ein anschließendes Abkühlen der nun hexagonalen Eisprobe führt zunächst zu Spektren, in denen bedingt durch die Leitfähigkeit nur eine Steigung von 1 zu sehen ist. Erst ab 230 K ist es möglich Relaxationszeiten aus den Spektren in Abbildung 3.40 zu bestimmen. Hier ergibt sich für die Aktivierungsenergie der hexagonalen Phase $E_{A,I_h} = (42 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,I_h} = 2 \times 10^{-14} \text{ s}$ für die inverse Anklappfrequenz.

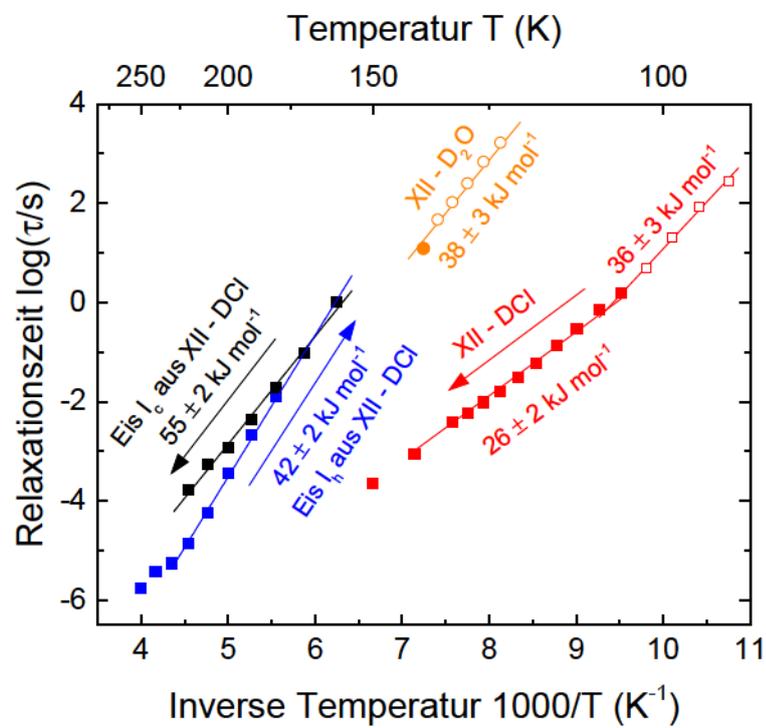


Abbildung 3.41: Arrheniusdiagramm aller Eisphasen, die aus der deuterierten Eis XII-DCI Probe VFL091 entstanden sind. Zusätzlich sind die Relaxationszeiten der undotierten, deuterierten Eis XII Probe gezeigt.

3.1.1.9 Übersicht Eis XII-XIV

Im Abschnitt 3.1.1 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Dotierungen von Eis XII vorgestellt und hinsichtlich ihrer Effizienz gegenüber der undotierten Eis XII Probe verglichen worden. Für ein Gesamtbild soll im vorliegenden Abschnitt ein Vergleich aller hier untersuchten Dotierstoffe vorgestellt werden. In Abbildung 3.42 sind dielektrische Verlustspektren für die Dotierstoffe KOH, HF, HBr und HCl mit dem Spektrum der undotierten Eis XII Probe bei einer ähnlichen Temperatur von 139 K bis 141 K gezeigt. Es ist zu erkennen, dass das Spektrum der undotierten Phase lediglich ein Maximum bei einer Frequenz von 0,1 Hz aufweist. Für das Spektrum der KOH-dotierten Probe ist das Maximum zu höheren Frequenzen hin verschoben, was auf eine höhere Dynamik weist als in der undotierten Probe. Eine größere Beschleunigung ist für die Dotierstoffe HF und HBr zu erkennen. Für HBr scheint die Beschleunigung sogar groß genug zu sein, um eine teilweise Ordnung von 12,6 % der Paulingentropie zu erreichen [FL14]. Es ist anzumerken, dass im Spektrum der HBr-Dotierung ein weiterer Relaxationsprozess auftaucht, der mit dem Prozess der undotierten Phase übereinstimmt. Die größte Beschleunigung findet allerdings durch HCl-Dotierung statt, welche schließlich den Übergang in die wasserstoffgeordnete Phase XIV ermöglicht. In Abbildung 3.43 sind alle Dotierstoffeffizienzen für den gesamten Temperaturbereich als Arrheniusdiagramm zusammengefasst. Während KOH und NaOH im Temperaturbereich von 110 K bis 140 K die Dynamik um ca. eine halbe Dekade beschleunigen, ist das Verhalten von NH_3 komplizierter. Für den Bereich nahe der Umwandlung in das

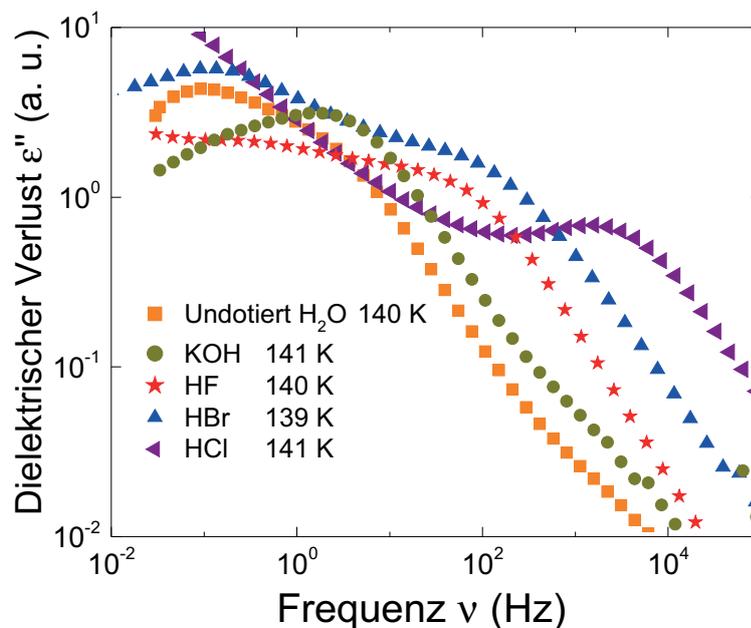


Abbildung 3.42: Vergleich der dielektrischen Spektren von KOH-, HF-, HBr- und HCl-dotiertem Eis mit undotiertem Eis XII bei einer Temperatur von ungefähr 140 K.

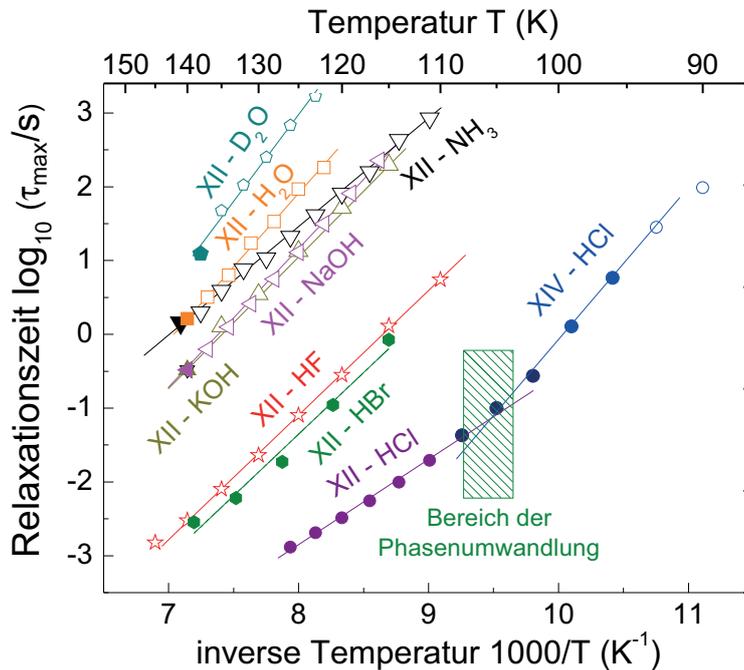


Abbildung 3.43: Zusammenfassung der Relaxationszeiten aller Dotierstoffe für die Eisphase XII.

kubische Eis ist keine Reduzierung der Relaxationszeiten zu beobachten, allerdings weist diese Art der Dotierung eine geringere Aktivierungsenergie auf als alle anderen, wodurch für tiefe Temperaturen eine ähnliche Effizienz wie bei der Dotierung mit NaOH und KOH beobachtbar ist. Mit einer Beschleunigung um ungefähr drei Dekaden sind die Dotierstoffe HF und HBr deutlich effizienter, wodurch zumindest eine teilweise Ordnung der Eisphase erreichbar wird. Als effizientester Dotierstoff erweist sich HCl. Durch seine Reduzierung der Relaxationszeiten um fast fünf Dekaden im Vergleich zum undotierten Eis XII ermöglicht dieser Dotierstoff die Umwandlung in die wasserstoffgeordnete Phase XIV (abhängig von der Hochdruckkühlrate) unterhalb einer Temperatur von 102 K. Ein Isotopeneffekt in der undotierten und der HCl/DCl-dotierten Eisphase XII sorgt dafür, dass die Dynamik in den deuterierten Eisproben um einen Faktor 10-30 geringer ist, als in der protonierten Probe (siehe Abbildung 3.37).

Alle Aktivierungsenergien und inversen Anklöpfungsfrequenzen der wasserstoffgeordneten (sofern beobachtet) und der -ungeordneten Eisphasen sowie deren Phasenübergangstemperaturen sind zusammen mit der Umwandlungstemperatur ins kubische Eis in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Bei der Verwendung von Dotierstoffen ist die Defektkonzentration im Eis weitestgehend unbekannt. Bislang können nur durch indirekte Messungen, wie dem Einfluss verschiedener Konzentrationen in der Wasserlösung aus der die Eise erzeugt werden, auf die Enthalpieänderung beim Phasenübergang, Anhaltspunkte über die Löslichkeit der verschiedenen Dotierstoffe in den Eisphasen gewonnen werden. Salzmann *et al.* untersuchen in [Sal08] die Enthalpieände-

	$E_{A,XIV}$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\tau_{0,XIV}$ (s)	$T_{c,XIV \rightarrow XII}$ (K)	$E_{A,XII}$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\tau_{0,XII}$ (s)	$T_{XII \rightarrow Ic}$ (K)
Undotiert H ₂ O (VFL014)	-	-	-	38 ± 3	9 × 10 ⁻¹⁵	145 ± 3
HCl (30 %) (VFL006)	36 ± 3	5 × 10 ⁻²²	102 ± 4	21 ± 2	3 × 10 ⁻¹²	148 ± 3
HCl (60 %) (VFL098)	56 ± 3	4 × 10 ⁻³⁰	101 ± 3	24 ± 1	8 × 10 ⁻¹⁴	148 ± 3
KOH (VFL005)	-	-	-	33 ± 2	2 × 10 ⁻¹⁴	148 ± 3
NaOH (VFL166)	-	-	-	37 ± 2	5 × 10 ⁻¹⁵	145 ± 3
HBr (VFL096)	-	-	-	34 ± 3	2 × 10 ⁻¹⁵	148 ± 3
HF (VFL020)	-	-	-	32 ± 3	5 × 10 ⁻¹⁵	143 ± 5
Undotiert D ₂ O (VFL053)	-	-	-	45 ± 3	2 × 10 ⁻¹⁶	142 ± 2
DCI (VFL091)	36 ± 3	3 × 10 ⁻¹⁸	(108 ± 2)	26 ± 2	2 × 10 ⁻¹³	155 ± 5

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Aktivierungsenergien E_A , inverse Anklopfrequenzen τ_0 und Phasenübergangstemperaturen T_c der Eisphase XII/XIV mit verschiedenen Dotierstoffen.

rungen am Ordnungs-/Unordnungsübergang von Eis XIII nach Eis V mit verschiedenen HCl Dotierkonzentrationen von 10^{-4} M, 10^{-3} M und 10^{-2} M mithilfe der Kalorimetrie und berichten über abnehmende Enthalpieänderungen und somit eine geringere Ordnung bei abnehmender Dotierstoffkonzentration. Für die hier betrachtete Eisphase XII werden Ergebnisse von Fuentes-Landete herangezogen [FLb]. Für die Phase XII kann kalorimetrisch nur ein Phasenübergang für die Konzentrationen, die aus Wasserlösungen mit einer HCl-Konzentration oberhalb von 5×10^{-4} M hergestellt wurden, beobachtet und eine Enthalpieänderung gemessen werden.

Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Eisphasen herstellen zu können, werden die Ergebnisse als Entropieänderungen am Phasenübergang in Abbildung 3.45 mit den Ergebnissen der Masterarbeit von Plaga [Pla17] verglichen. Dafür werden die Enthalpien dH durch die Phasenübergangstemperatur T_c geteilt

$$dS = \frac{dH}{T_c} \quad (3.1)$$

und anschließend auf die Paulingentropie $S_0 = 3.41 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ normiert. Für Eis XII wird dabei eine Übergangstemperatur von $T_{c,\text{XII}} = 102 \text{ K}$ [Kös15] und für Eis V von $T_{c,\text{XII}} = 112 \text{ K}$ [Sal08] verwendet. Nachteil bei der Bestimmung der Enthalpie unter Einfluss einer variierenden Dotierstoffkonzentration ist, dass dies kalorimetrisch nur am Phasenübergang gemessen werden kann.

Mithilfe der dielektrischen Spektroskopie kann jedoch auch der Einfluss auf die Dynamik einer Eisprobe gemessen werden, unabhängig davon, ob die Menge an Dotierstoff ausreicht, um einen Übergang in die wasserstoffgeordnete Phase zu erreichen. In der Arbeit von Plaga werden zusätzlich zu undotiertem Eis XII Ergebnisse für HCl-Konzentrationen von 10^{-5} M bis 10^{-1} M präsentiert. Die resultierenden Relaxationszeiten für die verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung 3.44 zusammengefasst. Während sich eine Dotierung mit 10^{-5} M HCl (pinke

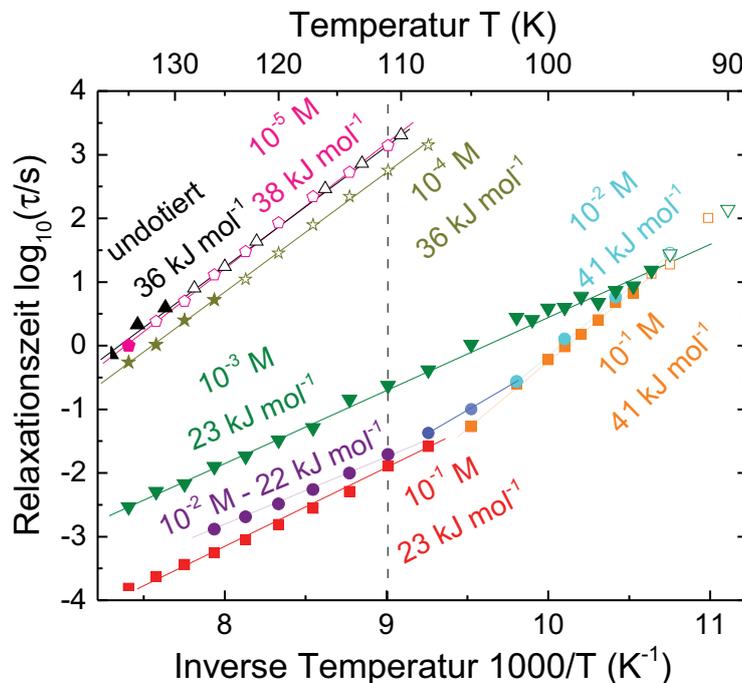


Abbildung 3.44: Ergebnisse von konzentrationsabhängigen Untersuchungen von Lucie Plaga an HCl-dotiertem Eis XII [Pla17]. In (a) sind die Relaxationszeiten und die Aktivierungsenergie der verschiedenen Dotierkonzentrationen in Arrheniusdarstellung aufgetragen. Einen Übergang aus der wasserstoffgeordneten Phase XIV ist in den Konzentrationen 10^{-1} M (orange) und 10^{-2} M (cyan) in der Änderung der Aktivierungsenergie zu erkennen. Bei der geringeren Konzentration von 10^{-3} M lässt sich dieser Übergang erst bei tieferen Temperaturen (ca. 95 K) und nur an Relaxationszeiten, die durch FTS (offene Symbole) gewonnen werden, erkennen. Da die Eisphase XIV nur bei Konzentrationen über 10^{-3} M erreicht wird, werden in Abbildung 3.45 die Relaxationszeiten bei einer Temperatur von 111 K, also in der Eisphase XII, über der zugehörigen Dotierkonzentration aufgetragen.

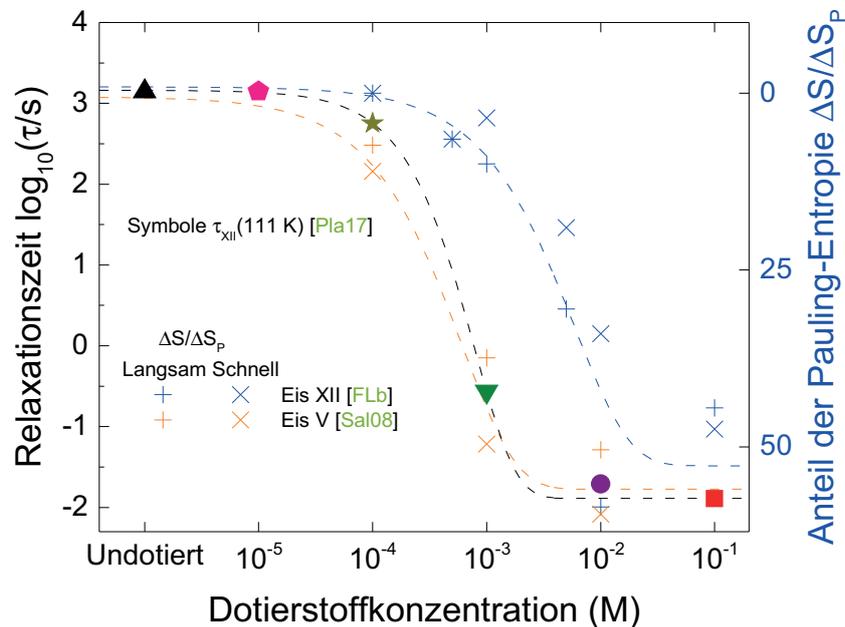


Abbildung 3.45: Konzentrationsabhängige Umwandlungsenthalpien am Ordnungs-Unordnungsübergang von Eis XIII/V (orangene Symbole [Sal08, Abbildung 6]) und XIV/XII (blaue Symbole [FLb]). Die Daten von Eis XII wurden bei einer Kühlrate von 10 K min^{-1} (schnell) und 1 K min^{-1} (langsam) aufgenommen. Für Eis XIII/V betragen die Kühlraten 40 K min^{-1} bzw. $1,5 \text{ K min}^{-1}$. Die rechte Achse ist so skaliert, dass die Werte für die Enthalpien mit den Relaxationszeiten von Eis XII bei einer Temperatur von 111 K aus Abbildung 3.44 von [Pla17] zusammenpassen. Die Linien dienen der optischen Führung.

Fünfecke) nicht wesentlich von einer undotierten Eis XII Probe (schwarze nach oben geöffnete Dreiecke) unterscheidet, so zeigt eine Dotierung mit einer Konzentration von 10^{-4} M (dunkelgelbe Sterne) bereits eine minimale Beschleunigung der Dynamik um einem Faktor 2,4 bei einer ähnlichen Aktivierungsenergie. Der größte Schritt wird nach dieser Konzentration hin zu 10^{-3} M (grüne nach unten geöffnete Dreiecke) erreicht. Eine Erhöhung des Dotierstoffs um das Hundertfache, ausgehend von 10^{-5} M , erreicht eine Beschleunigung der Relaxationszeit um ca. 5000. Eine weitere Dekade kommt hinzu, wenn man die Konzentration um eine weitere Dekade erhöht (lila Kreise). Anschließend sorgt eine noch höhere HCl-Konzentration von 10^{-1} M nur noch für eine geringe Beschleunigung. Da ein Phasenübergang in die wasserstoffgeordnete Phase XIV nur bei den hohen Konzentrationen von 10^{-3} M und 10^{-2} M zu beobachten ist, werden die Relaxationszeiten in Abbildung 3.45 bei einer Temperatur von 111 K miteinander verglichen. In dieser Abbildung ist ersichtlich, wie sich der Dotierstoff mit steigender Konzentration auf die Relaxationszeit auswirkt. Aus diesen Untersuchungen lässt sich zwar immer noch nicht auf die HCl-Konzentrationen schließen, die auch tatsächlich in das Eis eingebaut werden und

dort Defekte erzeugen können, allerdings bietet es Einblicke in die Wirkung der verschiedenen Konzentrationen.

Zum Vergleich mit den Relaxationszeiten der HCl-dotierten Eis XII Probe sind in der Abbildung 3.45 außerdem Entropien am Eis XIII/V (orangene Kreuze und Pluszeichen) und Eis XIV/XII (blaue Kreuze und Pluszeichen) Übergang als Verhältnis zur Pauling-Entropie von $S_0 = 3.41 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ gezeigt. Die rechte y-Achse ist dabei so skaliert, dass die höchsten Relaxationszeiten mit 0% und die maximalen 66% der Paulingentropie mit den schnellsten Relaxationszeiten auf einer Höhe liegen.

Insgesamt zeigt sich, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Entropien am Eis XII/XIV Übergang sehr ähnlich zu den Relaxationszeiten aus der dielektrischen Spektroskope sind, allerdings um eine Dekade zu höheren Konzentrationen verschoben. Daraus kann gefolgert werden, dass die Beschleunigung der Dynamik als Vorläufer des Phasenübergangs benötigt wird. Eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit ist für die Entropien bei der Dotierung von Eis V zu beobachten. Allerdings ist hier eine Ordnung der Eisphase bereits bei Konzentrationen zu erkennen, die um eine Dekade kleiner sind als beim Eis XII.

3.1.2 Eis V-XIII

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Einfluss der verschiedenen Dotierstoffe auf die Dynamik der Eisphase XII untersucht wurde, soll in dem folgenden Abschnitt nun eine ähnliche Untersuchung der unterschiedlichen Dotierstoffe in der Eisphase V bzw. XIII vorgestellt werden. Dafür werden zum Teil Messungen verwendet, die von Agnes Raidt aufgenommen wurden und in dieser Arbeit unter Gesichtspunkten der Dynamikerhöhung neu ausgewertet werden. Die verwendeten Messungen, die zum Teil bereits in [Rai13] beschrieben sind, werden entsprechend gekennzeichnet.

In Abschnitt 3.1.2.1 wird die undotierte Eisphase V vorgestellt, welche als Referenz für die dotierten Phasen dient. Anschließend werden in den folgenden Abschnitten unterschiedliche Dotierstoffe und deren Einfluss auf die Dynamik der Eisproben untersucht. Eine Übersicht über die Proben, sowie deren Abschnittsnummern bzw. Seitenzahl wird in der nachfolgenden Tabelle gegeben. Abschließend werden alle Dotierstoffe in Abschnitt 3.1.2.7 miteinander verglichen.

Dotierung	Probe	Abschnitt	Seite
Undotiert (H ₂ O)	KW287	3.1.2.1	92
HCl	KW288	3.1.2.2	95
KOH	VFL002	3.1.2.3	99
NaOH	VFL167	3.1.2.4	103
Undotiert (D ₂ O)	VFL021	3.1.2.5	107
DCl	VFL023	3.1.2.6	110

3.1.2.1 Eis V - H₂O

In Abbildung 3.46 sind Spektren der undotierten Phase V (KW287) in einem Temperaturbereich von 109 K bis 139 K gezeigt. Die Symbole repräsentieren dabei die Spektren der Hochdruckeisphase V, wohingegen die Linien die beginnende Umwandlung in die kubische Phase (142 K, orangene Linie) bzw. Spektren der kubischen Phase (145 K, magentafarbene Linie). Für Temperaturen unterhalb von 109 K ist selbst bei tiefen Frequenzen von bis zu $1,7 \times 10^{-3}$ Hz nur ein sehr schwaches Signal zu sehen. Bei Erwärmung der Probe verschiebt sich das Messsignal zu höheren Frequenzen, bis ein Relaxationsmaximum oberhalb von 133 K (lila Rauten) zu sehen ist. Bei der beginnenden Umwandlung in die kubische Phase nimmt zunächst die Relaxationsstärke des Prozesses bei einer Frequenz von ca. 0,01 Hz ab, bis der Prozess bei einer Temperatur von 145 K gänzlich verschwindet. Somit lässt sich die Übergangstemperatur mit $T_{c,V \rightarrow XIII} = (143 \pm 3)$ K angeben. Die konstante Verschiebung der Spektren zueinander lässt darauf schließen, dass in dieser undotierten Probe kein Ordnungs-/Unordnungsübergang stattfindet. In Abbildung 3.47 sind die Spektren, die sich an die Spektren der Hochdruckphase anschließen, zu sehen. Ab einer Temperatur von 145 K (schwarze Quadrate) wird die Probe in 10 K Schritten erhitzt bis zu einer Temperatur von 265 K (violette Kreise). Ein Relaxationsmaximum ist dabei ab einer Temperatur von 175 K (grüne nach unten gerichtete Dreiecke) zu beobachten, dass sich anschließend bis zu einer Temperatur von 265 K durch das Messfenster schiebt. Nachdem die Probe auf eine Temperatur von 270 K erhitzt wurde, lässt sich anschließend nur noch ein Leitfähigkeitsbeitrag messen,

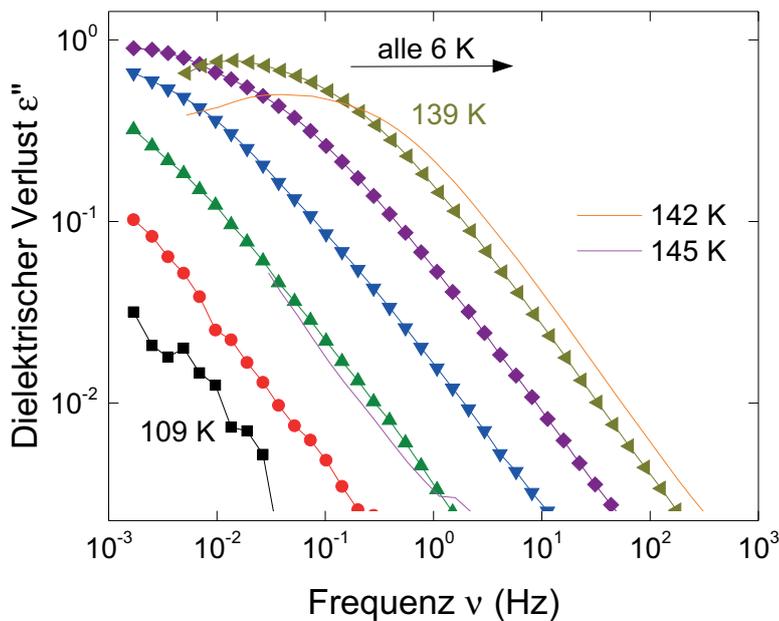


Abbildung 3.46: Spektren der reinen Eis V Probe KW287 mit ihrem Übergang in die kubische Phase bei $T_{c,V \rightarrow XIII} = (143 \pm 3)$ K.

welcher eine Auswertung der Relaxationsprozesse verhindert. Daher sind in Abbildung 3.48 die Relaxationszeiten der Hochdruckphase und der kubischen Phase aus Abbildung 3.46 bzw. 3.47 aufgetragen. Die offenen Symbole repräsentieren Relaxationszeiten, die durch FTS abgeschätzt werden, da bei diesen Temperaturen keine Maxima im dielektrischen Verlust im Messfenster zu beobachten sind. Für die undotierte Eis V Phase ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,V} = (34 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einer inversen Anklopfrequenz $\tau_{0,V} = 7 \times 10^{-13} \text{ s}$. Daran schließt sich die kubische Phase an, dessen Aktivierungsenergie zu $E_{A,Ic} = (47 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und der inversen Anklopfrequenz zu $\tau_{0,V} = 2 \times 10^{-14} \text{ s}$ bestimmt werden kann. Dadurch, dass in der hexagonalen Phase ausschließlich Leitfähigkeit zu beobachten ist, können für die hexagonale Phase aus undotiertem Eis V keine Relaxationszeiten gewonnen werden.

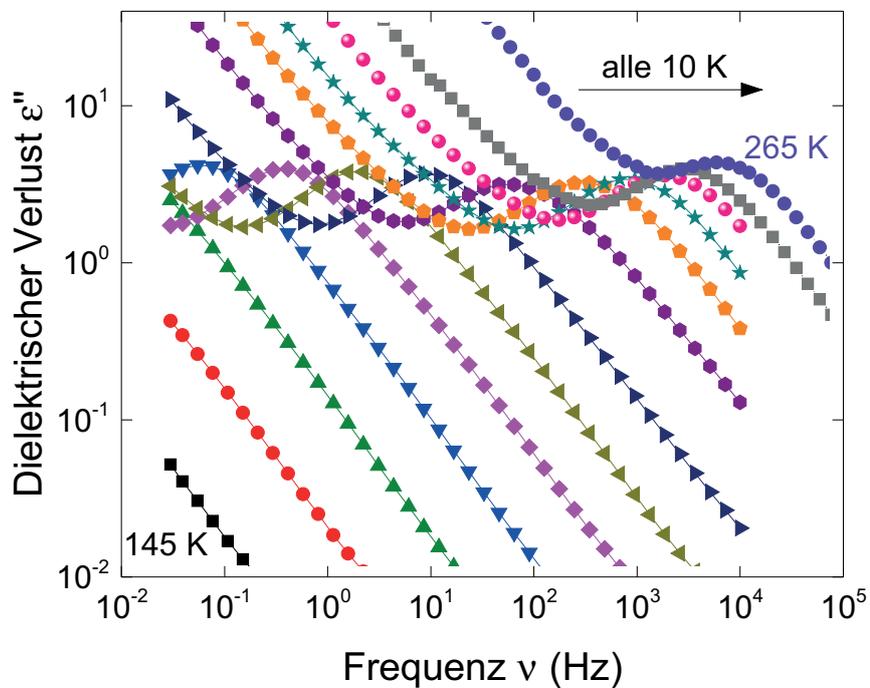


Abbildung 3.47: Spektren der kubischen Eisphase, die aus purem Eis XII (KW287) entstanden ist.

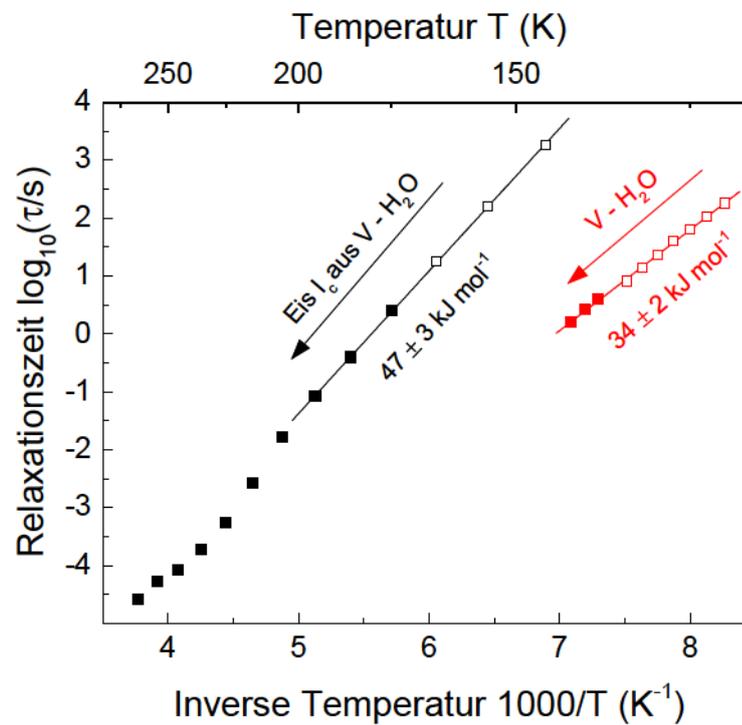


Abbildung 3.48: Arrheniusdarstellung der undotierten Eisphase V und der daraus resultierenden kubischen Phase der Probe KW287. Die Spektren der anschließenden hexagonalen Phase weisen ausschließlich einen Leitfähigkeitsbeitrag auf, wodurch eine Bestimmung der Relaxationszeiten für diese Phase verhindert wird.

3.1.2.2 Eis V-XIII - HCl

Ähnlich zu den Beobachtungen in Abschnitt 3.1.1.2 für Eis XII zeigt sich auch in der Eisphase V die größte Beschleunigung der Dynamik durch Zugabe von HCl, sodass eine Wasserstoffordnung und somit ein Phasenübergang in die Phase XIII erreicht werden kann. In Abbildung 3.49 sind Spektren, die durch Agnes Raidt [Rai13] aufgenommen wurden, nach dem kalten Einbau der Eisprobe KW288 beim anschließenden (a) Erwärmen der Probe von 108 K bis 128 K in Schritten von 2 K gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass sich der Abstand zwischen den Spektren verändert und die Amplitude beim Erwärmen zunimmt. Beides deutet auf einen Phasenübergang von einer wasserstoffgeordneten zu einer wasserstoffungeordneten Eisphase hin. Beim anschließenden Abkühlen der Probe (b) zeigt sich, dass der Phasenübergang von V zu XIII selbst bei Umgebungsdruck reversibel ist, wie es bereits in der Literatur beschrieben wurde [Sal08], obwohl bei der erstmaligen Herstellung der Eisphase ein Druck von 0,5 GPa benötigt wird. Auch hier ist eine Änderung in der Verschiebung der Spektren bei konstantem Temperaturabstand und ein abnehmendes Maximum des dielektrischen Verlusts zu beobachten. Die Übergangstemperatur des V \leftrightarrow XIII Übergangs kann mit $T_{c,V \leftrightarrow XIII} = (113 \pm 4)$ K angegeben werden.

Anders als bei den Spektren der HCl-dotierten Eis XII Phase (siehe Abbildung 3.5 und 3.11) scheint sich die Aktivierungsenergie beim Phasenübergang von V zu XIII nicht sprunghaft bei der Übergangstemperatur zu ändern. Stattdessen lässt sich im Arrheniusdiagramm für die Hochdruckphase in Abbildung 3.50 ein linearer Bereich für die wasserstoffgeordnete Phase XIII erkennen, für den eine Aktivierungsenergie von $E_{A,XIII} = (52 \pm 4)$ kJ mol⁻¹ und eine inverse Anklopfrequenz von $\tau_{0,XIII} = 2 \times 10^{-25}$ s bestimmt werden kann. Daran schließt ein Übergangsbereich zwischen der wasserstoffgeordneten und der -ungeordneten Phase an, welcher eine hohe Aktivierungsenergie $E_{A,XIII/V} = (85 \pm 10)$ kJ mol⁻¹ und dementsprechend sehr niedrige inverse Anklopfrequenz $\tau_{0,V} = 1 \times 10^{-42}$ s aufweist. Diese Frequenzen sind eindeutig zu hoch, da als obere Grenze für Schwingungen in einem Festkörper eine Phononenfrequenz von ca. 10¹⁴ Hz nicht überschritten werden kann, und die hier ermittelten Werte um viele Größenordnungen höher liegen. Anschließend folgt für die wasserstoffungeordnete Phase V ein weiterer linearer Bereich, durch den sich die Aktivierungsenergie und inverse Anklopfrequenz als $E_{A,V} = (23 \pm 2)$ kJ mol⁻¹ bzw. $\tau_{0,V} = 2 \times 10^{-13}$ s angeben. Im Vergleich zu der undotierten Eisprobe (orangene Kreise) ist eine Beschleunigung der Dynamik um einen Faktor von ca. 26.000 (bei 135 K), also um mehr als 4 Dekaden, bei der Dotierung von Eis V mit HCl zu beobachten.

Beim weiteren Erwärmen wandelt Eis V schließlich (wie alle anderen Phasen auch) in die kubische Phase I_c um. Die Spektren im Bereich dieses Übergangs sind in Abbildung 3.51 im Temperaturbereich von 129 K (schwarze Quadrate) bis 149 K (magentafarbene Linie) im Abstand von 5 K gezeigt. Hier ist das Maximum des dielektrischen Verlusts der Hochdruckphase, siehe Abbildung 3.49, zu erkennen, welches zunächst bei einer Temperatur von 144 K in seiner Amplitude abnimmt, bis bei 149 K schließlich der Prozess nur noch sehr schwach zu erkennen ist. Somit ist die Phasenübergangstemperatur bei $T_{c,XII \rightarrow Ic} = (147 \pm 4)$ K. Die Spektren beim weiteren Erwärmen der Probe sind in Abbildung 3.52 für einen Temperaturbereich oberhalb von

159 K dargestellt. Nach einer Temperatur von 179 K (grüne nach oben gerichtete Dreiecke) sind Maxima nur noch zu erahnen, da diese von einer hohen Leitfähigkeit überlagert werden. Beim Abkühlen der auf 260 K erwärmten Probe ist ausschließlich Leitfähigkeit messbar, weswegen

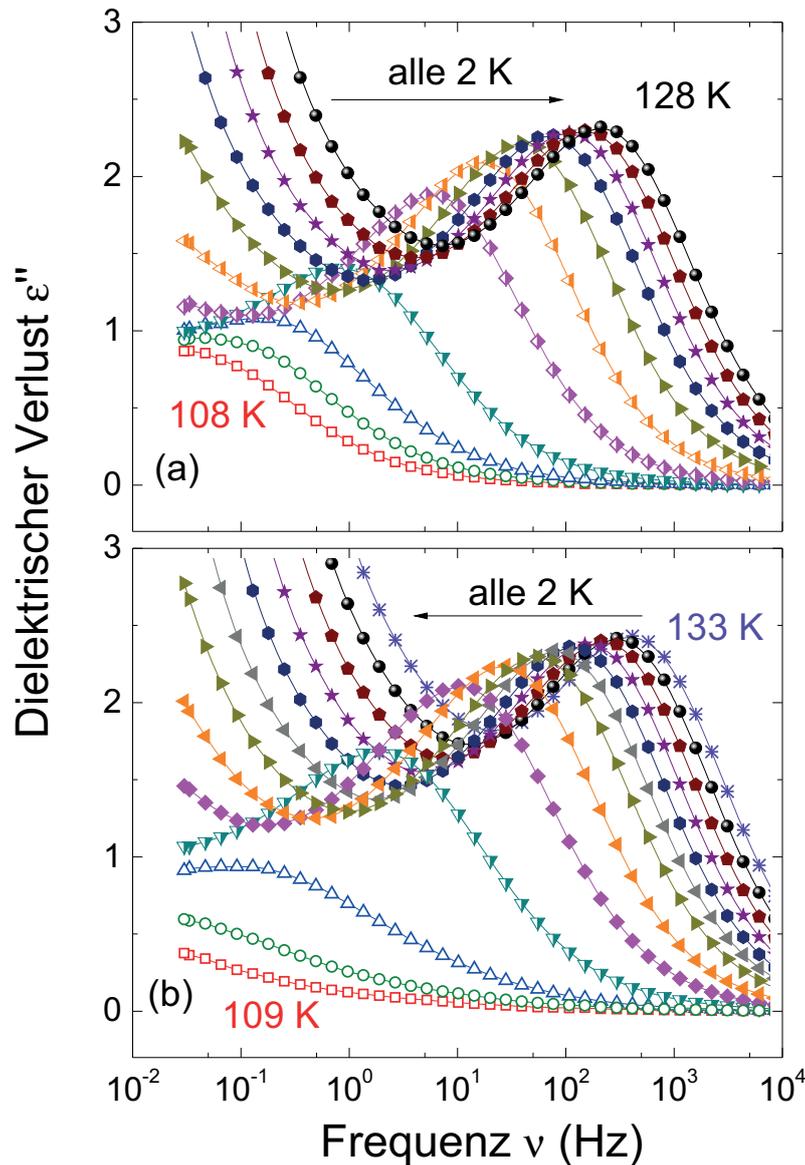


Abbildung 3.49: Dielektrische Spektren von Eis V-XIII dotiert mit HCl gemessen von A. Raidt [Rai13] an der Probe KW288. (a) Erwärmen der Probe, mit sichtbaren Übergang der Phase XIII in die Phase V. Sowohl die Höhe des dielektrischen Verlustes nimmt mit steigender Temperatur zu, als auch der Abstand der Spektren im Temperaturbereich von 114 K bis 118 K (halb gefüllte Symbole). Ein ähnliches Verhalten beim Abkühlen (b) deutet einen bei Umgebungsdruck reversiblen Phasenübergang an.

keine Aussage über die Relaxationszeiten in der hexagonalen Phase für diese Probe getroffen werden kann.

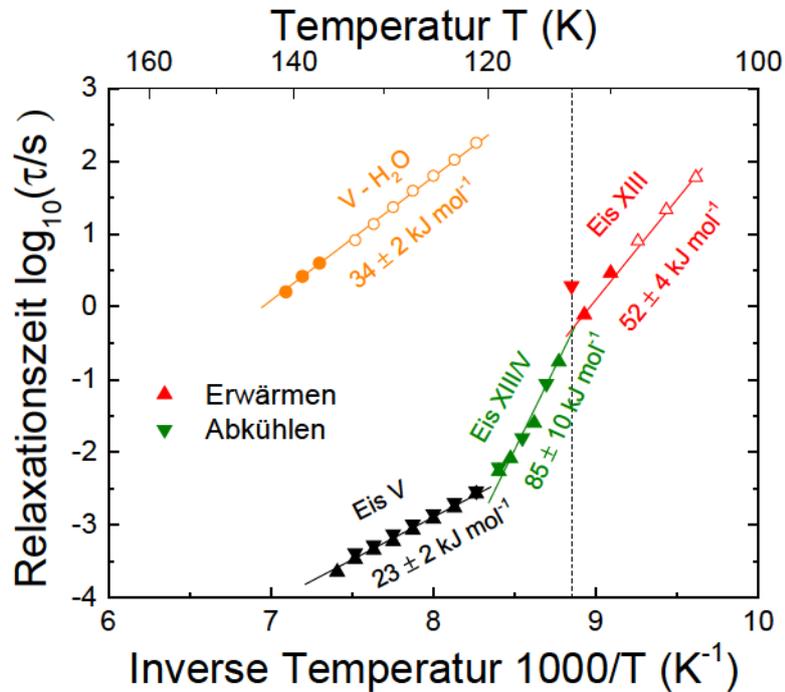


Abbildung 3.50: Arrheniusdiagramm der Hochdruckphasen V und XIII für das erstmalige Erwärmen (nach oben gerichtete Dreiecke) und das anschließende Abkühlen (nach unten gerichtete Dreiecke) der von Agnes Raidt [Rai13] gemessenen Probe KW288. Die gestrichelte Linie deutet die Phasenübergangstemperatur von $T_{c,V \leftrightarrow XIII} = (113 \pm 4)$ K an.

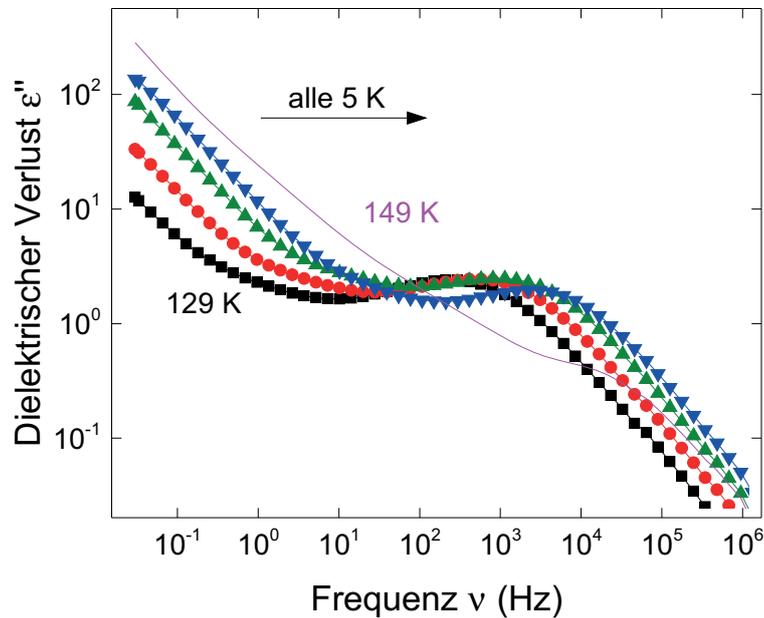


Abbildung 3.51: Dielektrische Verlustspektren beim Übergang von HCl-dotiertem Eis XII (KW288) in die kubische Phase. Die Daten wurden von Agnes Raidt [Rai13] aufgenommen.

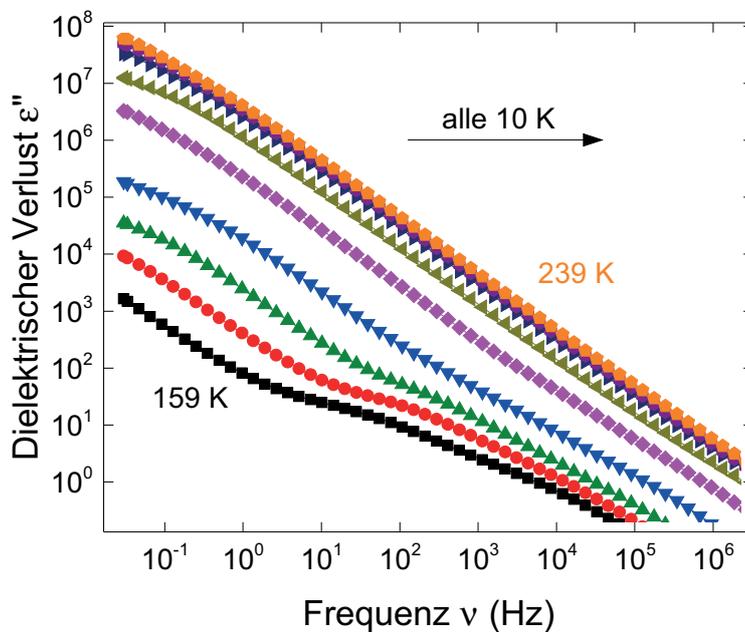


Abbildung 3.52: Dielektrische Verlustspektren der kubischen Phase, die aus der HCl-dotierten Eis V Probe KW288 gewonnen wurde. Die Messungen wurden von Agnes Raidt durchgeführt [Rai13].

3.1.2.3 Eis V - KOH

Messungen an der Probe VFL002 wurden von A. Raidt im Rahmen ihrer Diplomarbeit [Rai13] aufgenommen und sollen zum Zwecke der Vergleichbarkeit mit anderen in dieser Arbeit gemessenen Dotierstoffe kurz vorgestellt werden. In Abbildung 3.53 sind Spektren der KOH-dotierten Hochdruckphase V ab einer Temperatur von 115 K zu sehen. Ab dieser Temperatur sind Maxima in den dielektrischen Verlustspektren zu beobachten, die sich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben. Bei einer Temperatur von 145 K ist nur noch eine Schulter zu erkennen, womit der beginnende Übergang in die kubische Phase beobachtet wird. Bei höheren Temperaturen verschwindet der Prozess vollständig und ein neuer Prozess ist bei niedrigeren Frequenzen zu sehen. Die Phasenübergangstemperatur von der KOH-dotierte Eis V Probe in das kubische Eis ist somit $T_{c,V \rightarrow I_c} = (148 \pm 5)$ K. In Abbildung 3.54 sind Spektren für höhere Temperaturen, also in der kubischen Phase, abgebildet. Dabei bildet sich der schwach erkennbare Prozess bei 155 K (rote Kreise) für höhere Temperaturen immer weiter heraus, bis er bei einer Temperatur von 235 K (cyanfarbene Sterne) fast vollständig von der Leitfähigkeit überdeckt wird. Auffällig ist hier der große Sprung zwischen den Spektren bei 195 K (dunkelgelbe nach links gerichtete Dreiecke) und 205 K (dunkelblaue nach rechts gerichtete Dreiecke), welche den Übergang in die hexagonale Phase andeuten.

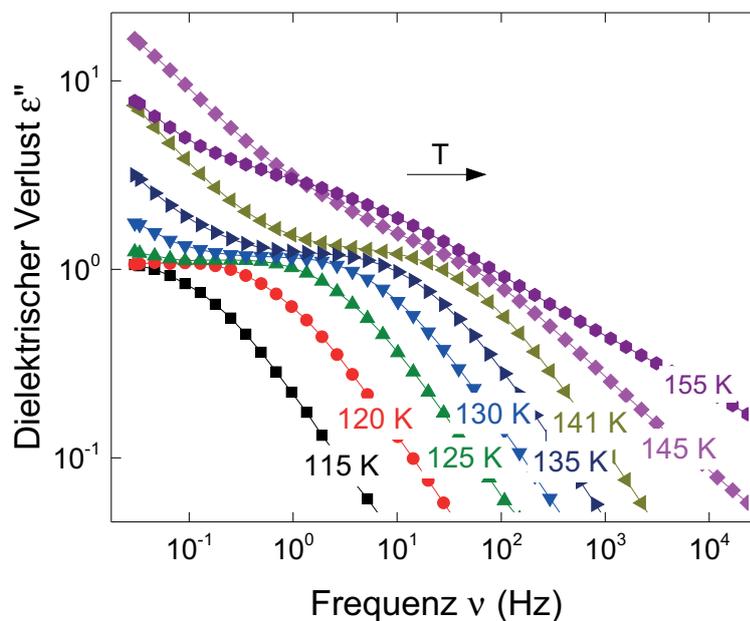


Abbildung 3.53: Dielektrische Verlustspektren der Eis V - KOH Probe VFL002 nach erstmaligen Erwärmen bis zur Übergangstemperatur in das kubische Eis von $T_{c,V \rightarrow I_c} = (148 \pm 5)$ K. Die Daten wurden von Agnes Raidt [Rai13] aufgenommen.

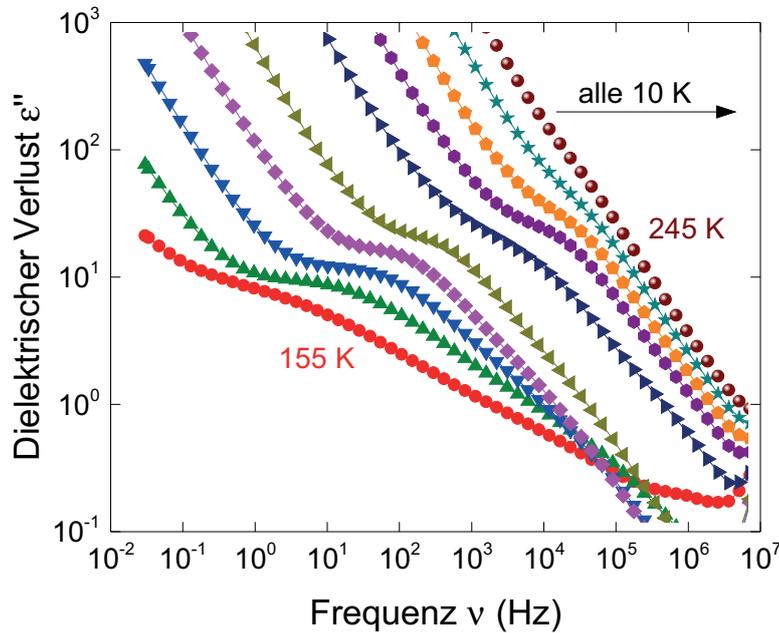


Abbildung 3.54: Dielektrische Verlustspektren der kubischen Phase (VFL002), die sich den Spektren aus Abbildung 3.53 anschließen. Die Messungen wurden von Agnes Raidt durchgeführt [Rai13].

Nachdem die Probe auf 265 K erwärmt wurde, wird sie anschließend wieder abgekühlt. Abbildung 3.55 zeigt die Spektren des Abkühlprozesses. Für Temperaturen oberhalb von 165 K ist nur Leitfähigkeit zu sehen, weswegen diese aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in der Abbildung gezeigt sind. Ab 165 K (schwarze Sterne) sind schließlich Relaxationsprozesse zu beobachten. Ähnlich zu den Messungen am KOH-dotierten Eis XII in Abbildung 3.16 sind auch in der Eisphase V zwei Prozesse in den hexagonalen Spektren der KOH-dotierten Probe mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien zu sehen.

Im Arrheniusdiagramm in Abbildung 3.56 werden alle Relaxationszeiten für die Spektren in diesem Abschnitt zusammengetragen. Für die KOH-dotierte Hochdruckphase V (rote Quadrate) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,V} = (29 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklöpfungsfrequenz von $\tau_{0,XIV} = 9 \times 10^{-13} \text{ s}$. Im Vergleich zu den Relaxationszeiten der undotierten Phase wird die Dynamik durch KOH-dotierung um einen Faktor 43 (bei 140 K) beschleunigt. Für die kubische Phase ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_c} = (32 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklöpfungsfrequenz von $\tau_{0,XIV} = 2 \times 10^{-12} \text{ s}$, bevor sich die Aktivierungsenergie durch die beginnende Umwandlung in die hexagonale Phase ändert. Für die hexagonalen Spektren sind zwei Prozesse erkennbar, die unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen. Für den schnellen Prozess ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_h,\text{schnell}} = (10 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklöpfungsfrequenz von $\tau_{0,I_h,\text{langsam}} = 8 \times 10^{-10} \text{ s}$, während für den langsameren der

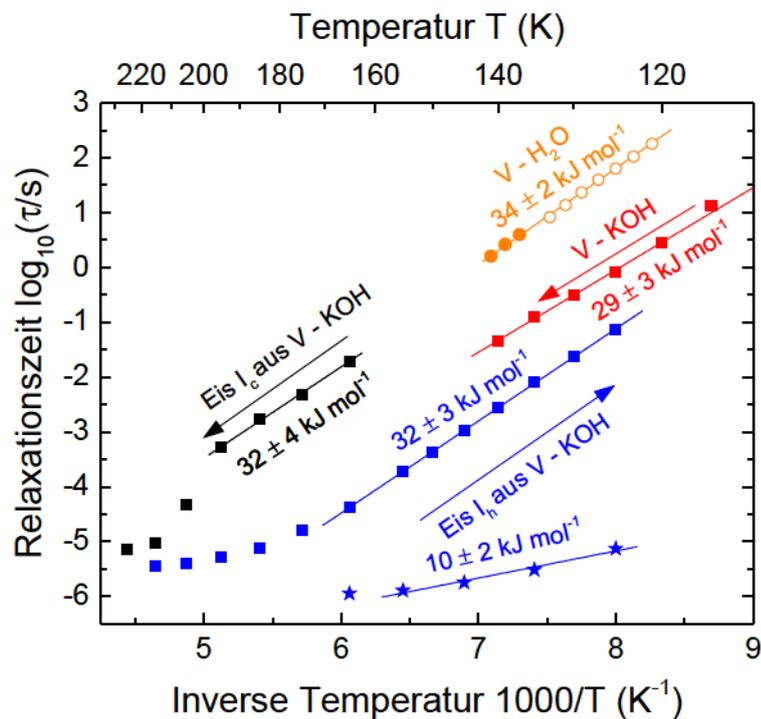


Abbildung 3.56: Arrheniusdarstellung der Relaxationszeiten der KOH-dotierten Eisphase V (VFL002) und den daraus folgenden kubischen und hexagonalen Phasen. Für die hexagonale Phase werden die beiden Relaxationsprozesse aus Abbildung 3.59 mit Sternen für den schnelleren und mit Quadraten für den langsameren Prozess gekennzeichnet. Die Relaxationszeiten der undotierten Phase (orangene Kreise) sind als Referenz gezeigt.

3.1.2.4 Eis V - NaOH

Der Einfluss von Natriumhydroxid (NaOH) auf die Hochdruckphase V (VFL167) ist an den Spektren in Abbildung 3.57 zu erkennen. Hier sind dielektrische Verluste beim Aufheizen ab einer Temperatur von 114 K (schwarze Quadrate) bis 146 K (magentafarbene Linie) gezeigt. Es ist anzumerken, dass bei der Messung dieser Probe Probleme mit dem elektrischen Kontakt der Probenzelle aufgetreten sind, weswegen die Probe nach der Messung bei 126 K (blaue nach oben gerichtete Dreiecke) aus dem Kryostaten genommen und neu angeschlossen wurde. Selbstverständlich wurde dabei die Probe im flüssigen Stickstoff aufbewahrt und anschließend erneut kalt in den Kryostaten eingebaut. Die nachfolgenden Spektren sind dabei um 1 K versetzt aufgenommen, weswegen die Spektren in dieser Abbildung einzeln beschriftet sind.

Ab einer Temperatur von 131 K (grüne nach unten gerichtete Dreiecke) erscheint eine Schulter bei einer Frequenz von ca. 0,1 Hz, welche sich mit höherer Temperatur zu höheren Frequenzen verschiebt. Ab einer Temperatur von 143 K (orangene Symbole) erscheint ein zweites Maximum bei tieferen Frequenzen, was ein erstes Anzeichen der kubischen Phase ist. Bei einer Temperatur von 146 K (lila Linie) verschmelzen die beiden Prozesse zu einem breiten Peak, bis bei einer Temperatur von 149 K nur noch ein Maximum zu erkennen ist. Dadurch lässt sich die Umwandlungstemperatur in die kubische Phase mit $T_{c,V \rightarrow Ic} = (147 \pm 3)$ K angeben.

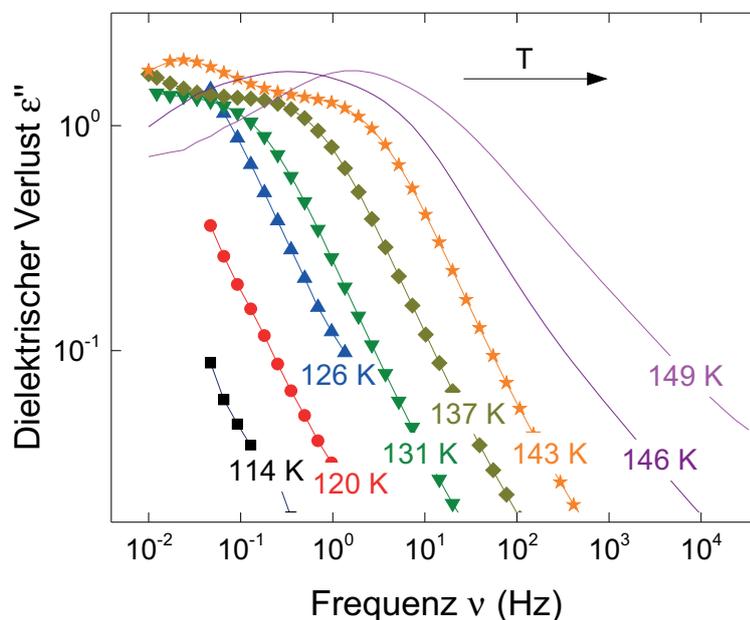


Abbildung 3.57: Spektren von Eis V mit NaOH-Dotierung (VFL167) im Temperaturbereich von 114 K (schwarze Quadrate) bis 149 K (magentafarbene Linie). Die Symbole repräsentieren dabei die Spektren der Hochdruckphase V und die Linien der daraus resultierenden kubischen Phase.

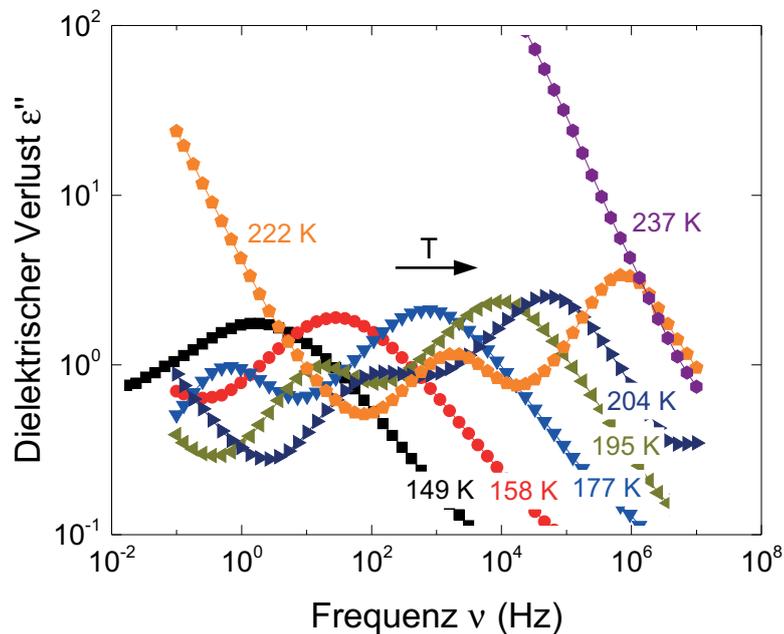


Abbildung 3.58: Dielektrische Spektren der kubischen Phase, die aus der Eis V - NaOH Probe VFL167 entstanden ist.

In [Abbildung 3.58](#) schließen sich die Spektren der kubischen Phase an. Hier ist zunächst für Temperaturen unterhalb von 158 K (rote Kreise) ein Relaxationsmaximum zu sehen. Oberhalb von 177 K (blaue nach unten geöffnete Dreiecke) ist ein weiterer Relaxationsprozess bei höheren Frequenzen zu beobachten, der bis zu einer Temperatur von 222 K erhalten bleibt. Oberhalb von dieser Temperatur ist den Spektren keine Relaxationszeit mehr zu entnehmen, da sie ausschließlich einen Leitfähigkeitsbeitrag zeigen. Spektren beim anschließenden Abkühlen der Probe, nachdem sie auf eine Temperatur von 260 K erwärmt wurde, sind in [Abbildung 3.59](#) gezeigt. Hier ist zu sehen, wie die Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur abnimmt und so ein Maximum im dielektrischen Verlust erkennbar wird. Ähnlich zu den Spektren der kubischen Phase sind bei Temperaturen unterhalb von 147 K (schwarze Linie) zwei Maxima zu sehen, während für die höheren Temperaturen das Maximum an einer konstanten von ca. 40 MHz verbleibt. Wie bereits in Eis XII - KOH ([Abbildung 3.16](#)), Eis XII - NaOH ([Abbildung 3.20](#)) und Eis V - KOH (siehe [Abbildung 3.55](#)) sind in allen in dieser Arbeit untersuchten Eisphasen zwei Relaxationsprozesse in der hexagonalen Phase zu beobachten. Dies ist konsistent zu Messungen an wässrigen KOH-Lösungen von Kawada, in denen auch zwei Prozesse beobachtet werden konnten [[Kaw95](#), [Abbildung 1](#)]. Ebenfalls wurden in KOH-dotierten Tetrahydrofuran-Clathraten dielektrische Spektren mit zwei Maxima gemessen [[Nel10b](#), [Abbildung 2](#)]. Diese unterschiedlichen Prozesse werden in [Abschnitt 5.4.3.4](#) in [[Pet99](#), [Seite 108ff.](#)] auf die verschiedenen Defektarten zurückgeführt. So werden die schnelleren Prozesse mit kleiner Aktivierungsenergie der OH^- -

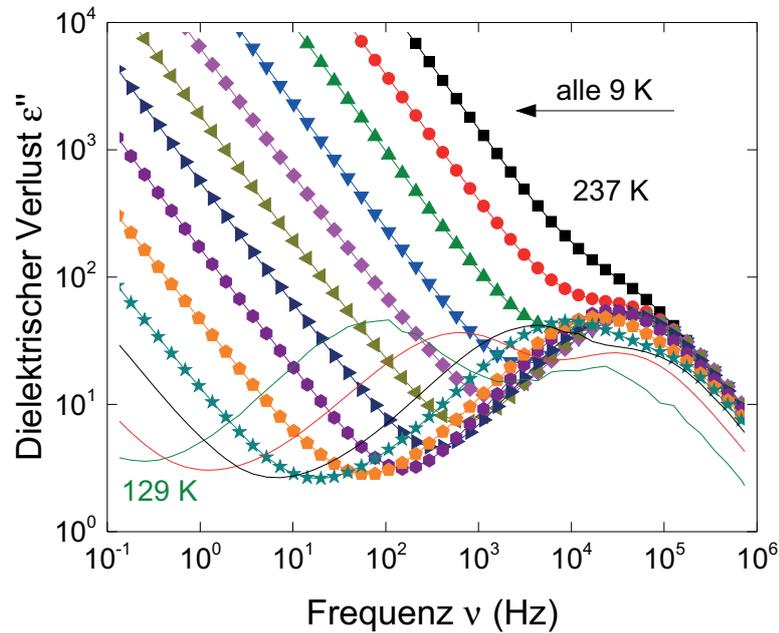


Abbildung 3.59: Hexagonale Spektren die aus der Eis V - NaOH Probe VFL167 gewonnen wurde, die auf eine Temperatur von 260 K erwärmt wurde.

Defektbewegung zugesprochen, da Bjerrumdefekte bei tieferen Temperaturen unbeweglicher sind [Kaw97].

Alle Relaxationszeiten dieser Probe sind in Abbildung 3.60 zusammengefasst. Für die Hochdruckphase V ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_{A,V} = (33 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklappfrequenz von $\tau_{0,V} = 2 \times 10^{-13} \text{ s}$. Die offenen Symbole wurden dabei durch FTS ermittelt. Im Vergleich zum undotierten Eis V ergibt sich eine geringe Beschleunigung der Dynamik um einen Faktor 5 (bei 140 K). Für das Spektrum bei 146 K aus Abbildung 3.57 sind zwei Prozesse zu beobachten. Dabei wird die Schulter der Hochdruckphase V zugeordnet und das neu aufgetretene Maximum der kubischen Phase und ist somit als schwarzer Stern gekennzeichnet. Darauf folgen weitere Relaxationszeiten der kubischen Phase, deren linearer Bereich zwischen 171 K und 192 K eine Aktivierungsenergie von $E_{A,Ic,schnell} = (39 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklappfrequenz von $\tau_{0,Ic,schnell} = 7 \times 10^{-16} \text{ s}$ aufweist. Für den auftretenden Zweitprozess (schwarze Quadrate) bei niedrigeren Frequenzen (und somit längeren Relaxationszeiten) ergibt sich $E_{A,Ic,langsam} = (51 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,Ic,langsam} = 3 \times 10^{-16} \text{ s}$. Die Relaxationszeiten des langsameren Prozesses sind dabei vergleichbar mit den Zeiten der kubischen Messungen, die aus undotiertem Eis V entstehen (siehe Abbildung 3.48). Somit lässt sich der schnellere Prozess als zusätzliche Dynamikbeschleunigung durch die NaOH-Dotierung interpretieren. Eine zusätzliche Beschleunigung ist ebenfalls in der hexagonalen Phase zu beobachten. Während der eine Prozess (blaue Quadrate) zunächst für Temperaturen oberhalb von 180 K konstant ist und anschließend

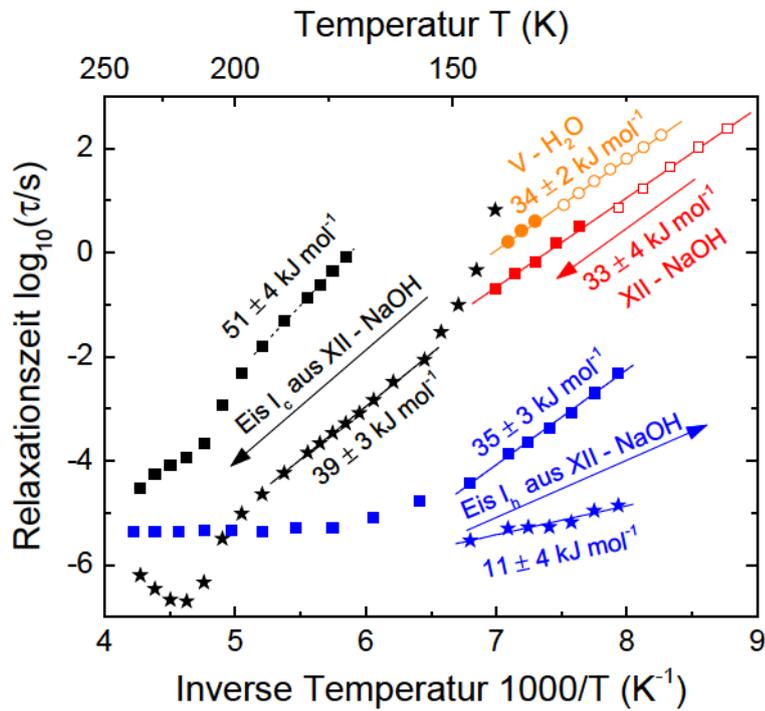


Abbildung 3.60: Arrheniusdarstellung der Relaxationszeiten aller Eisphasen, die aus der V-NaOH Probe VFL167 entstanden sind. Für die kubische und hexagonale Phase sind jeweils die beiden auftretenden Prozesse gezeigt, bei dem der jeweils schnellere Prozess durch Sterne und der langsamere durch Quadrate gekennzeichnet ist. Zum Vergleich werden die Daten von undotiertem Eis V gezeigt.

ein Arrheniusverhalten zeigt, dessen Aktivierungsenergie zu $E_{A,I_h,langsam} = (35 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und dessen inverse Anklopfrequenz zu $\tau_{0,I_h,langsam} = 1 \times 10^{-17} \text{ s}$ bestimmt werden kann, so zeigt sich der schnellere Prozesse (blaue Sterne) wegen der Überdeckung durch die Leitfähigkeit erst ab einer Temperatur von 147 K. Dieser Prozess weist eine geringere Aktivierungsenergie von $E_{A,I_h,schnell} = (11 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine höhere Versuchsfrequenz von $\tau_{0,I_h,schnell} = 5 \times 10^{-10} \text{ s}$ auf. Somit zeigt die NaOH Dotierung zumindest in der hexagonalen Phase ein ähnliches Verhalten, wie die KOH-dotierte Probe aus dem vorangegangenen Abschnitt.

3.1.2.5 Eis V - D₂O

Ähnlich zu den Messungen an Eis XII aus Abschnitt 3.1.1 wird auch für die Eisphase V der Einfluss der Deuterierung auf die Eisproben untersucht. Beginnend mit der undotierten, deuterierten Eis V Probe VFL021 sind in Abbildung 3.61 Spektren der Hochdruckphase für Temperaturen bis zu 137 K (lila Fünfecke) nach dem kalten Einbau gezeigt. Da ein Maximum

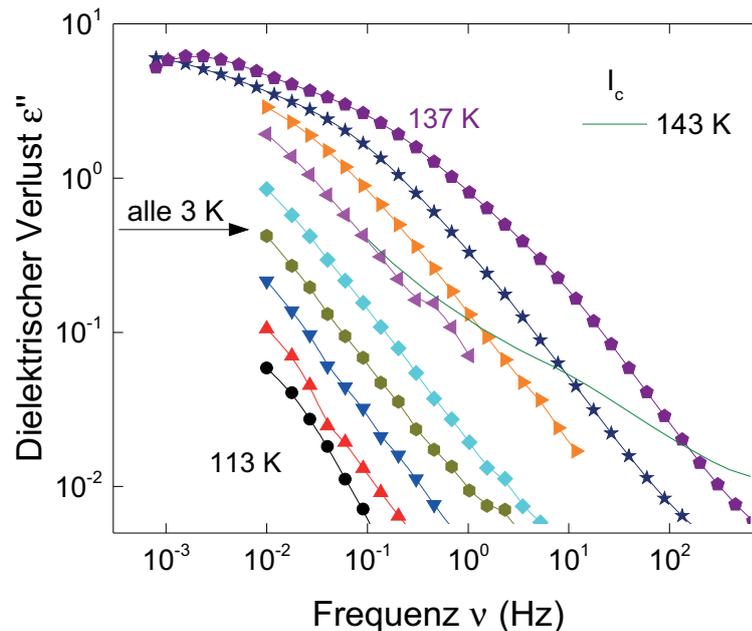


Abbildung 3.61: Dielektrische Verlustspektren der undotierten, deuterierten Eis V - Probe VFL021 beim erstmaligen Erwärmen.

im dielektrischen Verlust bis zu einer Temperatur von 131 K (orangene nach oben geöffnete Dreiecke) nicht zu sehen sind, wurde der Frequenzbereich für die beiden höheren Temperaturen bis knapp unter 10^{-4} Hz erweitert, sodass bei 137 K ein Maximum aufgenommen werden kann, auf das Spektren bei niedrigeren Temperaturen später durch FTS verschoben werden können. Ab einer Temperatur von 143 K nimmt der dielektrische Verlust deutlich ab, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Probe bei $T_{c,V \rightarrow Ic} = (140 \pm 3)$ K in das kubische Eis umgewandelt ist.

Die Spektren der kubischen Phase sind in Abbildung 3.62 für einen Temperaturbereich von 155 K (rote Kreise) bis 275 K (braune Kreise) dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 236 K (orangene Fünfecke) ist ein Maximum im dielektrischen Verlust zu beobachten, das mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschiebt. Anschließend scheinen die Maxima zunehmend durch die Leitfähigkeit beeinflusst und es ist ein Versatz in den Relaxationszeiten zu beobachten. Auch beim anschließenden Abkühlen dieser Probe, siehe Abbildung 3.63, ist dieser Versatz unterhalb von 240 K (magentafarbene Rauten) in den Spektren der hexagonalen Phase zu sehen.

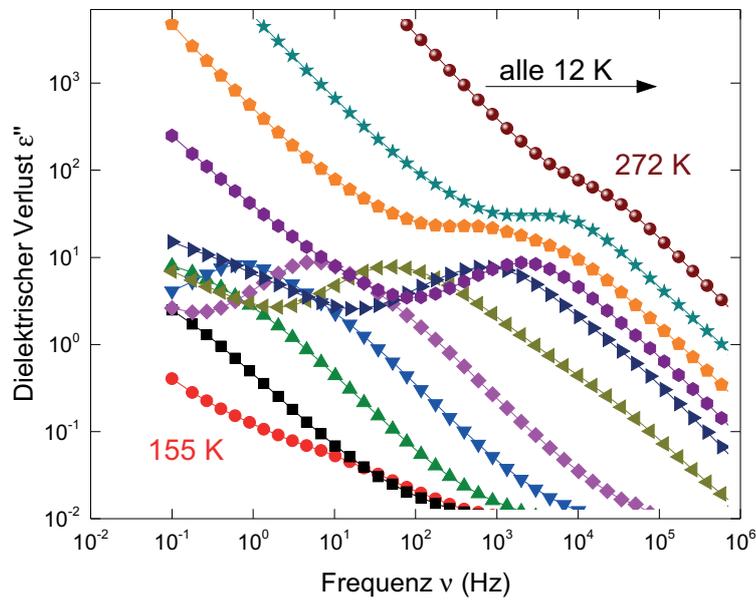


Abbildung 3.62: Spektren vom kubischen Eis, das aus der deuterierten Eis V Probe VFL021 entstanden ist.

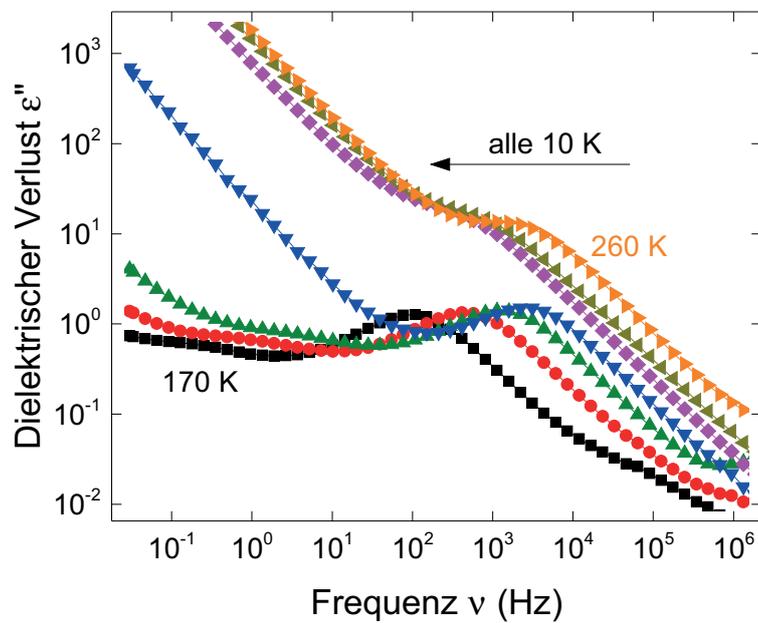


Abbildung 3.63: Dielektrische Verlustspektren einer hexagonalen Probe, die durch Erwärmen der undotierten Eis V Probe VFL021 gewonnen wurde.

Abschließend sind in Abbildung 3.64 alle Relaxationszeiten der deuterierten Eis V Probe zusammengefasst. Beginnend mit der Hochdruckphase V (rote Quadrate) kann aus den Relaxationszeiten eine Aktivierungsenergie von $E_{A,V} = (48 \pm 5) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Versuchsfrequenz von $\tau_{0,V} = 4 \times 10^{-17} \text{ s}$ ermittelt werden. Die offenen Symbole kennzeichnen Relaxationszeiten, die durch FTS abgeschätzt werden. Im Vergleich zu diesen Relaxationszeiten sind im Arrheniusdiagramm zusätzlich die Relaxationszeiten der undotierten, protonierten Eis V Probe aus Abbildung 3.48 gezeigt. Es ist ein Isotopeneffekt zwischen diesen beiden Proben zu erkennen, der sich durch eine um einen Faktor 22 längere Relaxationszeit bei 137 K bemerkbar macht. Für niedrigere Temperaturen liegen die Relaxationszeiten wegen der unterschiedlichen Aktivierungsenergien sogar noch weiter auseinander. Nach dem Übergang in die kubische Phase (schwarze Quadrate) ergibt sich durch die eingezeichnete Arrheniusgerade eine Aktivierungsenergie von $E_{A,I_c} = (54 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklopfrequenz von $\tau_{0,I_c} = 2 \times 10^{-16} \text{ s}$. Bei einer Temperatur von 250 K ist der Sprung der Relaxationszeiten zu beobachten, wie er auch in den Spektren zu sehen ist. Dieser Sprung tritt auch in der hexagonalen Phase auf, bis sich ein linearer Bereich unterhalb von 215 K ergibt, für den $E_{A,I_h} = (23 \pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\tau_{0,I_h} = 1 \times 10^{-10} \text{ s}$ bestimmt werden.

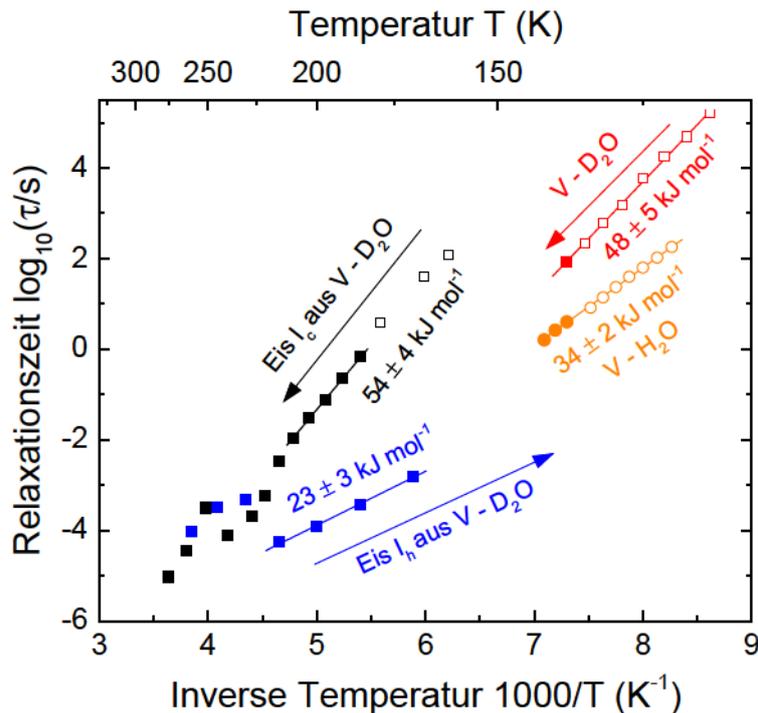


Abbildung 3.64: Zusammenstellung aller Relaxationszeiten, die aus der undotierten, deuterierten Eis V Probe VFL021 entstanden sind. Zum Vergleich mit der protonierten Eis V Probe sind die Daten für undotiertes Eis V gezeigt.

3.1.2.6 Eis V - DCI

In diesem Abschnitt werden nun die Messungen am DCI-dotierten Eis V Probe VFL023 vorgestellt und hinsichtlich ihrer Erhöhung der Dynamik in der Eisprobe untersucht. In Abbildung 3.65 sind dielektrische Verlustspektren dargestellt, die (a) nach dem kalten Einbau beim Erwärmen und anschließendem Abkühlen (b) aufgenommen werden. Die erste erreichte Temperatur ist

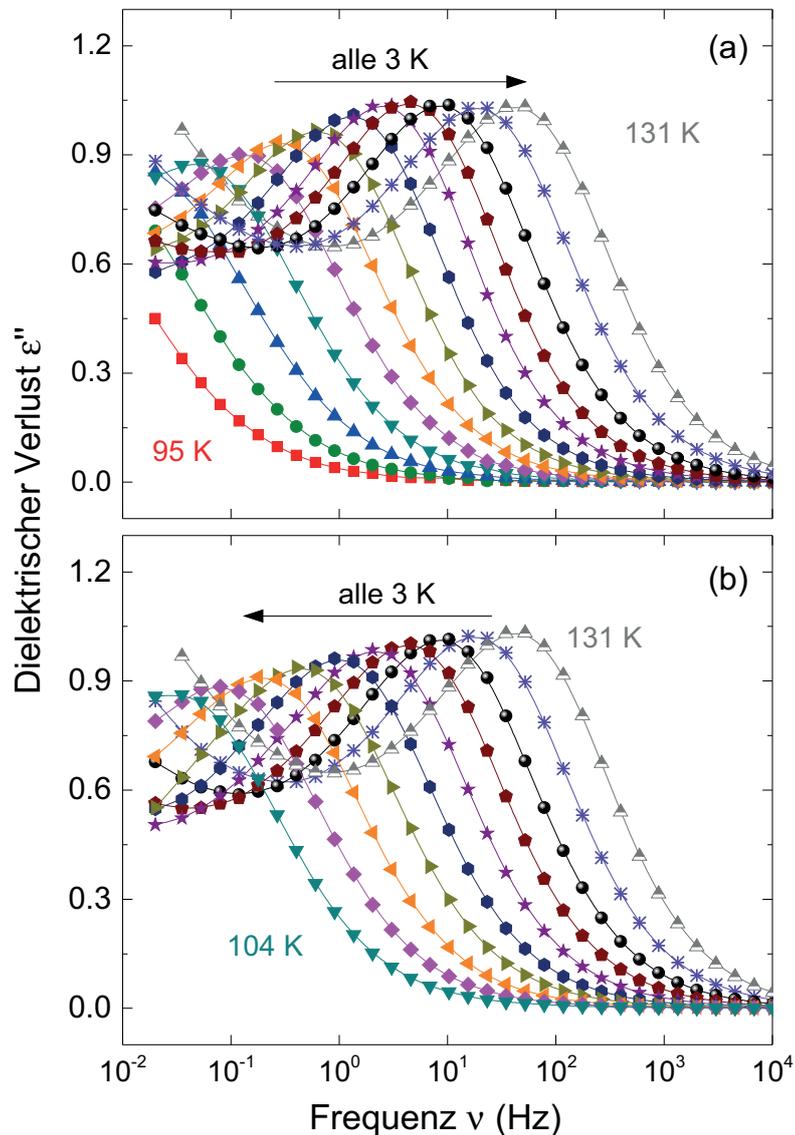


Abbildung 3.65: Spektren von Eis V-DCI (VFL023) beim (a) erstmaligen Erwärmen auf 131 K und (b) beim anschließenden Abkühlen der Probe. Gleiche Farben repräsentieren die gleichen Temperaturen.

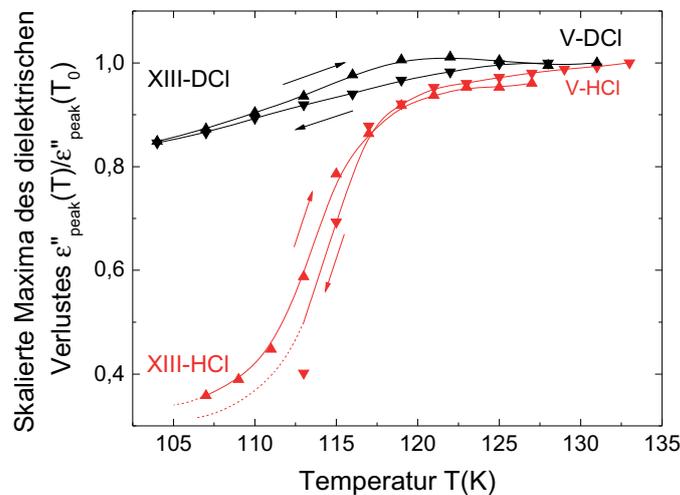


Abbildung 3.66: Höhe des Verlustmaximums des dielektrischen Verlustes ϵ'' skaliert auf das höchste Maximum. Zum Vergleich sind die Peakhöhen der protonierten HCl-Probe (rote Dreiecke) gezeigt.

95 K (rote Quadrate), für die noch kein Maximum in den Spektren zu sehen sind. Erst ab einer Temperatur von 104 K (cyanfarbene nach unten gerichtete Dreiecke) befindet sich ein Maximum in dem hier gewählten Messfenster. Für höhere Temperaturen verschiebt sich das Maximum gleichmäßig zu höheren Frequenzen und zusätzlich nimmt die Höhe der Maxima bis zu einer Temperatur von 120 K (lila Sterne) zu. Oberhalb dieser Temperaturen bleibt die Höhe konstant. Durch die konstante Verschiebung der Spektren lässt sich in der DCI-dotierten Probe kein Phasenübergang erkennen. Lediglich in der Auftragung der Peakhöhe über der Temperatur, siehe Abbildung 3.66, ist ein Anzeichen für eine Ordnung in der Eisprobe zu finden. Da sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen die Höhe des Maximums einen ähnlichen Verlauf zeigt, ist dies ein weiteres Indiz für den bei Umgebungsdruck reversiblen Phasenübergang von Eis XIII zu V und umgekehrt [Sal06a].

Den Übergang von der ungeordneten Eisphase V in das kubische Eis ist in Abbildung 3.67 gezeigt. Im Anschluss an die Spektren aus Abbildung 3.65 ist derselbe Relaxationsprozess bis 146 K (pinke Rauten) zu beobachten. Bei höheren Temperaturen, die nun durch Linien gekennzeichnet sind, nimmt der Prozess in seiner Stärke ab, bis er schließlich bei einer Temperatur von 157 K (lila Linie) nicht mehr zu sehen ist. Somit lässt sich die Übergangstemperatur zu $T_{c,V \rightarrow Ic} = (150 \pm 5)$ K abschätzen. Für höhere Temperaturen lassen sich, bedingt durch die hohe Leitfähigkeit in der Probe, sowohl in der kubischen Phase (siehe Abbildung 3.68) als auch in der hexagonalen Phase (nicht gezeigt) keine Relaxationszeiten bestimmen.

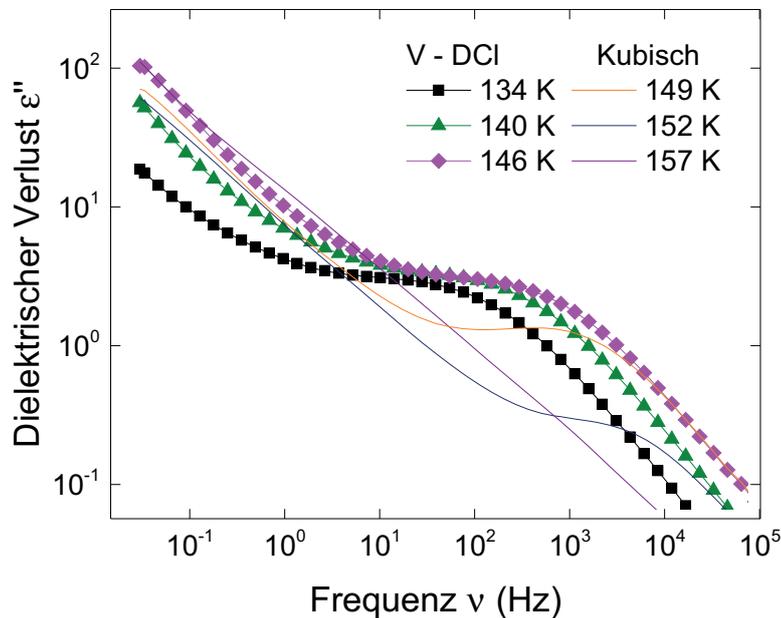


Abbildung 3.67: Dielektrische Verlustspektren beim Übergang von der Eisphase V-DCI (VFL023) in die darauf folgende kubische Phase.

Somit sind im Arrheniusdiagramm in [Abbildung 3.69](#) lediglich die Relaxationszeiten der Hochdruckphase V beim Erwärmen (nach links gerichtete, blaue Dreiecke) und anschließendem Abkühlen (nach rechts gerichtete, blaue Dreiecke) gezeigt. Da die Anzeichen für einen Phasenübergang der DCI-dotierten Eis V Probe nur äußerst gering sind, wird hier auf die Bezeichnung Eis XIII für einen Temperaturbereich unterhalb von 120 K verzichtet. Allerdings ist auch in der deuterierten DCI-Probe eine Beschleunigung der Dynamik gegenüber dem undotierten, deuterierten Eis V um fast fünf Dekaden zu beobachten. Für den kompletten Temperaturbereich wird eine Aktivierungsenergie von $E_{A,V} = (28 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine inverse Anklappfrequenz von $\tau_{0,V} = 1 \times 10^{-14} \text{ s}$ bestimmt. Interessant ist vorallem der Isotopeneffekt im Vergleich zum protonierten Eis V mit HCl. Während für die ungeordnete Phase die Relaxationszeiten der protonierten Phase um einen Faktor 18 schneller ist, so ändert sich dieses Verhalten bei einer Temperatur von ca. 113 K. Während die protonierte Probe einen Phasenübergang in das geordnete Eis XIII vollzieht und damit die Relaxationszeiten stark ansteigen, zeigen diese beim deuterierten Eis weiterhin ein Arrheniusverhalten, wodurch sich das Isotopenverhältnis umkehrt und die deuterierte Probe eine höhere Dynamik zeigt.

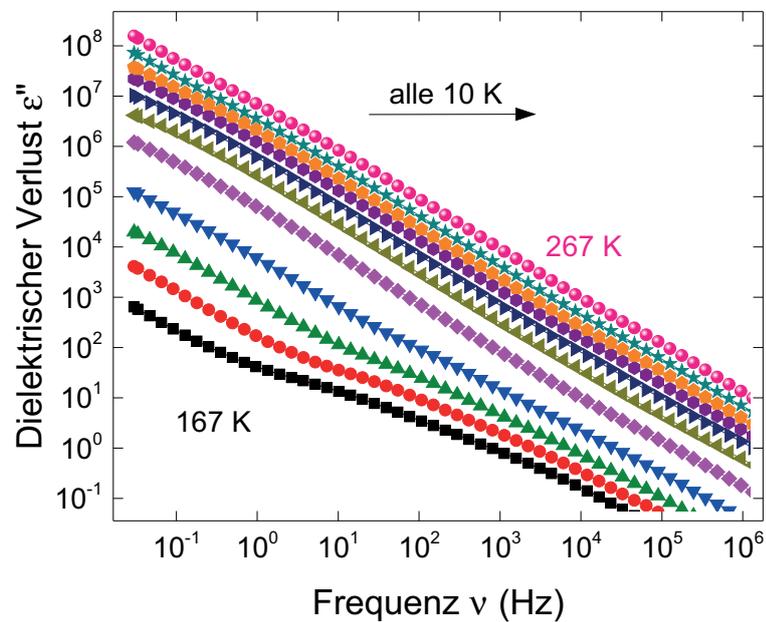


Abbildung 3.68: Spektren der kubischen Eisphase, welche aus der DCl-dotierten Eis V Probe VFL023 entstanden ist. Eine hohe Leitfähigkeit in der Probe verhindert die Bestimmung von Relaxationszeiten für die niederdichten Phasen, die aus der DCl-dotierten Eisphase V folgen.

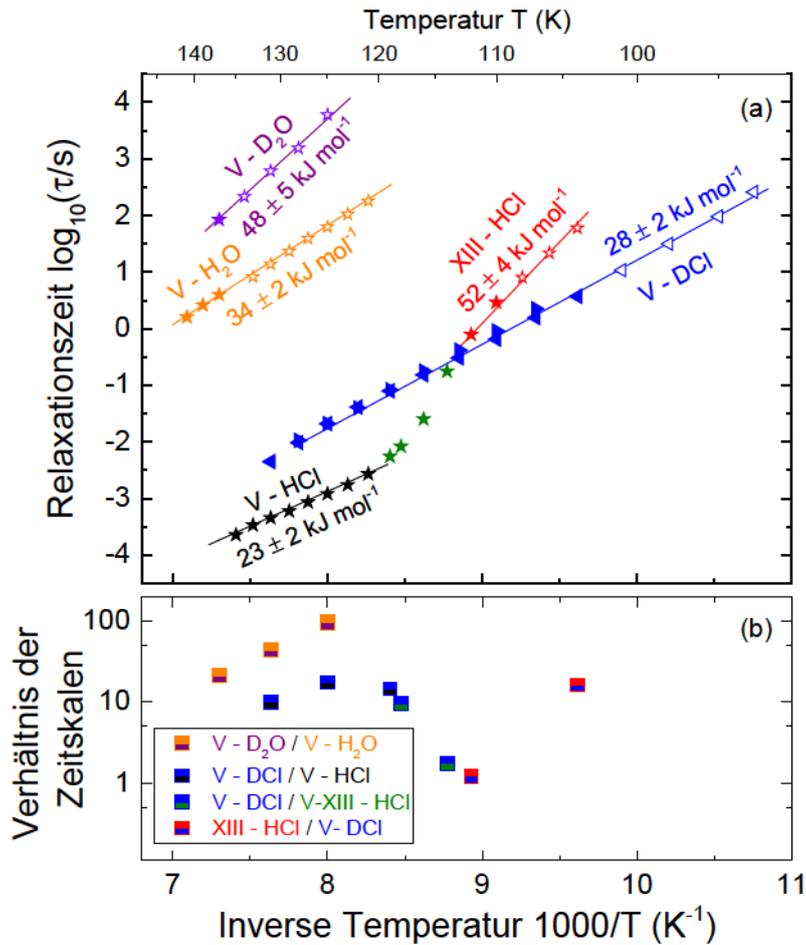


Abbildung 3.69: (a) Arrheniusdarstellung der Relaxationszeiten der Eis V-DCI Probe VFL023 im Vergleich mit protoniertem Eis XII. (b) Verhältnisse der Zeitskalen zwischen den protonierten und deuterierten Eis V Proben.

3.1.2.7 Übersicht Eis V

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie für verschiedene Dotierstoffe vorgestellt wurden, sollen nun alle Dotierstoffe miteinander verglichen und hinsichtlich ihrer Effizienz sortiert werden. In Abbildung 3.70(a) sind dielektrische Spektren aller Eisproben bei einer Temperatur von ungefähr 138 K zusammengefasst. In Abbildung 3.70(b) ist die Beschleunigung der Dynamik über die Verhältnisse der Relaxationszeiten zueinander für alle Dotierstoffe über den gemessenen Temperaturbereich gezeigt. In beiden Abbildungen ist zu sehen, dass durch die Dotierung mit NaOH der Relaxationsprozess um eine halbe Dekade zu kürzeren Zeiten (bzw. höheren Frequenzen) verschoben ist. Dieser Effekt ist auch in der Dotierung mit KOH zu sehen, jedoch ist hier die Beschleunigung um einen ganze Dekade größer. Allerdings zeigt auch in Eis V die Dotierung mit HCl die größte Beschleunigung der Dynamik, sodass die wasserstoffgeordnete Phase XIII zugänglich wird. Hier ist eine Beschleunigung der Dynamik in der ungeordneten Phase um vier bis fünf Dekaden schneller.

Alle Aktivierungsenergien und inverse Anklopfrequenzen der wasserstoffgeordneten (sofern beobachtet) und der -ungeordneten Eisphasen, sowie deren Phasenübergangstemperaturen sind zusammen mit der Umwandlungstemperatur ins kubische Eis in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

	$E_{A,XIII}$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\tau_{0,XIII}$ (s)	$T_{c,XIII \rightarrow V}$ (K)	$E_{A,V}$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	$\tau_{0,V}$ (s)	$T_{V \rightarrow Ic}$ (K)
Undotiert H ₂ O (KW287)	-	-	-	34 ± 2	7×10^{-13}	143 ± 3
HCl [Rai13] (KW288)	52 ± 4	2×10^{-25}	113 ± 4	23 ± 2	2×10^{-13}	143 ± 3
KOH [Rai13] (VFL002)	-	-	-	29 ± 3	9×10^{-13}	148 ± 5
NaOH (VFL167)	-	-	-	33 ± 4	2×10^{-13}	147 ± 3
Undotiert D ₂ O (VFL021)	-	-	-	48 ± 5	4×10^{-17}	140 ± 3
DCl (VFL023)	-	-	-	28 ± 2	1×10^{-14}	150 ± 5

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Übergangstemperaturen T_c , Aktivierungsenergien E_A und inversen Anklopfrequenzen τ_0 der verschiedenen Dotierungen der Hochdruckphase V.

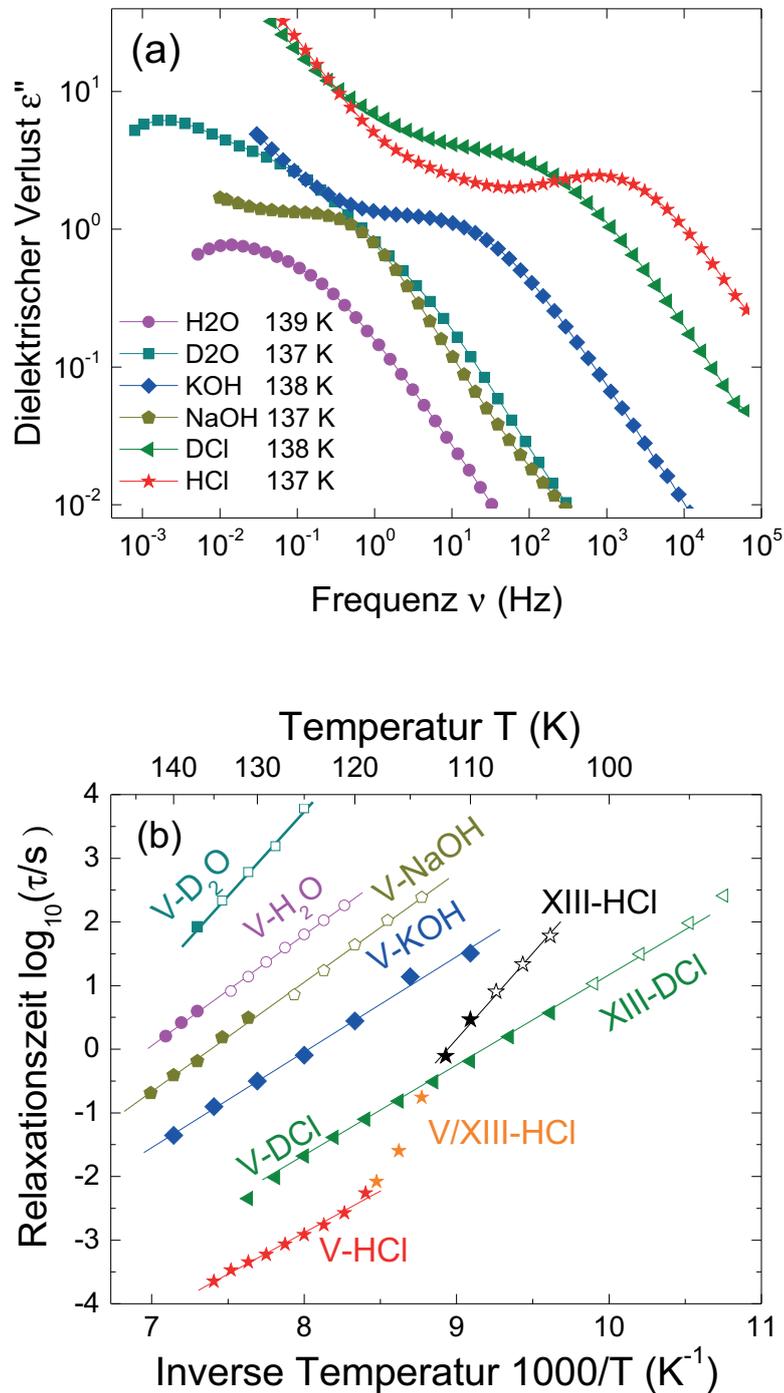


Abbildung 3.70: Vergleich der Effizienz der verschiedenen Dotierstoffe anhand (a) der dielektrischen Spektren aller Dotierstoffe bei ungefähr 138 K und (b) der Relaxationszeiten in der Arrheniusdarstellung.

3.2 Kubisches und hexagonales Eis

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Hochdruckphasen und der Einfluss der Dotierstoffe auf diese untersucht. Außerdem wurden die Spektren der kubischen und hexagonalen Phasen, die sich aus den Hochdruckphasen ergeben haben, gezeigt. In diesem Abschnitt soll genauer auf den Übergang von der kubischen in die hexagonale Eisphase eingegangen werden, sowie der Einfluss von Dotierstoffen auf diesen untersucht werden. Bislang wurde angenommen, dass kubisches Eis, abhängig von der Mutterphase, in einem sehr breiten Temperaturbereich von 175 – 230 K in hexagonales Eis umwandelt [Han88]. Diese Grenze wurde jedoch durch Arbeiten um Murray *et al.* auf 240 K nach oben verschoben [Mur06] und es konnte auch gezeigt werden, dass gefrorenes Wasser bei 255 K Stapelunordnungen aufweist [Mal15]. Dielektrische und nuklearmagnetische Resonanzspektroskopie von Eugen Vynokur und Catalin Gainaru an kubischem Eis, welches aus amorphem Eis gewonnen wurde, zeigen jedoch, dass selbst bei Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunkts Änderungen sowohl im dielektrischen Verlust als auch in der Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} beobachtbar sind [Gai]. Somit könnte das kubische Eis eine weitaus größere Rolle in der Atmosphärenphysik spielen als bislang angenommen wird [Mur03, Mur05, Mur14, Mur15]. Allerdings soll an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass durch Neutronen- [Kuh12] und Röntgendiffraktion [Spe16, Zol17], bei denen der Anteil von kubischem bzw. hexagonalem Eis über die Struktur der Probe erfolgt, eine Änderung des Anteils an kubischem Eis bis lediglich 240 K zu beobachten ist. Durch die dielektrische Spektroskopie lassen sich jedoch Änderungen der Dynamik während des Phasenübergangs bis zu Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes feststellen.

Anstatt die Proben so weit zu erwärmen bis sie erkennbar die Phase ändern, werden bei den hier vorgestellten Messungen die Spektren bei Temperaturen in einem Zick-Zack-Muster aufgenommen. Abbildung 3.71 zeigt ein solches Temperaturprogramm. Dabei wird die Probe nach schrittweiser Erwärmung bis zu einer sogenannten Exkursionstemperatur stets zurück auf eine definierte Referenztemperatur (hier 180 K für undotierte Proben und für undotierte Proben 170 K oder 160 K) abgekühlt und verglichen. Jeder Punkt in dem Temperaturverlaufdiagramm repräsentiert dabei die Aufnahme eines Spektrums mit einem Frequenzbereich von 10^{-1} Hz bis 10^6 Hz. Über die Dauer der Aufnahme eines Spektrums mit diesem Frequenzbereich ergibt sich eine Heiz- bzw. Kühlrate von $0,6 \text{ K min}^{-1}$ für alle in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen. Für eine Probe ohne Phasenübergang wird die Aufnahme der gleichen Spektren bei gleichen Temperaturen unabhängig von der zuvor eingestellten Temperatur erwartet. Für einen Phasenübergang bei einer fest definierten Temperatur ist anzunehmen, dass sich die gleichen Spektren bei gleichen Temperaturen ergeben, solange die Exkursionstemperatur nicht die Phasenübergangstemperatur überschritten hat. Wird dann die Übergangstemperatur überschritten und die Probe wandelt vollständig in die neue Phase um, ist hingegen ein Unterschied zu den vorherigen Spektren zu erwarten. Bei einem kontinuierlichen Phasenübergang über einen weiten Temperaturbereich sind die Spektren bei der Referenztemperatur abhängig von der

Exkursionstemperatur. In Abschnitt 3.2 werden alle Messungen des Übergangs der kubischen zur hexagonalen Phase zusammengefasst und mit anderen Messmethoden verglichen.

XII - Pur - H₂O

In Abbildung 3.72 sind Spektren einer undotierten Eis XII Probe (VFL014) bei einer Referenztemperatur von 180 K zu sehen, nachdem diese Probe auf die jeweilige Exkursionstemperatur erwärmt wurde. Für Exkursionstemperaturen unterhalb von 200 K (grüne nach oben gerichtete Dreiecke) ist keine Änderung an den Spektren zu erkennen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die kubische Phase in diesem Temperaturbereich stabil ist. Für höhere Exkursionstemperaturen ist eine Verschiebung der Spektren zu höheren Frequenzen zu beobachten, was als ein beginnender Übergang in die kubische Phase interpretiert werden kann. Es ist jedoch zu erkennen, dass dieser Übergang bis mindestens zu einer Temperatur von 260 K stattfindet, also deutlich höher als bislang angenommen. Die orangenen Fünfecke zeigen das Spektrum, nachdem die Probe durch Erwärmen auf 280 K aufgeschmolzen und anschließend wieder auf 180 K abgekühlt wird. Somit ist dieses Spektrum eindeutig der hexagonalen Phase zuzuordnen. Die Änderung der Höhe des Maximums ist auf den durch das Aufschmelzen geänderten Füllfaktor der Probenzelle zurückzuführen.

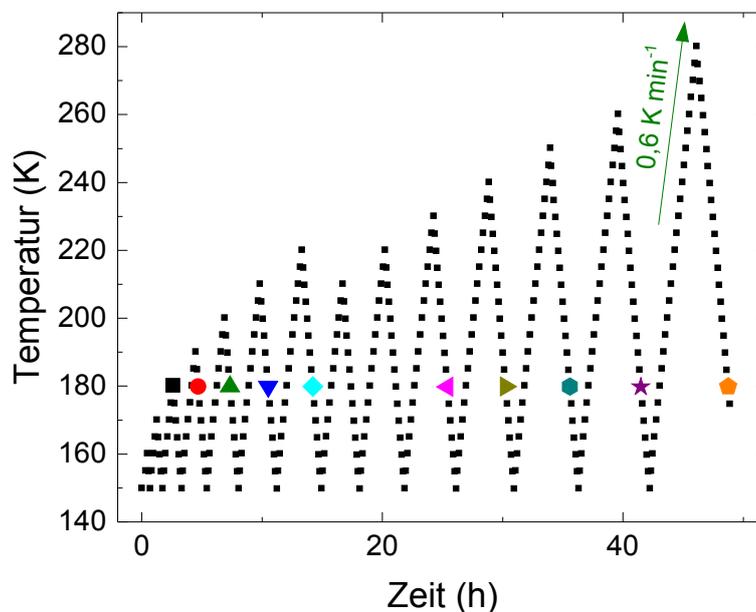


Abbildung 3.71: Temperaturverlauf der Zick-Zack-Messungen an einer undotierten Eis XII Probe (VFL014). Jeder Punkt in der Abbildung deutet ein aufgenommenes Spektrum an. Die farblich markierten Punkte korrespondieren zu den Spektren aus Abbildung 3.72.

In Abbildung 3.73 sind die dielektrischen Verluste bei einer Frequenz von 11,6 kHz während des gesamten Temperaturverlaufs (siehe Einschub) gezeigt. Diese Frequenz wurde so gewählt, dass alle Relaxationsprozesse eine niedrigere Frequenz als die gewählten 11,6 kHz besitzen. Nach oben gerichtete Dreiecke deuten dabei Werte während des Erwärmens an und nach unten gerichtete Dreiecke zeigen an, dass diese Werte beim Abkühlen aufgenommen werden. Ähnlich zu Abbildung 3.72 ist auch hier zu erkennen, dass sich erst ab einer Temperatur von 200 K eine Änderung in den dielektrischen Verlusten bemerkbar macht. Interessanterweise zeigt sich, dass die dielektrischen Verluste beim Erwärmen und Abkühlen nahezu identisch zueinander sind. Das bedeutet, dass der Grad der Umwandlung bei jeder beliebigen Temperatur eingefroren und erhalten werden kann und dass kinetische Effekte während der Umwandlung nicht von Bedeutung sind. Lediglich die höchste Exkursionstemperatur legt fest, wie weit der Phasenübergang voranschreitet.

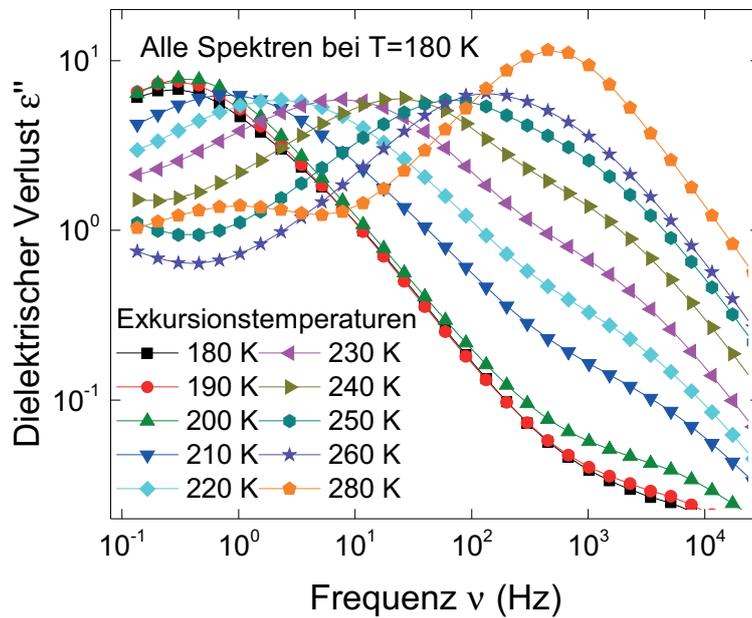


Abbildung 3.72: Spektren von undotiertem Eis XII bei einer Temperatur von 180 K, nachdem die Probe (VFL014) bereits bis zur jeweiligen Exkursionstemperatur erwärmt und anschließend wieder abgekühlt wurde.

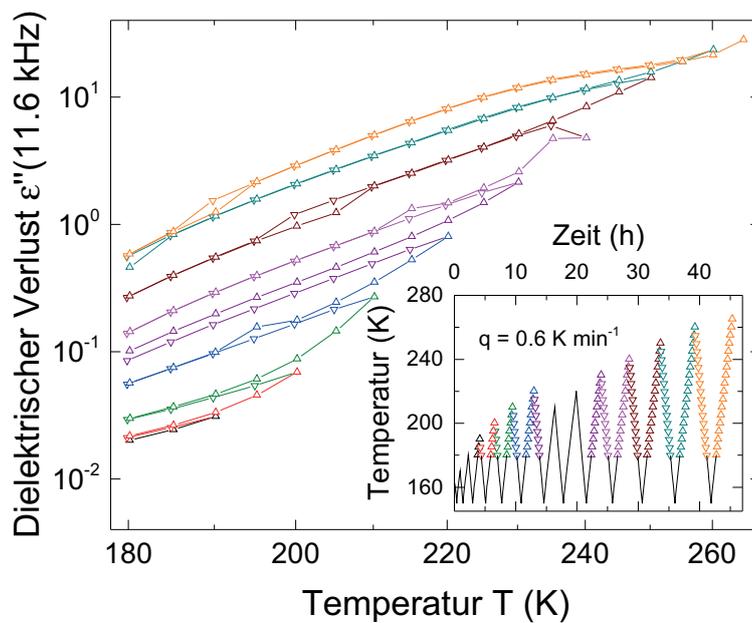


Abbildung 3.73: Dielektrischer Verlust ϵ'' bei einer Frequenz von 11,6 kHz einer kubischen Eisprobe, die aus purem Eis XII hergestellt wurde.

XII - Pur - D₂O

Da im vorangegangenen Abschnitt 3.1 bereits gezeigt wurde, dass die Dynamik von Eisphasen einem starken Isotopeneffekt unterworfen ist, wird nun die undotierte, deuterierte Eisprobe VFL053 hinsichtlich ihres Umwandlungsverhaltens von kubischem in das hexagonale Eis untersucht. In Abbildung 3.74 sind Spektren bei einer Referenztemperatur von 180 K gezeigt, nachdem diese auf die angegebene Exkursionstemperatur erwärmt wurden. Ähnlich zu der protonierten Probe aus Abbildung 3.72 zeigt sich für Temperaturen bis 200 K keine Änderung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass bis zu dieser Temperatur noch keine Phasenumwandlung stattfindet. Anschließend findet eine Verschiebung der Spektren zu höheren Frequenzen bis zu einer Temperatur von 270 K statt. Nachdem die Probe aufgeschmolzen wurde, ist neben der durch den veränderten Füllfaktor der Probenzelle verursachten Änderung der Höhe des Maximums auch eine Verschiebung der Relaxationszeit zu niedrigeren Frequenzen zu beobachten.

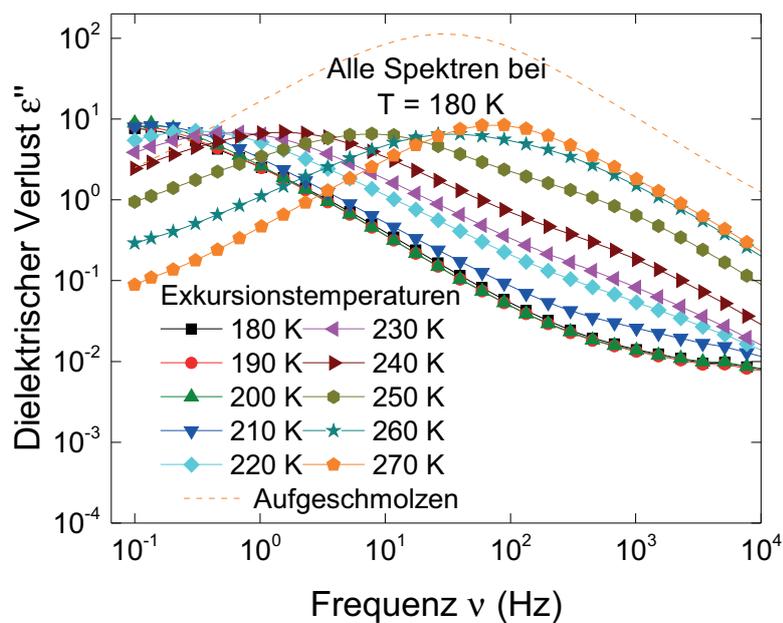


Abbildung 3.74: Spektren von deuteriertem Eis XII bei einer Temperatur von 180 K, nachdem die Probe VFL053 bereits bis zur jeweiligen Exkursionstemperatur erwärmt und anschließend wieder abgekühlt wurde.

XII - HCl

In den beiden vorangegangenen Messungen konnte gezeigt werden, dass kein Isotopeneffekt bei einer deuterierten Eis XII Probe hinsichtlich ihrer Umwandlung von der kubischen in die hexagonale Phase zu sehen ist. Daher soll nun der Einfluss von Dotierstoffen auf diese Umwandlung untersucht werden. In Abbildung 3.75(a) sind dielektrische Spektren einer HCl-dotierten Probe (VFL098) bei einer Temperatur von 160 K gezeigt, nachdem diese auf die jeweilige Exkursionstemperatur aufgewärmt wurde. Hierbei ist zu erkennen, dass die Spektren bis zu einer Exkursionstemperatur von 190 K (blaue Dreiecke) nur eine moderate Verschiebung zu höheren Frequenzen aufweisen, und anschließend ein Sprung nach der Erwärmung auf 200 K (magenta-farbene Rauten) der Relaxationszeiten stattfindet. Anschließend bleiben die Relaxationszeiten der Probe konstant. Hier findet also ein Phasenübergang in die hexagonale Phase in einem viel schmaleren Temperaturbereich als in den undotierten Phasen statt. Sobald die hexagonale Phase bei einer Temperatur von 200 K erreicht ist, findet keine weitere Veränderung in den Spektren statt. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Proben sind hier oberhalb des vermuteten Übergangs in die hexagonale Phase zwei Maxima im dielektrischen Verlust zu sehen. Anstelle einer Verschiebung des Maximums zu höheren Frequenzen ist es hier durchaus möglich, dass die jeweiligen Relaxationsprozesse der kubischen bzw. hexagonalen Phase zugeordnet werden könnten. In beiden Interpretationen der Daten scheint jedoch die Umwandlung der HCl-dotierten Probe in das hexagonale Eis bei einer Temperatur von 200 K abgeschlossen zu sein.

Ein weiterer Effekt der in dieser Probe beobachtet werden kann, ist die Verlangsamung der Relaxationszeiten für Exkursionstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes. In Abbildung 3.75(b) sind höhere Exkursionstemperaturen der HCl-dotierten Probe zu sehen, die an die Temperaturen aus (a) anschließen. Nachdem das Maximum des dielektrischen Verlusts für einen Temperaturbereich von 200 K bis 240 K konstant bei einer Frequenz von ca. 2 kHz verbleibt und so eine abgeschlossene Umwandlung in die hexagonale Phase andeutet, wird der Relaxationsprozess mit steigender Exkursionstemperatur langsamer, bis er nach 260 K (rote Quadrate) und 270 K (grüne Dreiecke) nicht weiter abnimmt. Für die Messung nach 270 K gab es elektrische Probleme unterhalb von 100 Hz, weswegen die zugehörigen stark verrauschten Daten hier der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet ist. Interpretieren lässt sich diese Abnahme der Relaxationszeiten der dotierten Probe mit dem Herausdrängen der Defekte, die durch die Dotierung verursacht werden. Mit höheren Temperaturen steigt der Diffusionskoeffizient der Defekte, welche sich so an den Rand der Korngrenzen des Eises bewegen können, um dort auszuheilen. Der anschließende Relaxationsprozess bei ca. 100 Hz ist in guter Übereinstimmung mit dem Relaxationsprozess der undotierten Probe bei Exkursionstemperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunkts.

Ähnlich zu den Messungen an undotiertem Eis XII in Abbildung 3.73 wird der Übergang des kubischen Eises in die hexagonale Phase in Abbildung 3.76 anhand der Relaxationszeiten für den Temperaturverlauf bis zu einer Temperatur von 230 K gezeigt. Da die Dynamik in der HCl-dotierten Eisphase um ca. eine Dekade schneller ist als in der undotierten Phase, wird in dieser Abbildung nicht der dielektrische Verlust bei einer hohen Frequenz in Abhängigkeit

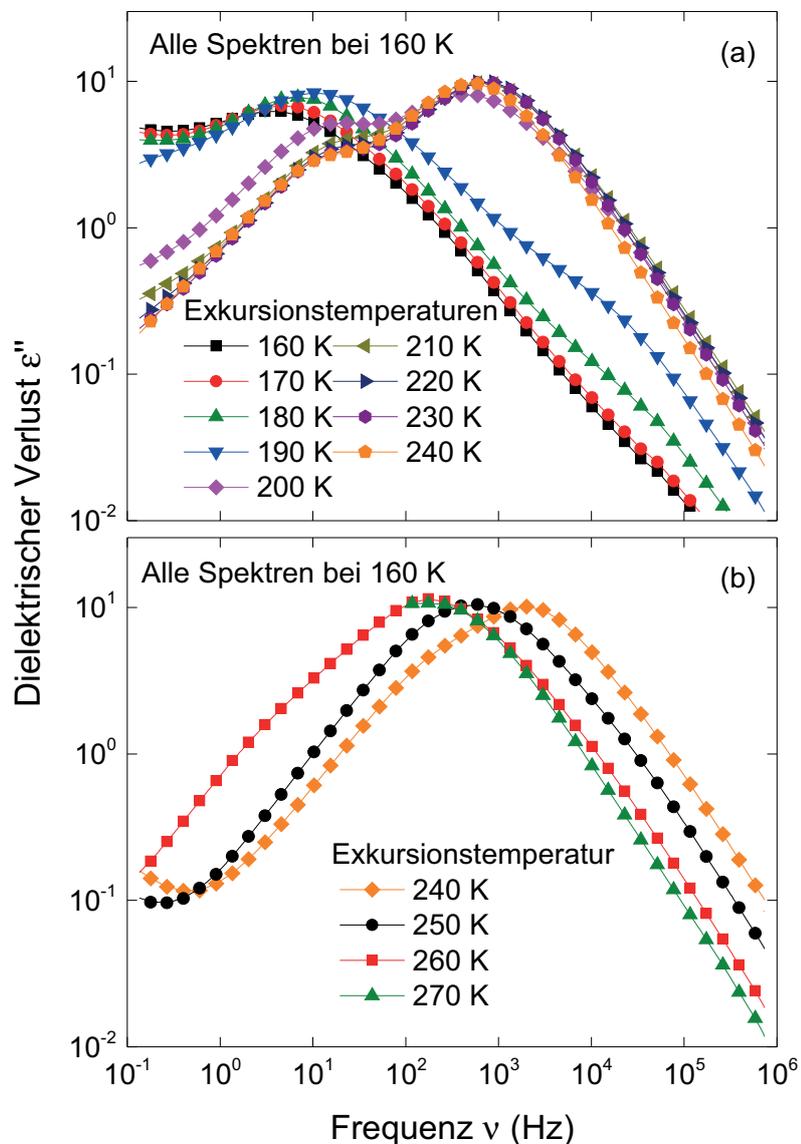


Abbildung 3.75: (a) Umwandlung von kubischem zu hexagonalem Eis einer Eis XII-HCl Probe (VFL098) bei einer Temperatur von 160 K, nachdem die Probe auf die jeweilige Exkursionstemperatur erwärmt und anschließend wieder abgekühlt wurde. (b) Höhere Exkursionstemperaturen der Probe VFL098 bei denen die Relaxationszeiten mit steigender Exkursionstemperatur abnehmen.

der Temperatur gezeigt, da sich das Maximum des dielektrischen Verlusts über den gesamten Frequenzbereich bewegt. Stattdessen kann für diese Probe die Relaxationszeit für alle Temperaturen gemessen und aufgetragen werden. Es ist zu erkennen, dass für Exkursionstemperaturen unterhalb von 200 K eine sehr geringe Beschleunigung der Relaxationszeiten stattfindet. An-

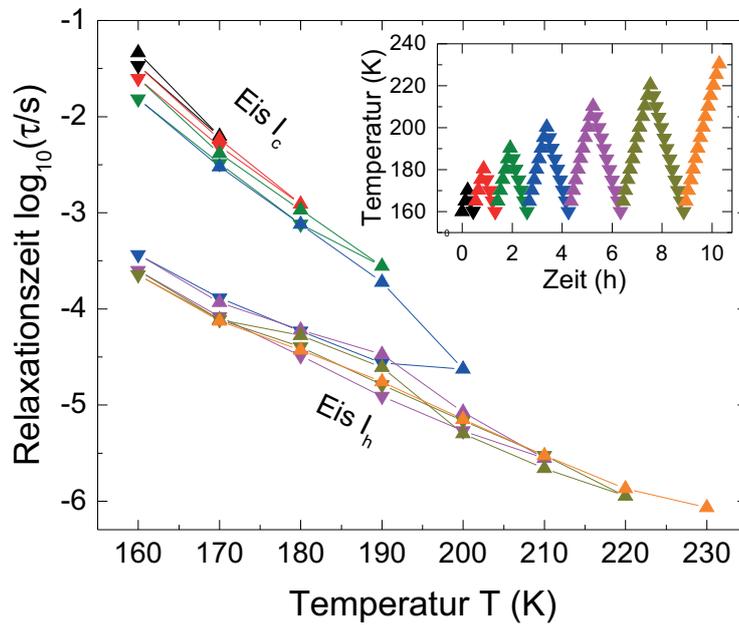


Abbildung 3.76: Relaxationszeiten der Eis XII-HCl Probe VFL098 während des Auf- und Abkühlens zur Beobachtung des Phasenübergangs vom kubischen ins hexagonale Eis.

schließlich findet ein großer Sprung der Relaxationszeiten, ähnlich wie auch in den Spektren von Abbildung 3.75 zu sehen, statt. Interessanterweise scheint nach dieser großen Änderung der Relaxationszeiten die Umwandlung in die hexagonale Phase vollständig abgeschlossen zu sein, da die Relaxationszeiten nach der Exkursionstemperatur von 200 K (blaue nach unten geöffnete Dreiecke) kaum Unterschiede zeigen.

XII - KOH

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Dotierung der Hochdruckphase XII mit HCl zu einer Umwandlung bei einer tieferen Temperatur führt als es im undotierten Eis der Fall ist. Nun soll neben HCl auch die Dotierung mit KOH untersucht werden, da diese Art der Dotierung in der hexagonalen Phase zur größten Beschleunigung der Dynamik führt, siehe Abschnitt 1.5.1. In Abbildung 3.77 sind dielektrische Verlustspektren bei einer Temperatur von 170 K gezeigt, bei denen die Probe VFL005 vorher auf eine höhere Exkursionstemperatur erwärmt wurde. Es ist zu sehen, dass für die beiden niedrigsten Exkursionstemperaturen die Spektren sehr ähnlich zueinander sind, sodass die Probe bis 180 K ohne beginnende Umwandlung in der kubischen Phase verbleibt. Erst bei weiterer Erwärmung zeigen die Spektren eine Verschiebung der Relaxationszeiten zu höheren Temperaturen, wodurch sich eine beginnende Umwandlung andeutet. Ähnlich zu der HCl-Dotierung findet anschließend ein großer Sprung der Relaxationszeiten (hier zwischen den Exkursionstemperaturen von 200 K und 220 K) statt, nachdem nur noch eine moderate Verschiebung in der Relaxationszeit zu beobachten ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Umwandlung in die hexagonale Phase abgeschlossen ist.

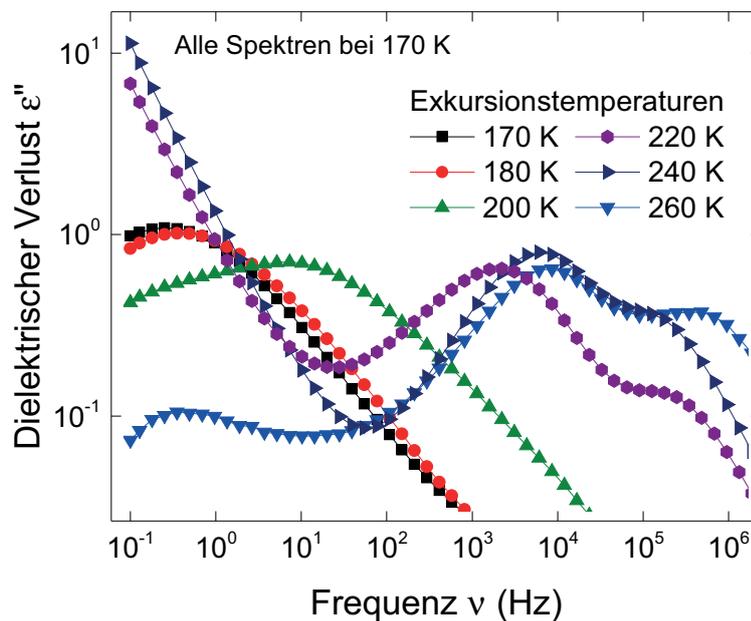


Abbildung 3.77: Dielektrische Spektren einer KOH-dotierten Eis XII Probe (VFL005) bei einer Temperatur von 170 K, nachdem diese schon einmal auf die jeweilige Exkursionstemperatur erwärmt wurde.

XII - DCI

Im Folgenden soll der Effekt der Deuterierung an einer HCl-dotierten Eis XII Probe (VFL091) untersucht werden. Wie in Abbildung 3.78 zu sehen ist, sind in den dielektrischen Verlustspektren keine Maxima für die gemessene Temperatur von 150 K zu sehen. Allerdings ist auch an der Höhe des dielektrischen Verlusts abzulesen, dass es hier bis zu einer Exkursionstemperatur von 230 K zu einer schrittweisen Veränderung der Spektren kommt. Die größte Änderung in den Spektren ist im Temperaturbereich von 180 K bis 200 K zu sehen, was im Einklang mit den vorherigen Messungen an den HCl- und KOH-dotierten Proben steht. Abschließend soll im folgenden Abschnitt eine Zusammenstellung über das Umwandlungsverhalten der verschiedenen Eisproben gegeben werden.

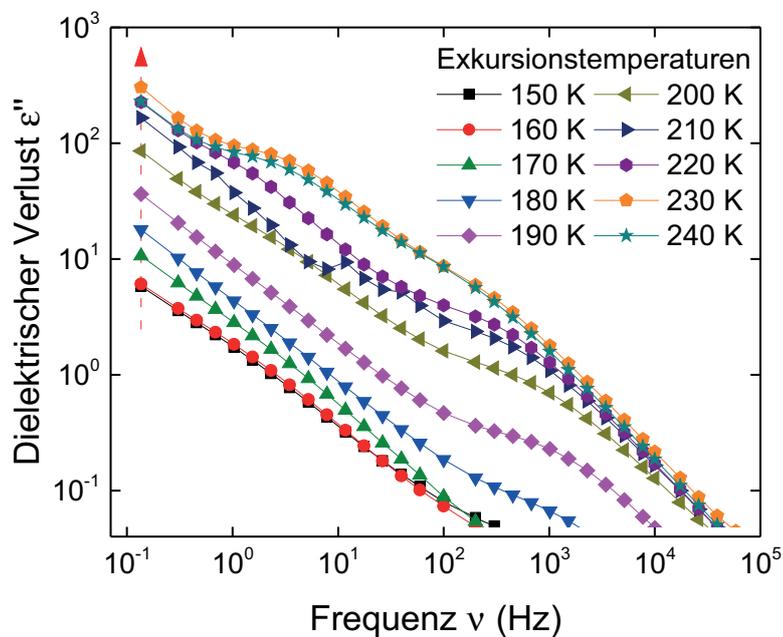


Abbildung 3.78: Dielektrische Verlustspektren während der Umwandlung von der kubischen in die hexagonale Phase einer deuterierten Eis XII - DCI Probe (VFL091) bei einer Temperatur von 150 K.

Übersicht der Messungen am Übergang $I_c \rightarrow I_h$

In diesem Abschnitt wurde das Umwandlungsverhalten der kubischen Eisphase, welche aus unterschiedlichen Eis XII Proben gewonnen wurde, durch ein Messprogramm untersucht, bei dem dielektrische Verlustspektren bei der gleichen Referenztemperatur miteinander verglichen wurden, nachdem die Probe vorher auf eine Exkursionstemperatur aufgewärmt wurde. Wie in Abschnitt 1.5.2 beschrieben, handelt es sich beim kubischen Eis um hexagonales Eis mit Stapelfehlern, weswegen die Herstellung von reinem kubischen Eis wenn überhaupt, dann nur unter erheblichen Aufwand möglich ist [Gei14]. Um dennoch den Anteil von kubischem bzw. hexagonalem Eis abschätzen zu können, werden die Spektren bei niedrigen Exkursionstemperaturen, die sich kaum voneinander unterscheiden, als normierter kubischer Anteil mit einer Relaxationszeit von τ_{kub} bzw. einem dielektrischen Verlust von $\varepsilon''(\nu)_{\text{kub}}$ betrachtet. Im Gegensatz dazu werden die Spektren nach der Umwandlung in die hexagonale Phase als reine hexagonale Phase mit der Relaxationszeit τ_{hex} bzw. dem dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\nu)_{\text{hex}}$ betrachtet. Für Temperaturen während des Übergangs kann dann über

$$X_\tau = 1 - \frac{\log \tau_{\text{kub}} - \log \tau(T)}{\log \tau_{\text{kub}} - \log \tau_{\text{hex}}} \quad (3.2)$$

bzw.

$$X_{\varepsilon''} = 1 - \frac{\log \varepsilon''(\nu)_{\text{kub}} - \log \varepsilon''(\nu, T)}{\log \varepsilon''(\nu)_{\text{kub}} - \log \varepsilon''(\nu)_{\text{hex}}} \quad (3.3)$$

die Kubizität X der Probe über die logarithmischen Verhältnisse entweder der Relaxationszeiten oder der dielektrischen Verluste bestimmt werden. In Abbildung 3.79 ist dieser Anteil von kubischem Eis für die in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen gezeigt. Für die Messung an der deuterierten DCI-Probe wird die Kubizität über Gleichung 3.3 bestimmt und durch offene Symbole gekennzeichnet, da für diese Messungen kein Relaxationsprozess im Messfenster zu beobachten ist. Alle anderen Messungen werden über das Verhältnis der Relaxationszeiten mit Gleichung 3.2 bestimmt. Zusätzlich werden Daten von Catalin Gainaru und Eugen Vynokur, die kubisches Eis aus einer amorphen eHDA Probe gewonnen haben, gezeigt [Gai]. Für die undotierten Eisproben zeigt sich, dass die Deuterierung keinen großen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten hat und auch bis zu Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes ein stapelungeordnetes Eis I vorliegen kann. Dahingegen scheinen alle dotierten Proben bei einer Temperatur von 210 K vollständig in die hexagonale Phase übergegangen zu sein. Somit scheint Dotierung nicht nur für die Beschleunigung der Eisdynamik in einigen Phasen verantwortlich zu sein, sondern nimmt auch Einfluss auf die Übergangstemperatur im kubischen Eis.

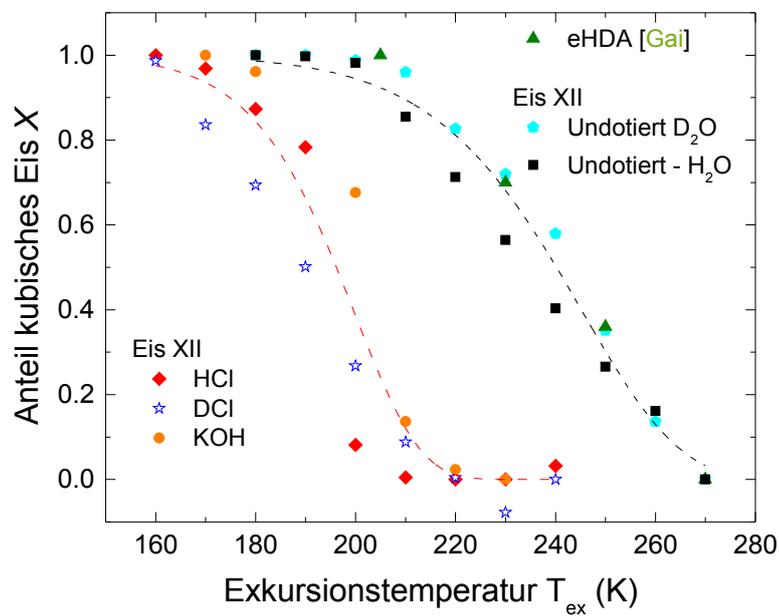


Abbildung 3.79: Anteil des kubischen Eises berechnet durch Gleichung 3.2 (geschlossene Symbole) bzw. Gleichung 3.3 (offene Symbole). Die beiden Linien dienen der optischen Führung und zeigen die Unterschiede der Umwandlung von dotiertem (rote Linie) und undotierten Eisproben (schwarze Linie).

3.3 Zusammenfassung der dielektrischen Messungen

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse von dielektrischen Messungen an Eis XII und Eis V unter Verwendung verschiedener Dotierstoffe vorgestellt, deren Ergebnisse an dieser Stelle nochmals zusammengefasst und mit Literaturwerten für weitere Eisphasen verglichen werden. Für das hexagonale Eis ist seit Langem bekannt, dass eine Dotierung mit KOH [Kaw89a], KOD [Kaw89b] und RbOH [Kaw86] einen Phasenübergang in die wasserstoffgeordnete Phase XI ermöglicht, wohingegen andere Alkalihydroxide wie NaOH, LiOH [Abe91] oder HF [Ued82] zwar die Relaxationszeiten im Vergleich zur undotierten Probe verkürzen, allerdings keine Hinweise auf eine Wasserstoffordnung zeigen. KOH bzw. KOD sind ebenfalls die effizientesten Dotierstoffe in Clathratsystemen mit Tetrahydrofuran- (THF) [Nel10b] oder Aceton-Gastmolekülen [Yam93]. In den Hochdruckeisphasen V und XII, die in dieser Arbeit untersucht wurden, stellt sich jedoch heraus, dass eine Dotierung mit KOH nicht der Dotierstoff mit der höchsten Beschleunigung der Dynamik ist und daher den Phasenübergang in die jeweils geordnete Eisphase ermöglicht, sondern HCl. Auch in der Eisphase VI ist es HCl, welches eine Beschleunigung der Dynamik um mehr als vier Dekaden verursacht und so die Umwandlung in Eis XV begünstigt [Pla17].

In Abbildung 3.80 sind alle Relaxationszeiten für die oben genannten Eissysteme zusammengetragen, in denen die Hinzugabe eines Dotierstoffs die Dynamik hinreichend beschleunigt, um einen Phasenübergang in die wasserstoffgeordnete Phase zu ermöglichen. Dabei sind die Phasenübergänge mit Pfeilen in der gleichen Farbe wie die jeweiligen Symbole gekennzeichnet. Auffällig ist, dass die Hochdruckeisphasen V, VI und XII die höchsten Phasenübergangstemperaturen oberhalb von 100 K besitzen. Während die Relaxationszeiten bei der Übergangstemperatur von Eis V und XII in der Größenordnung von einer Sekunde liegen, so ist diese bei Eis VI mit ca. 10^{-1} s um ca. zwei Größenordnungen kleiner. Für die niederdichte hexagonale Phase ergibt sich für die KOH, KOD und RbOH dotierten Proben eine deutlich niedrigere Phasenumwandlungstemperatur zwischen 76 K und 72 K. Die Relaxationszeiten bei diesen Temperaturen sind mit 1 – 10 s etwas größer als in den Hochdruckphasen. Für die THF- und Aceton-Clathrate mit KOH- bzw. KOD-Dotierung ergeben sich in etwa die gleichen Relaxationszeiten bei der Phasenumwandlung mit ca. 10 ms, jedoch unterscheiden sich die beiden Clathrate in ihrer Umwandlungstemperatur um ca. 21 K. Obwohl diese beiden Clathrate die gleiche sII-Struktur wie das Eis XVI besitzen, ist es in letzterem noch nicht gelungen, eine Wasserstoffordnung durch Dotierung herzustellen [Yam93, Mak65, Fal14].

Alles in allem können für zukünftige Untersuchungen an hoch- oder niederdichten Eisphasen diese Relaxationszeiten als Maßstab genommen werden, um zu beurteilen, ob ein Dotierstoff die Dynamik einer Eisprobe ausreichend beschleunigt, um einen Phasenübergang in die jeweilige geordnete Eisphase zu vollziehen.

In den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 wurden neben den Ergebnissen der dielektrischen Messungen an den Hochdruckphasen außerdem die Spektren der kubischen und hexagonalen Phasen, die aus den Hochdruckphasen entstanden sind, gemessen. Da die Hinzugabe von Dotierstoffen häufig zu

einem sehr hohen Leitfähigkeitsanteil führt und dadurch die Bestimmung von Relaxationszeiten in einigen niederdichten Eisphasen verhindert, kann keine präzise Aussage über das unterschiedliche Verhalten von Dotierstoffen in der kubischen und der hexagonalen Phase getroffen werden. Aus diesem Grund sind in Abbildung 3.81 alle Relaxationszeiten der kubischen Eisphase während des Erwärmens zusammengefasst, die sowohl in dieser Arbeit vorgestellt wurden, als auch Daten von kubischem Eis aus Eis II, IV von Agnes Raidt [Rai13] und aus Eis VI von Lucie Plaga [Pla17]. Die Mutterphasen der kubischen Phase sind in dieser Abbildung über die verschiedenen Symbole kodiert, wohingegen die Farbe einen entsprechenden Dotierstoff repräsentiert. Generell ist zu erkennen, dass in der kubischen Phase sowohl die Dotierung mit KOH (magenta) und NaOH (dunkelgelb) als auch mit HCl (schwarz) zu einer deutlichen Beschleunigung der Dynamik im Vergleich zu den undotierten Proben (cyan) führt. Da diese Ansammlung der Daten zwar sinnvoll ist um einen Gesamtüberblick über die Effizienz der verschiedenen Dotierstoffe zu gewinnen, so verbietet sie auch eine genauere Ansicht der Daten. Aus diesem Grund sind in Abbildung 3.83 und 3.84 die Relaxationszeiten nach kubischer und hexagonaler Phase, sowie der Mutterphase unterschieden.

Hinsichtlich einer möglichen Ordnung der kubischen in die theoretisch vermutete Eis XI_c-Phase ist es von Interesse den effizientesten Dotierstoff in dieser Phase zu identifizieren [Gei14]. Anhand dieser Daten ist deutlich zu sehen, dass sowohl die HCl-dotierten Proben der Eisphasen V

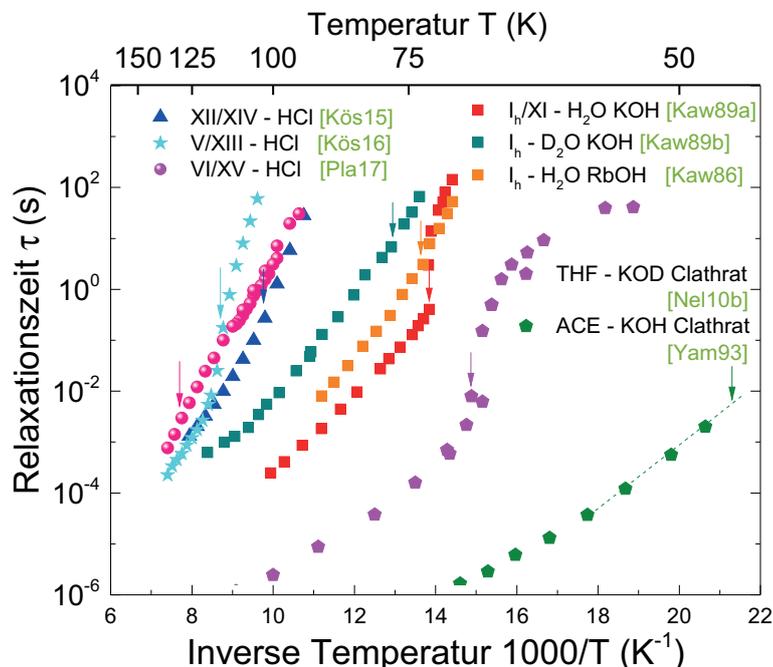


Abbildung 3.80: Zusammenfassung aller bekannter Eissysteme, in denen ein Ordnungs-/Unordnungsübergang durch Hinzugabe eines Dotierstoffes ermöglicht wird. Die Phaseübergänge werden durch die jeweiligen Pfeile gekennzeichnet.

und II die kürzesten Relaxationszeiten bei niedrigeren Temperaturen aufweisen. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Lars Hoffmann wurden unter anderem HCl-dotierte Eis XII und KOH-dotierte Eis IV und Eis V Proben bis zu Temperaturen von 65 K mithilfe der dielektrischen Spektroskopie untersucht und kleine Anzeichen für eine mögliche Ordnung gefunden. Anhand der gewonnenen Daten aus Abbildung 3.81 und der Erkenntnis, dass sich eine kürzere Relaxationszeit positiv auf den Grad der Ordnung auswirkt, erscheinen weitere Tieftemperaturmessungen an kubischem Eis aus HCl-dotiertem Eis II und IV sinnvoll.

Im hexagonalen Eis scheint, wie bereits bekannt, eine Dotierung mit KOH (und im Fall von Eis V auch NaOH) die Dynamik der Eisprobe am meisten zu beschleunigen. Dotierstoffe wie NH_3 , HF oder HCl scheinen die Dynamik hingegen nur marginal in der Größenordnung von maximal zwei Dekaden zu erhöhen. Auffällig ist auch, dass die KOH und NaOH dotierten Proben neben einem schnellen Prozess immer einen weiteren langsamen Prozess aufweisen. Im Fall von Eis V und XII sind diese langsamen Prozesse um drei Dekaden schneller als die Relaxationseiten der undotierten hexagonalen Phasen, wohingegen für Eis V und VI die langsamen Prozesse der KOH-Dotierung denen der undotierten Proben gleichen. Neben den Eisdaten aus den Arbeiten von Raidt und Plaga sind außerdem als Referenz Daten von KOH dotiertem hexagonalen Eis von [Kaw89c] für Temperaturen bis zu 69 K gezeigt, an denen der Übergang in die wasserstoffgeordnete Phase XI zu erkennen ist. Es ist zu sehen, dass die Relaxationszeiten für die hexagonalen Phasen, die aus den KOH-dotierten Hochdruckeisphasen entstanden sind, gleiche Relaxationszeiten aufweisen wie die aus einer KOH-Lösung hergestellte Probe von Kawada. Bei der einzigen NH_3 -dotierten Probe (grüne Quadrate), für die Relaxationszeiten in der hexagonalen Phase durch Erwärmen gemessen werden konnten, sind die Relaxationszeiten für eine aus einer flüssigen Lösung hergestellte Eisprobe hingegen um eine Dekade schneller [Did13]. Dies legt den Verdacht nahe, dass die Löslichkeit von NH_3 in der Hochdruckphase geringer ist als in der niederdichten hexagonalen Phase.

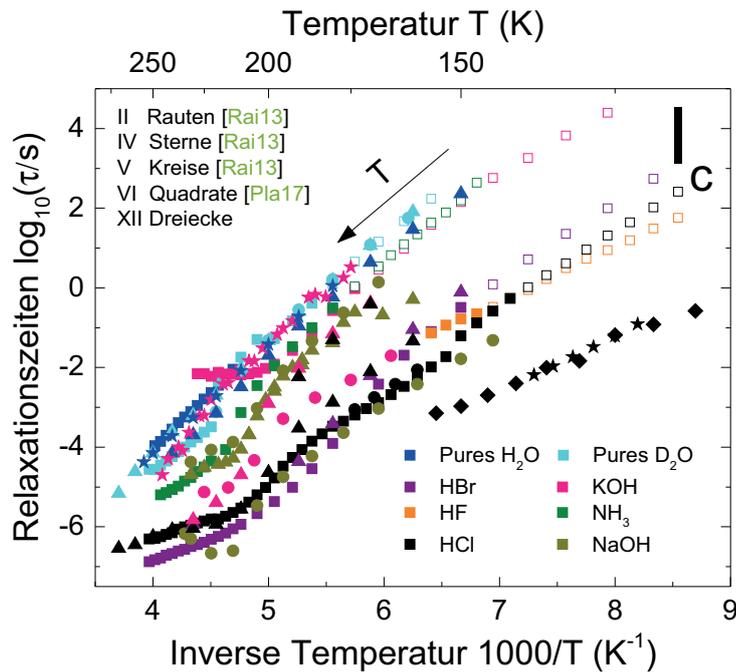


Abbildung 3.81: Zusammenfassung aller Relaxationszeiten der kubischen Eisphasen, die aus der gekennzeichneten Phase und Dotierung entstanden sind. Die verschiedenen Dotierstoffe sind durch die jeweilige Farbe kodiert, wohingegen die Mutterphase über die Symbole angegeben wird.

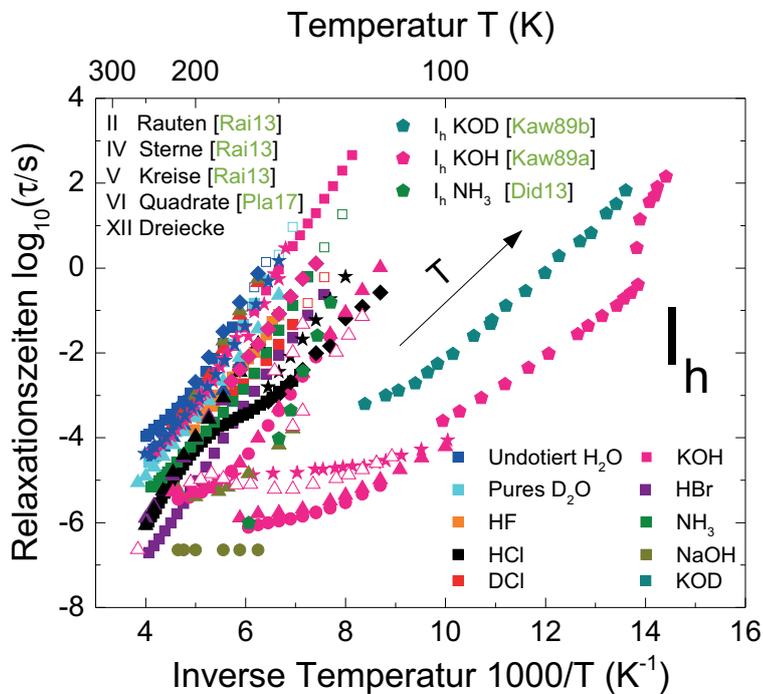


Abbildung 3.82: Zusammenfassung aller Relaxationszeiten der hexagonalen Eisphasen, die aus den gekennzeichneten Phasen und Dotierungen entstanden sind.

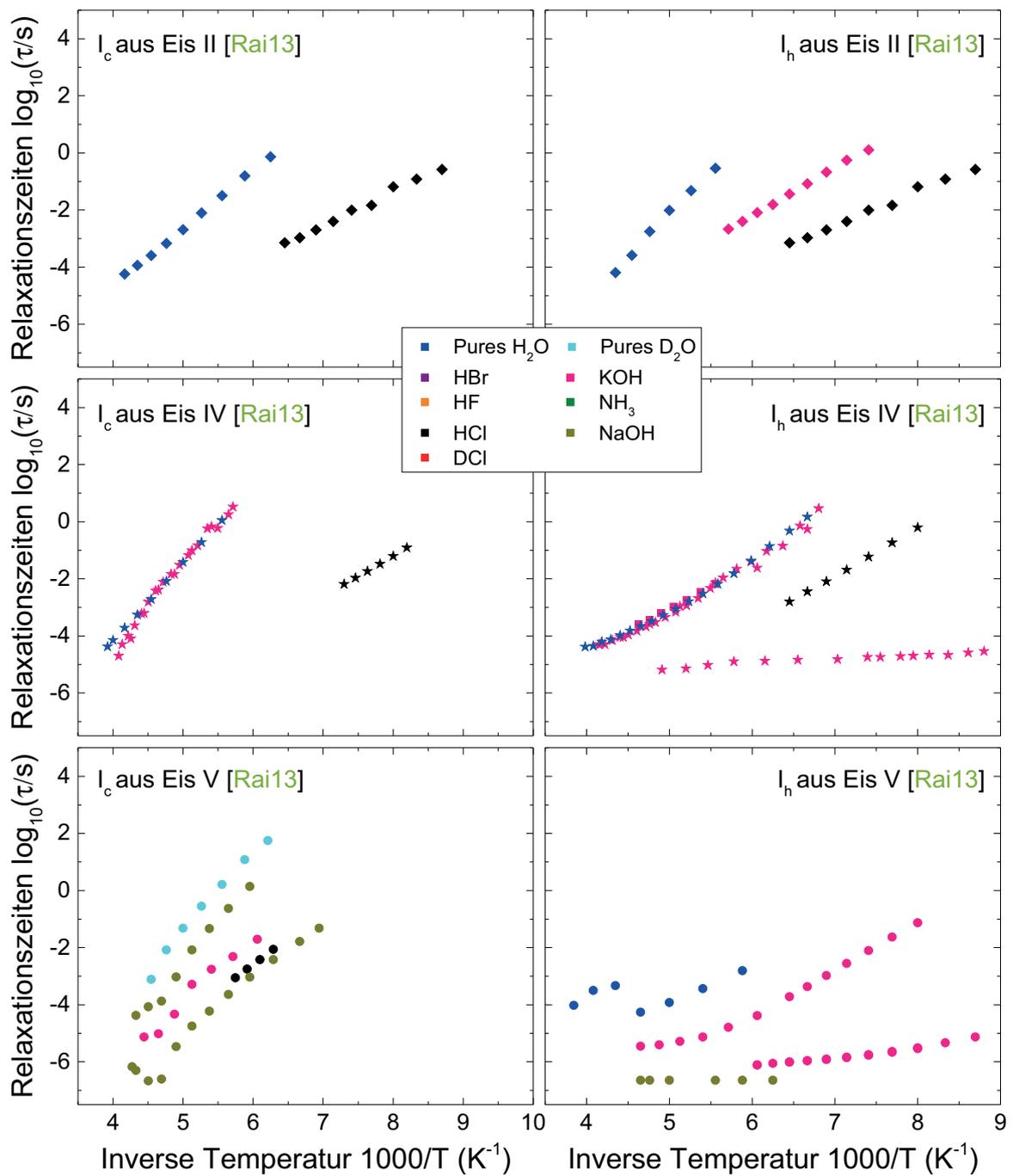


Abbildung 3.83: Zusammenfassung der Relaxationszeiten der kubischen (links) und hexagonalen Phase (rechts), die aus Eis II, Eis IV und Eis V gewonnen wurden.

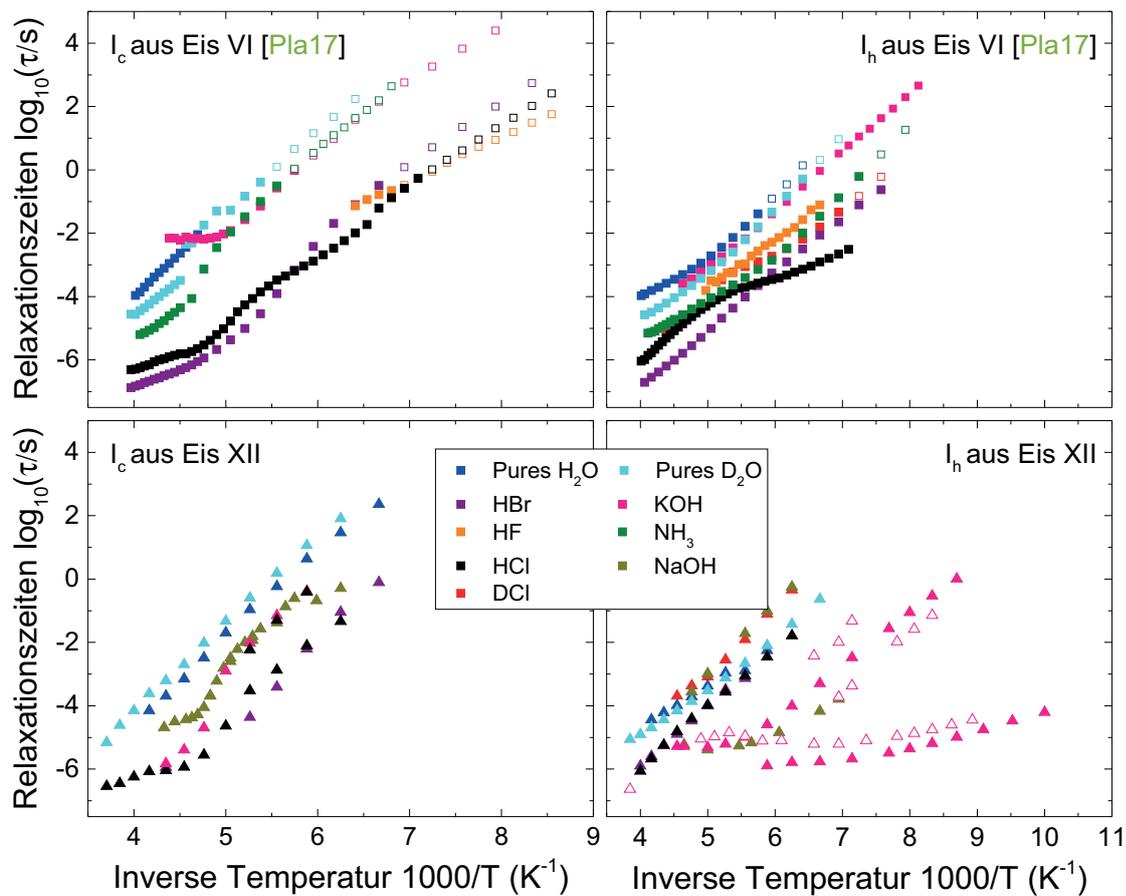


Abbildung 3.84: Zusammenfassung der Relaxationszeiten der kubischen (links) und hexagonalen Phase (rechts), die aus Eis VI und Eis XII gewonnen wurden.

Kapitel 4

Random-Walk-Simulation mit Eisregeln

4.1 Einführung

Im vorherigen Kapitel wurde der Einfluss von unterschiedlichen Dotierstoffen auf die Dynamik verschiedener Eisproben mithilfe der dielektrischen Spektroskopie gemessen. Es stellt sich heraus, dass sich die Dotierstoffe in ihrer Effektivität in den verschiedenen Phasen unterscheiden. In dem nun folgenden Teil dieser Arbeit wird nach einem mikroskopischen Unterschied in der Wirkungsweise der verschiedenen Dotierungen gesucht. Durch Random-Walk-Simulationen auf periodischen Eisgittern mit den Eisregeln als zusätzliche Restriktion wird das Zusammenspiel verschiedener Eisdefekte untersucht.

Im Unterschied zu Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) oder Molekulardynamiksimulationen (MD), bei denen in Zeitschritten von wenigen Femtosekunden eine Trajektorie durch das Berechnen von Kräften der Defekte untereinander unter Zuhilfenahme geeigneter Potentiale berechnet wird, kann eine Random-Walk-Simulation Defekte auf einer viel längeren Zeitskala in viel größeren Systemen simulieren. Rechenzeiten für hier interessante Prozesse, welche in den Größenordnungen von mehreren Sekunden liegen, wären mit MD- oder DFT-Simulationen somit nicht umsetzbar. Ferner hängen MD-Simulationen von Eis häufig stark von der Wahl des Potentials ab, da diese so konstruiert sind jeweils einzelne Eigenschaften des Wassers, wie der Dichteanomalie, der Paarkorrelationsfunktion oder der kritischen Punkte im Phasendiagramm, gut abzubilden. Daher weichen die jeweiligen Modelle in anderen Eigenschaften von Wasser, für die sie nicht speziell entwickelt wurden, von experimentell bestimmten Werten deutlich ab [Aba05, Jor83, Ber81]. Die Idee hinter den hier vorgestellten Simulationen ist die Suche nach Unterschieden der Dotierstoffe mit möglichst wenig freien Parametern. Daher wird in dieser Arbeit davon abgesehen eine Temperaturabhängigkeit in Form von Zuständen, die der Boltzmann-Verteilung folgen, zu implementieren. Eine Realisierung ist bereits in [Kol16] beschrieben, in der jedoch ionische Defekte vernachlässigt und lediglich Bjerrumrotationen durchgeführt werden. Dieses Modell wird benutzt, um Korrekturen der Grundzustandsentropie zu bestimmen. In der Diplomarbeit von Thomas Klocke [Klo16] wurden zusätzlich ionische Defekte implementiert. Durch die Benutzung eines Hamiltonoperators, der über Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Wassermoleküle definiert wird, wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Temperatur auf die

Defektdynamik untersucht. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Einführung einer Temperatur lediglich zu einer Skalierung des Gesamtdiffusionskoeffizienten führt und auf die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Defekte keinen Einfluss hat, weswegen im Rahmen dieser Arbeit auf eine Betrachtung der Temperatur verzichtet wird.

Um einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulation zu geben, wird in Abschnitt 4.2 die grundlegende Idee der Simulationen vorgestellt und im Kontext zu bereits existierenden Wassermodellen betrachtet. Im Anschluss daran wird die notwendige Random-Walk-Theorie in Abschnitt 4.3 vorgestellt, die zur Beschreibung der Defektpropagation notwendig ist. Danach wird in Abschnitt 4.4 die Erzeugung von defektfreien Eisstrukturen beschrieben. Diese Eisstrukturen werden dann in Abschnitt 4.5 auf verschiedene Eigenschaften hin überprüft. Wenn die Korrektheit der erzeugten Eiskonfigurationen überprüft ist, kann man diese Systeme dafür nutzen, um grundlegende Eigenschaften der verschiedenen Eisdefekte zu berechnen (siehe Abschnitt 4.6). In Simulationen mit periodischen Randbedingungen ist es essentiell Randeffekte durch Finite-Size-Effekte auszuschließen, was für diese Simulationen in Abschnitt 4.7 behandelt wird. Anschließend werden in Abschnitt 4.8 ganze Wassermoleküle durch Dotiermoleküle ersetzt, um die paarweisen Wechselwirkungen der Defekte miteinander zu berechnen. In Abschnitt 4.9 werden die Unterschiede in der Kooperativität anhand der radialen Paarkorrelationsfunktion näher untersucht.

4.2 Vorstellung des Eismodells

Die grundlegende Motivation der hier vorgestellten Simulationen ist das Verhalten von Defekten, die sich auf einem dynamischen Gitter, auf dem die Eisregeln für zusätzliche Obstruktion sorgen, zu untersuchen. Aus theoretischer Sicht lassen sich undotierte Eissysteme durch ein Sechs-Vertex-Modell beschreiben [Nag66]. Hier werden auf jedem Knotenpunkt (Vertex) vier Pfeile zu den benachbarten Knotenpunkten gelegt. Dabei müssen immer zwei Pfeile zum Vertex hin und zwei Pfeile von diesem weg zeigen. Im molekularen Bild gibt also ein Pfeil die Position eines Wasserstoffatoms an. Allerdings bietet das Sechs-Vertex-Modell keine Möglichkeit Eisdefekte zu berücksichtigen, da in ihm lediglich korrekte „zwei rein, zwei raus“-Konfigurationen beinhaltet sind. Eine Erweiterung dieses Modells stellt unter anderem das 14-Vertex-Modell dar, dessen zusätzliche Anzahl an Zuständen die Erzeugung von ionischen Defekten erlaubt und durch das Aneinanderlegen von geeigneten benachbarten Vertices Bjerrum-Defekte realisieren lässt [Att96]. Diese Modelle befassen sich jedoch weniger mit der Dynamik der einzelnen Zustände, sondern mit der Entropie des frustrierten Grundzustands [ZJ00, Col10]. Für eine Betrachtung der Dynamik von Eisdefekten besitzt das zugrundeliegende Modell der hier vorgestellten Simulation 16 Vertices, da es neben den H_3O^+ - und OH^- - Defekten zusätzlich die Erzeugung der durch die Dotierung entstehenden Cl^- - und NH_4^+ -Ionen ermöglicht. Dessen Zustände sind in Abbildung 4.1 skizziert. In der ersten Reihe (a) sind sechs defektfreie Zustände gezeigt, die bereits im Sechs-Vertex-Modell enthalten sind. In den zwei darauffolgenden Reihen finden sich die ionischen

Defekte H_3O^+ (b) und OH^- (c), welche im 14-Vertex-Modell bereits Berücksichtigung finden. In der letzten Reihe (d) sind abschließend die durch Dotierung mit beispielsweise Stickstoff oder Chlor notwendigen voll besetzten und leeren Zustände gezeigt. Es handelt sich bei dem hier vorgestellten Modell also um ein 16-Vertex-Modell.

Die hier vorgestellten Vertex-Modelle sind nah mit den sogenannten „Spin-Eis“-Modellen in der statistischen Physik verwandt. Bei diesen Spin-Eis-Modellen handelt es sich um Modelle für magnetische Momente (Spins), bei denen in ihrem Grundzustand, ähnlich zu den Eisregeln, zwei Spins zu den Gitternachbarn hin und zwei Spins von den Nachbarn weg zeigen. Auch diese Art von Systemen zeigt eine residuale Entropie am absoluten Nullpunkt. Dieser Zusammenhang zwischen den frustrierten Spin-Eis-Modellen und der Eisregeln wurde erstmals 1956 von Philip Anderson publiziert [And56]. 1997 konnte dann in $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ die Frustration in ferromagnetischen Systemen experimentell nachgewiesen werden [Har97]. Bis heute werden verschiedene zweidimensionale Systeme erforscht [Che16], indem zum Beispiel Wassermoleküle in Nanokapillaren aus Graphen [AS15] oder magnetische Nanostrukturen durch lithographische Verfahren erzeugt und untersucht werden [Qi08]. Zusätzlich gibt es auch Experimente, bei denen Kolloidteilchen in Laserfallen benutzt werden, um vollbesetzte Doppelmuldenpotentiale erzeugen zu können, was wiederum einem Defektpaar aus H_3O^+ - und D-Defekten entspricht [Lib15].

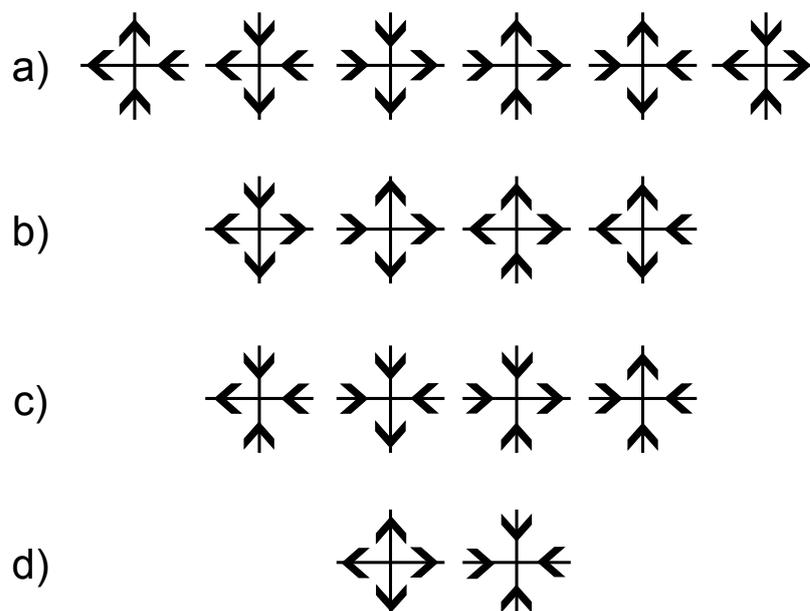


Abbildung 4.1: 16-Vertex-Modell mit seinen (a) eisregelkonformen sechs Konfigurationen, (b) vier H_3O^+ - und (c) OH^- -Defekten und (d) NH_4^+ und Cl^- Zustand.

4.3 Random-Walk-Simulation

Nachdem das Modell für das Eisgitter im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, beschreibt dieser Abschnitt die Bewegung der Defekte durch das Eis (siehe Abschnitt 1.3) Um diese Defektpropagation zu simulieren, wird eine sogenannte Random-Walk-Simulation verwendet, bei der sich der Defekt in τ einzelnen Schritten durch das Eisgitter bewegt. Dabei hinterlässt er eine Trajektorie, die sich aus diesen Einzelschritten \vec{Z}_i mit

$$\vec{R}_n(\tau) = \sum_{i=0}^{\tau} \vec{Z}_i \quad (4.1)$$

zusammen setzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl zwei- als auch dreidimensionale Eisstrukturen untersucht. Somit ist $\vec{R}_n(\tau)$ eine Trajektorie im \mathbb{R}^2 bzw. \mathbb{R}^3 , welche am Punkt $\vec{R}_n(0)$ beginnt [Fri97, Seite 165]. Die Verschiebung $\vec{R}_n(\tau) - \vec{R}_n(0)$ gibt somit an, wohin und wie weit sich ein einzelner Defekt innerhalb der Zeit nach τ Schritten fortbewegt. Da die Auswahl eines möglichen Defektschrittes zufällig gewählt wird, ist die Richtung der Verschiebung isotrop im Raum verteilt. Somit ergibt sich eine mittlere Verschiebung von

$$\langle \vec{x}(\tau) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\vec{R}_n(\tau) - \vec{R}_n(0) \right) = \vec{0}. \quad (4.2)$$

Da sich die einzelnen Defekte von ihrem Startpunkt $\vec{R}_n(0)$ entfernen, ist es sinnvoll die mittlere quadratische Verschiebung (engl. mean square displacement, oder kurz MSD)

$$\langle \vec{x}(\tau)^2 \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\vec{R}_n(\tau) - \vec{R}_n(0) \right)^2 \quad (4.3)$$

zu berechnen. Hierbei werden die quadratischen Entfernungen – und somit ausschließlich positive Zahlen – aufsummiert, über die eine Aussage über die Reichweite eines diffundierenden Defekts getroffen werden kann. Für einen gewöhnlichen Random-Walker [Lan05, Seite 61 f.] ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Schritte und der mittleren Verschiebung zu

$$\sqrt{\langle \vec{x}(\tau)^2 \rangle} \propto N^{\frac{1}{2}}. \quad (4.4)$$

Um eine Beziehung zum Diffusionskoeffizienten D herzustellen, erhält man über das Ansetzen von periodischen Randbedingungen in der Langevin-Gleichung

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion p für d Dimensionen

$$\rho(x, \tau) = \frac{\rho_0}{\sqrt{4\pi D\tau}^{\frac{n}{2}}} \exp\left(-\frac{\langle x(\tau)^2 \rangle}{4D\tau}\right). \quad (4.6)$$

Diese Gauß-Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein diffundierendes Teilchen am Ort x zur Zeit τ zu finden. Die Breite der Verteilung ist jedoch zeitabhängig und nimmt proportional zu $\sqrt{\tau}$ zu. Um nun eine Verbindung zwischen der mittleren quadratischen Verschiebung und dem Diffusionskoeffizienten herzustellen, muss das zweite Moment (also die Varianz) der Verteilung berechnet werden und man erhält schließlich

$$D = \frac{\langle x(\tau)^2 \rangle}{2d\tau}. \quad (4.7)$$

Somit lässt sich der Diffusionskoeffizient direkt aus der simulierten mittleren quadratischen Verschiebung berechnen.

4.4 Erzeugung von Eisstrukturen

Nachdem die theoretischen Grundlagen über das zugrundeliegende Modell und der Bewegung der Defektteilchen in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt wurden, wird in diesem Abschnitt die Erzeugung von verunordneten Eisstrukturen beschrieben. Für eine Beschreibung der Implementierung der Simulationen sei hier auf Anhang A verwiesen.

Bei der Simulation eines Systems verschiedener Teilchen kann lediglich eine endliche Anzahl N berücksichtigt werden. Da diese Simulation jedoch das Verhalten von Defekten in einem Kristall beschreiben soll, ist es ratsam periodische Randbedingungen zu implementieren, um Randeffekte ignorieren zu können und später die Konzentration von Defekten konstant zu halten. Dafür wird eine Einheitszelle aus den Strukturdaten der verschiedenen Eisphasen, welche über [Cha] bezogen werden, geladen und periodisch in alle Richtungen aneinandergesetzt bis die gewünschte Systemgröße erreicht ist. Da diese Einheitszellen bereits periodische Randbedingungen erfüllen, werden diese Bedingungen auch durch ein Vielfaches dieser Zelle erfüllt. Für alle Eisphasen mit einer orthogonalen Einheitszelle (d.h. mit rechteckigen Achsensystemen), also dem hexagonalen und kubischen Eis I, Eis III, Eis VI, Eis VII, Eis XII und Eis XVI, gibt es einen Vektor \vec{s} , der die Größe der Einheitszelle in allen drei Raumrichtungen beschreibt und durch den das Eis in alle drei Richtungen durch skalare Multiplikation vergrößert werden kann. Für alle anderen Eise (rhomboidrisches Eis II und Eis IV oder das monokline Eis V) werden für die verschiedenen Achsen drei Vektoren \vec{s}_i benötigt. Für diese Eisphasen ergibt sich ein Gesamtvektor für die Größe des resultierenden Systems von

$$\vec{S}_{\text{ges}} = A\vec{s}_1 + B\vec{s}_2 + C\vec{s}_3. \quad (4.8)$$

Ist nun ein System gewünschter Größe erzeugt, so erfüllt es bereits die Eisregeln und ist periodisch.

Allerdings weist dieses Eis durch die Replikation seiner Einheitszelle eine periodische Orientierungskorrelation auf. Um diese Korrelation zu verlieren und eine zufällige Protonenkonfiguration zu erhalten, ist es möglich einen Defekt in diesem Eis zu erzeugen, welcher so lange durch das Eis propagiert, bis er schließlich wieder seinen Ursprungsort bzw. einen Ort im Spiegelbild in einem der periodischen Fortsetzung („Long-Loop“-Algorithmus [Bar98]) oder einen bereits betretenen Punkt entlang des Propagationspfads („Short-Loop“-Algorithmus [Rah72, Yan79]) erreicht. Für das Beispiel in Abbildung 4.2 wird in ein geordnetes Quadrateis (a) ein OH^- -Defekt durch Entfernen eines Wasserstoffatoms am orange markierten Molekül platziert. Dabei entstehen sowohl ein OH^- -Defekt als auch ein L-Defekt. Letzterer bleibt bei der Verunordnung ortsfest und nur der OH^- -Defekt propagiert durch das System. Eine Verunordnung mit dem L-Defekt oder der anderen Kombination $\text{H}_3\text{O}^+/\text{D}$ ist auch möglich. Im nächsten Schritt (b) wird das wasserstoffbrückengebundene Proton des oberen Nachbarn herangezogen, wodurch der OH^- -Defekt einen Gitterplatz nach oben springt (grün hinterlegt). Je nach Konfiguration der umliegenden Wassermoleküle bildet sich ein Pfad durch das Eissystem (c), welcher auch über den periodischen Rand des Systems hinweg gehen kann (d). In (e) erreicht der Defekt nun zufällig seinen Ursprungsort. Hier trifft er auf den ortsfesten L-Defekt, welcher es nun ermöglicht das Eis wieder defektfrei zu bekommen, indem das zuvor entfernte Wasserstoffatom wieder hinzugefügt wird (f). Entlang des Pfades in (f) hat sich die Orientierung der Wassermoleküle geändert und das Eis ist nun etwas verunordneter als zuvor. Diese Umordnung erfolgt jedoch nur auf dem Teil des Pfades, welcher in nur eine Richtung, also entlang einer Schlaufe, durchlaufen wird. Da der „Short-Loop“-Algorithmus bei Betreten eines bereits besuchten Gitterplatz sofort den Rückweg aufsucht, auf dem die Umorientierung des ersten Durchlaufs rückgängig gemacht wird, wird in der hier vorgestellten Simulation der „Long-Loop“-Algorithmus verwendet. Dieser Algorithmus benötigt zwar eine längere Laufzeit, ist jedoch in der Lage längere Umordnungswege und somit eine bessere Verunordnung der Eisstruktur herzustellen. Die gleiche Verunordnung mit dem „Short-Loop“-Algorithmus würde mehr Mischdefekte erfordern, die insgesamt aber die gleiche Zeit wie der „Long-Loop“-Algorithmus benötigen würden. Dieser Vorgang aus Abbildung 4.2 wird nun mit mehreren Mischdefekten wiederholt, bis das Eis hinreichend verunordnet ist. Ab wann dies der Fall ist und wie man diese Unordnung quantifizieren kann, wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

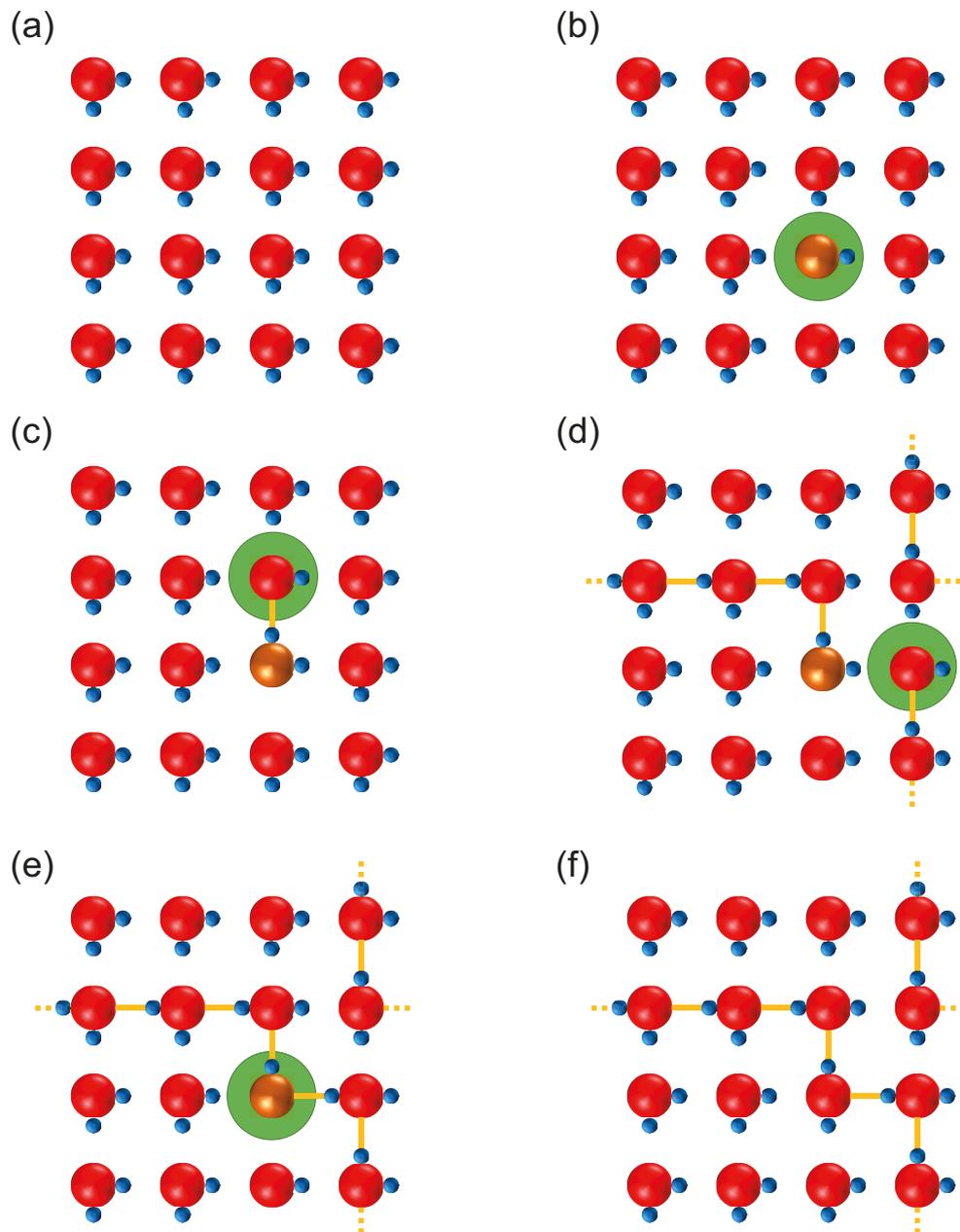


Abbildung 4.2: Erzeugung einer verunordneten Eisstruktur am Beispiel des zweidimensionalen Quadratisches. (a) Eine vollständig geordnete Eiskonfiguration aus 4x4 Wassermolekülen, welche mithilfe des „Long-Loop“-Algorithmus verunordnet werden soll. (b) Dazu wird ein OH⁻-Defekts an einem zufällig ausgewählten Wassermolekül durch Entfernen eines Wasserstoffatoms erzeugt. (c) Durch Akzeptieren eines vorher nur über Wasserstoffbrücken gebundenen Wasserstoffatoms kann der Defekt durch das Eis propagieren. (d) Dies geschieht auch über die Grenzen des minimalen Abbilds des Systems hinweg. (e) Der Defekt propagiert durch das System bis er zufällig wieder zu seinem Startpunkt gelangt. (f) Hier kann der Defekt durch Zurückgeben des in (a) entfernten Wasserstoffatoms entfernt werden. Durch die Propagation des Defekts haben sich alle Moleküle, die auf dem Weg des Defekts besucht wurden, reorientiert und das gesamte Eis damit partiell verunordnet.

4.5 Validierung der Eisstrukturen

Nachdem ein Eissystem erzeugt und verunordnet wurde, sollen in diesem Abschnitt verschiedene Kriterien erläutert werden, die die Eiskonfigurationen zu erfüllen haben. Darunter zählen das verschwindende Dipol- und Quadrupolmoment für ungeordnete Strukturen, eine gleichmäßige Zustandsverteilung, die Schleifenlängen des „Long-Loop“-Algorithmus und die Tatsache, dass die Orientierungskorrelation (Kirkwood-Faktor) den analytisch berechneten Werten entspricht.

4.5.1 Dipol- und Quadrupolmoment

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, geht die Verunordnung des Systems stets von einer geordneten Startkonfiguration aus (siehe Abbildung 4.2(a)). Im Fall des Quadratischeis zeigt der Dipolvektor jedes Moleküls i

$$\vec{\mu}_i = \sum_{j=1}^2 q_j \vec{r}_i \quad (4.9)$$

mit seinen beiden Wasserstoffatomen der Ladung q im Abstand r in die gleiche Richtung. Daher entsteht ein maximales Gesamtdipolmoment

$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i. \quad (4.10)$$

Verunordnen nun mehrere Mischdefekte m dieses System aus N Molekülen, so verringert sich das Gesamtdipolmoment. Es stellt sich heraus, dass für größere Systeme auch eine höhere Anzahl an Mischdefekten benötigt wird, um das System zu verunordnen. Um jedoch alle Systemgrößen miteinander zu vergleichen, ist in Abbildung 4.3 das skalierte Dipolmoment $|\vec{\mu}_{\text{tot}}(m)/\vec{\mu}_{\text{tot}}(0)|$ über $m/m_{0,01}$ des kubischen Eises dargestellt (gefüllte Symbole). Hierbei ist die x-Achse auf den Punkt skaliert, an dem das makroskopische Dipolmoment auf 1% abgefallen ist. Mit zunehmender Systemgröße fällt auf, dass die Kurven eine ähnliche Form haben und sich durch die Skalierung übereinander legen lassen. Nicht nur das Dipolmoment, sondern auch das Quadrupolmoment verschwindet in einem ungeordneten Kristall. Dafür werden die Matrixelemente des Quadrupoltensors

$$Q_{ij} = \sum_l q_l (3r_{il}r_{jl} - |\vec{r}_i| \delta_{ij}) \quad (4.11)$$

des Eissystems berechnet. Dabei ist q_l die Ladung des l -ten Atoms an der Stelle $r = (r_{xl}, r_{yl}, r_{zl})$ und dem Kronecker-Delta δ_{ij} . In Abbildung 4.3 ist die Spektralnorm des Quadrupoltensors $\|Q\|_2$ gezeigt (offene Symbole). Sowohl die Dipolmomente als auch die Quadrupolmomente der verschiedenen Systemgrößen zeigen das gleiche Verhalten bei geeigneter Skalierung, da die beiden Größen proportional zueinander sind [Hay97]. In der Legende der Abbildung 4.3 lässt sich ferner ablesen, ab wann die Mischdefekte m die Polarisierung auf einen Prozent abgebaut haben. Man sieht, dass mit zunehmender Systemgröße die benötigte Anzahl an Mischdefekten kaum noch ansteigt. Da es sich hier um geschlossene Schleifen handelt, wird die Wahrscheinlichkeit auf dem

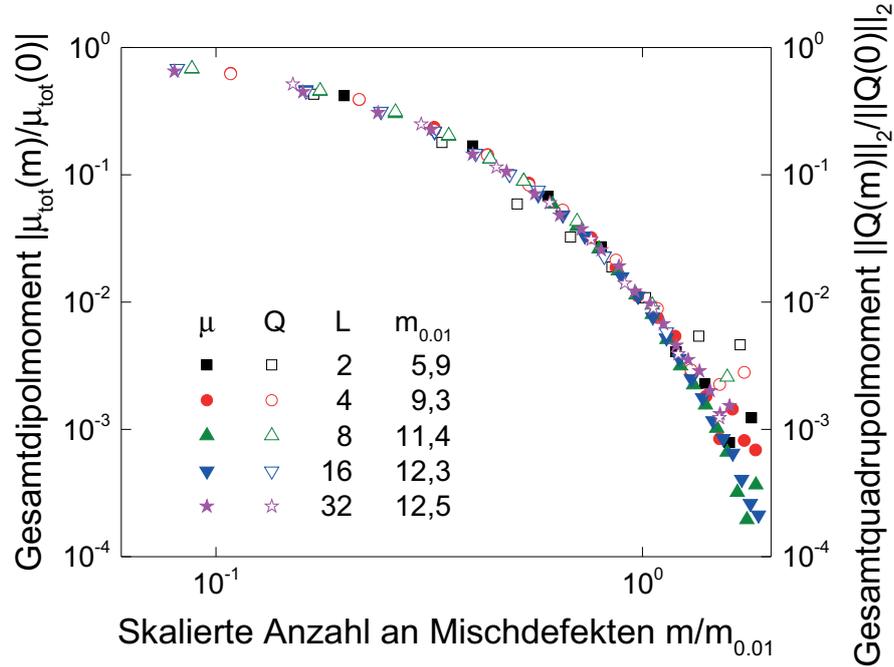


Abbildung 4.3: Zerfall des Gesamtdipol- (gefüllte Symbole, linke Achse) und Quadrupolmoments (offene Symbole, rechte Achse) durch Verunordnung nach m Mischdefekten in verschiedenen Systemgrößen der Kantenlänge L im hexagonalen Eis. Die x-Achse ist dabei durch den Wert $m_{0,01}$ skaliert, bei dem das Dipolmoment noch 1 % des Anfangswerts besitzt.

Ursprungsort des Defekts zu landen bei größeren Systemen immer kleiner, weswegen die Länge der Schleifen l gemäß

$$l \propto L^d \quad (4.12)$$

exponentiell steigt. In Abbildung 4.4 ist die Abhängigkeit der Schleifenlänge S von der Systemgröße L gezeigt. Für einen gewöhnlichen Random-Walk ohne Eisregeln gibt es eine quadratische Abhängigkeit zur Systemgröße in zwei Dimensionen (schwarze gestrichelte Linie) und in drei Dimensionen (rote gestrichelte Linie) ist $d = 3$. Die Eisregeln reduzieren diesen Exponenten auf $d_{2D} = 1,67 \pm 0,02$ beim Quadratischeis und $d_{3D} = 2,9 \pm 0,05$ für die Hochdruckeisphasen. Der zweidimensionale Wert ist in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $d = 5/3$ [Bar98]. Abbildung 4.5 zeigt, dass der Zerfall des Dipolmoments unabhängig von der Topologie der Eisstruktur vonstatten geht. Hier sind verschiedene Eisstrukturen mit einer ähnlichen Systemgröße von $N \approx 2500$ gezeigt. Alle Systeme zeigen das gleiche Verhalten bei gleichen Skalierungsfaktoren $m_{0,01}$. Somit haben die in Abschnitt 1.5 beschriebenen Unterschiede in der Topologie, wie die verschiedenen Ringgrößen, keinen Einfluss auf die Schleifenlänge und somit auf die Verunordnungsfähigkeit der Defekte. Da die Strukturdateien einiger Eisphasen (Eis III, VII, XII und XVI) bereits verunordnet von [Cha] bezogen werden, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die betreffenden Eisphasen mithilfe eines Metropolis-Algorithmus,

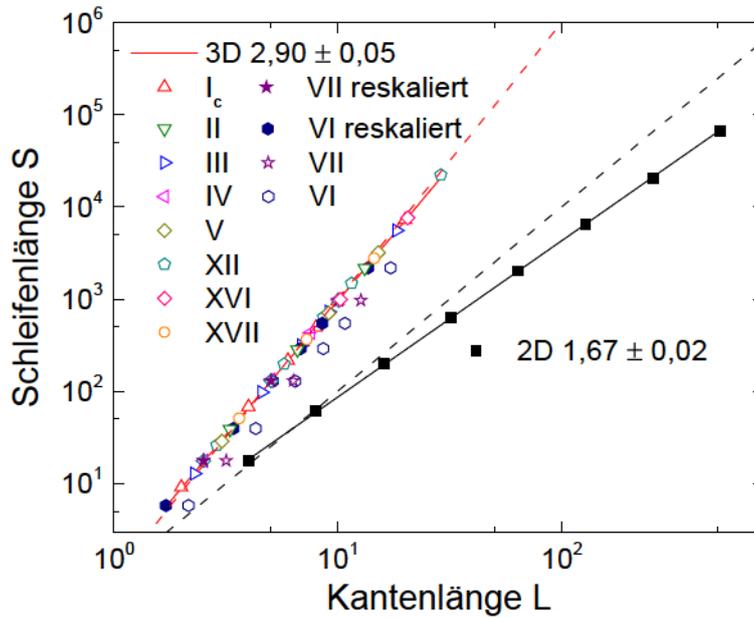


Abbildung 4.4: Bestimmung der Schleifenlänge der Mischdefekte in Abhängigkeit der Kantenlänge L für die verschiedenen Eisphasen. Für das Quadratisches lässt sich für den Exponenten in Gleichung 4.12 ein Wert von $1,67 \pm 0,02$ bestimmen, während sich für die dreidimensionalen Strukturen ein Exponent von $2,90 \pm 0,05$ ergibt. Damit skaliert die Schleifenlänge für die verschiedenen Eisphasen ungefähr mit dem Volumen des Systems (gestrichelte Linien). Da es sich bei den Eisphasen VI und VII um zwei nicht verbundene Gitter handelt, können die Mischdefekte nur auf der Hälfte der Wassermoleküle propagieren. Nach der Reskalierung der Systemgröße um den Faktor 2 (gefüllte Symbole) fallen auch die Schleifenlängen dieser beiden Eisphasen mit den Anderen auf eine Linie.

wie er in [Bar93] näher beschrieben ist, geordnet wurden, um anschließend den Zerfall des Dipolmoments durch die Mischdefekte zu beobachten. Obwohl gemäß der Legende in Abbildung 4.3 die Anzahl der Mischdefekte selbst bei großen Eissystemen nicht über 13 hinauswachsen, die benötigt werden, um die Polarisierung auf einen Wert von einem Prozent zu reduzieren, so steigt trotzdem die Rechenzeit wegen der exponentiell ansteigenden Schleifenlänge der Mischdefekte. Aus diesem Grund wird für die späteren Simulationen eine allererste Verunordnung mit $m = 100$ durchgeführt und das System anschließend abgespeichert.

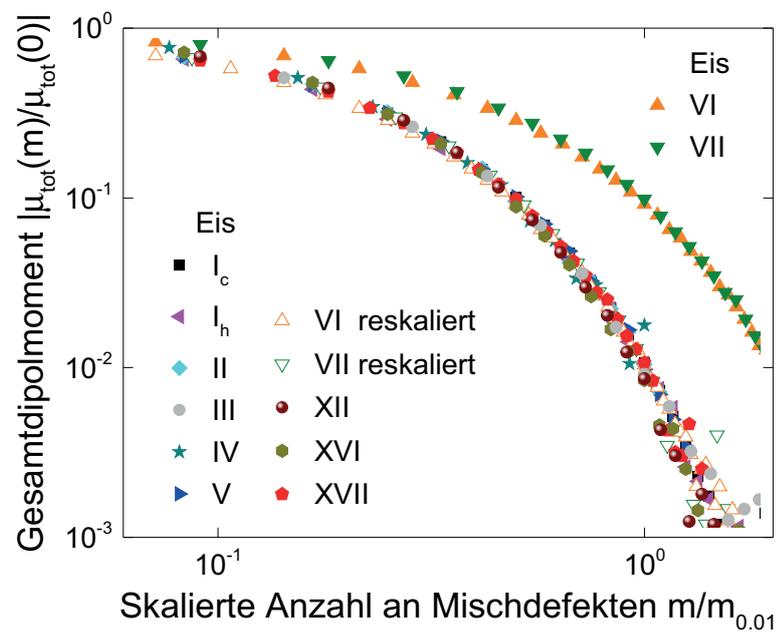


Abbildung 4.5: Zerfall des Dipolmoments für verschiedene Hochdruckphasen mit einer Molekülanzahl von $N \approx 2500$. Ähnlich zu Abbildung 4.3 ist auch hier die x-Achse auf den Wert skaliert, an dem das Dipolmoment noch 1% der Anfangspolarisation besitzt. Lediglich Eis VI und VII stechen dabei heraus, was darauf zurückzuführen ist, dass es sich bei diesen Strukturen um zwei nicht verbundene, interpenetrierende Netzwerke handelt. Somit verunordnet ein Defekt lediglich ein Untergitter und man benötigt die doppelte Anzahl an Mischdefekten. Daher ist der Skalierfaktor für die beiden Phasen $m_{0,01,VI} = 24$.

4.5.2 Orientierungsverteilungen

Obwohl das Dipol- und Quadrupolmoment eines Systems gleich null ist, heißt dies nicht zwangsläufig, dass das System völlig zufällig und unkorreliert vorliegt. Daher ist es wichtig die möglichen Zustände zu charakterisieren und auf eine gleichmäßige Verteilung zu überprüfen. In Abbildung 4.6 sind die sechs verschiedenen Konfigurationsmöglichkeiten im Quadrateis gezeigt. Diese resultieren aus den vier Bindungen zu den Nachbarn, die mit zwei Wasserstoffatomen besetzt werden können. Im kubischen und hexagonalen Eis schließen alle HOH-Konfigurationen den Tetraederwinkel ein, siehe Abschnitt 1.5. Das Quadrateis stellt jedoch einen Sonderfall dar, da die Topologie aus den dreidimensionalen Strukturen in zwei Dimensionen projiziert wird. Daraus resultieren die Konfigurationen (5) und (6) in Abbildung 4.6. Diese Anordnungen haben die Eigenschaft, dass sie kein Dipolmoment besitzen. Außerdem kommen sie häufiger vor (jeweils 19 %) als die gebogenen Zustände (1)-(4) (jeweils 15,5 %) [Leb68, Siehe Referenz 74.] [Lie72, Seite 450]. Diese Verteilung der Zustände können durch die hier vorliegende Simulation bestätigt werden. Für die dreidimensionalen Eisphasen gibt es keine Bevorzugung einer Konfiguration gegenüber einer Anderen. Daher treten in ihr alle möglichen Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Dies konnte durch die Simulation reproduziert werden.

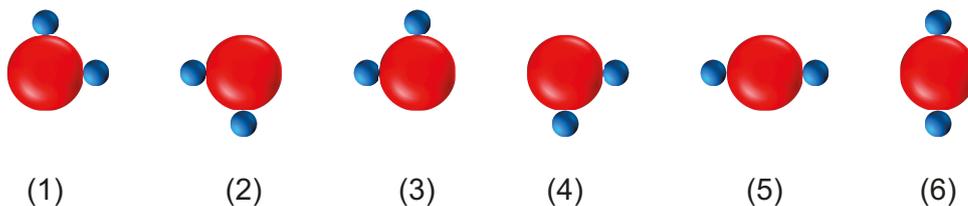


Abbildung 4.6: Sechs mögliche Zustände in Quadrateis. [Bar98]

4.5.3 Kirkwood-Faktor

Obwohl in Abschnitt 4.5.2 die Zufälligkeit der auftretenden Eiskonfigurationen beschrieben wurde, bestehen jedoch immer noch Korrelationen zwischen den Orientierungen der Moleküle. Stellt man sich ein Gitter mit zufällig gewürfelten Zuständen vor, so ist klar, dass diese keinerlei Korrelationen aufweisen. Die Anwendung der Eisregeln schließt jedoch einige Konfigurationsmöglichkeiten aus, weswegen eine Orientierungskorrelation zwischen den einzelnen Molekülen durch diese Regeln impliziert wird. Diese Orientierungskorrelation lässt sich über

$$g_K = 1 + \sum_{j=2}^N \langle \vec{\mu}_C \cdot \vec{\mu}_j \rangle \quad (4.13)$$

berechnen. Hierbei ist $\vec{\mu}_C$ die Orientierung eines beliebig gewählten Moleküls und $\vec{\mu}_j$ die Orientierung jedes anderen der $N - 1$ Moleküle. Die 1 ist dabei die Autokorrelation des gewählten Moleküls mit sich selbst. Da die Korrelation erwartungsgemäß mit steigendem Abstand

	$g_{K,sim}$	$g_{K,theo}$	$g_{K,exp}$
Quadratisches Eis	$2,867 \pm 0,003$	2,865 [Yan79]	-
I _h	$3,01 \pm 0,01$	3,005 [Nag74, Sur00]	3,3 [Wil65]
I _c	$3,00 \pm 0,01$	2,99584 [Gob72]	-
II	$2,86 \pm 0,02$	-	-
III	$2,49 \pm 0,02$	2,3697 [Joh84]	2,7 [Wil65]
IV	$2,89 \pm 0,01$	2,7945 [Joh84]	-
V	$2,64 \pm 0,01$	2,3930 [Joh84]	2,9 [Wil65]
VI	$2,84 \pm 0,01$	2,8306 [Joh84]	3,4 [Wil65]
VII	$3,00 \pm 0,01$	-	-
XII	$2,79 \pm 0,01$	-	-
XVI	$2,94 \pm 0,02$	-	2,9 [Joh81]
XVII	$2,92 \pm 0,01$	-	-

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Kirkwood-Faktoren für verschiedene Eisphasen im Vergleich mit analytisch berechneten und experimentell gemessenen Werten.

abnimmt, werden in Abbildung 4.7 systemgrößenabhängige Kirkwood-Faktoren für die verschiedenen Eisphasen gezeigt. Es ist zu erkennen, dass ab einer Systemgröße $N > 1000$ die Orientierungskorrelationsabhängigkeit vernachlässigbar klein geworden ist und der Kirkwood-Faktor auf einen endlichen Wert sättigt. Ein Vergleich mit analytischen und experimentellen Werten für die in dieser Simulation bestimmten Korrelationsfaktoren ist in Tabelle 4.1 zu sehen. Die simulierten Werte stimmen dabei mit den theoretischen Werten für das Quadratische Eis, sowie für das hexagonale und kubische Eis gut überein. Die analytisch berechneten Korrelationsfaktoren der Hochdruckeisphasen III bis V (siehe [Joh84]) sind deutlich geringer als die experimentell gemessenen (siehe [Wil65]) und die in dieser Arbeit simulierten Werte. Dabei ist zu beachten, dass Johari *et al.* die Kirkwoodfaktoren anhand der molekularen Struktur der jeweiligen Eisphase lediglich bis zum dritten Nachbarn berechnen (für eine genauere Beschreibung des Verfahrens sei hier auf [Joh80] verwiesen). Allerdings ist die Korrelation zu größeren Nachbarschaften nicht zu vernachlässigen [Rah72]. So konnten Rahman und Stillinger außerdem zeigen, dass für die Moleküle in der dritten Nachbarschaft eine starke negative Korrelation besteht, für die fünfte aber wieder ein nicht zu vernachlässigender positiver Anteil. Für die Eisphase VI wiederum stimmt der analytisch berechnete Wert mit dem hier simulierten Wert gut überein. Beim Vergleich mit den experimentell gewonnenen Werten für die Kirkwoodfaktoren fällt auf, dass diese tendenziell größer als die aus den Simulation berechneten Werte sind. Eine Möglichkeit für diese Abweichung zu den experimentell gemessenen Werten können lokale Feldkorrekturen sein, die in polaren Stoffen nicht zu vernachlässigen sind, jedoch in den Simulationen nicht berücksichtigt werden [Kir40].

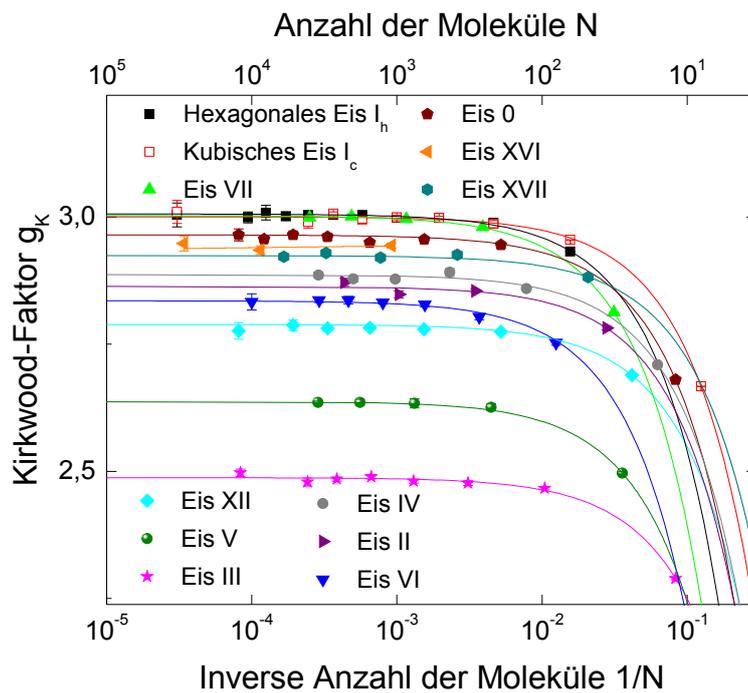


Abbildung 4.7: Finite-Size-Scaling des Kirkwoodfaktors g_K für alle in dieser Arbeit untersuchten Eisphasen. Dafür sind die systemgrößenabhängigen Kirkwoodfaktoren über der inversen Anzahl der Moleküle N^{-1} aufgetragen. Die extrapolierten Werte für unendlich große Eissysteme sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst und werden sowohl mit analytischen, als auch experimentell gewonnenen Werten verglichen. Die Linien sind Geraden in der linearen Darstellung, wodurch sich die Werte für unendlich große Systeme in der halblogarithmischen Darstellung nur abschätzen lassen.

4.6 Dynamik einzelner Defekttypen

Nachdem die Eisstrukturen erzeugt und ihre Unordnung hinreichend untersucht wurden, kann mit der eigentlichen Simulation begonnen werden. Dafür werden im einfachsten Fall Defekte des gleichen Typs erzeugt und deren Dynamik untersucht. Dies geschieht durch Hinzufügen oder Entfernen eines Wasserstoffatoms, wobei gleichzeitig ein ionischer und ein Bjerrum-Defekt erzeugt wird. In diesem Abschnitt sollen aber lediglich die jeweils genannten Defekttypen bewegt werden, wohingegen die Defekte des anderen Typs an ihrem Erzeugungsort verbleiben. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass auch im Bereich der hier untersuchten Defektkonzentrationen von einigen Prozent eine Coulomb-Wechselwirkung der ionischen Defekte, die eine Ladung $\pm e$ tragen, nicht grundsätzlich zu vernachlässigen ist. Auch die Bjerrum-Defekte können als „entropische Ladungen“ betrachtet werden und sollten somit miteinander wechselwirken [Kol16]. Allerdings soll diese Arbeit hauptsächlich die Interaktion zwischen den verschiedenen Defektarten auf den unterschiedlichen Topologien der Eisphasen untersuchen, die durch das unterschiedliche Blocken und Entblocken entropisch Einfluss aufeinander nehmen können. Zudem zeigen MD-Simulationen, dass in den protonenungeordneten Eisphasen, die im folgenden ausschließlich in dieser Arbeit simuliert werden, alle durch die Eisregeln erlaubten Konfigurationen eines Wassermoleküls energetisch gleichwertig sind [Kol16]. Daher ist der hier verwendete Ansatz, die Bewegung der Wasserstoffatome wie nicht-wechselwirkende Kugeln auf einem Abakus zu modellieren, annehmbar. In Abbildung 4.8(a) sind mittlere quadratische Verschiebungen für alle vier Defekttypen im kubischen Eis mit einer Kantenlänge von zehn Molekülen dargestellt. In dieses Eissystem wurden zeitgleich 30 Defekte implementiert und abwechselnd bewegt, was einer Defektkonzentration von $c = 0,03$ entspricht. Es ist zu erkennen, dass die Verschiebungen für die $\text{OH}^-/\text{H}_3\text{O}^+$ und L/D Paare identisch sind, und im Bereich für kleine Anzahl an Schritten vom Verhalten eines freien Random-Walks (schwarze Linie) abweichen, bis sie schließlich parallel zu diesen verlaufen. In der Darstellung des Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 4.7 ist das Verhalten leichter zu erkennen. In Abbildung 4.8(b) ist der Unterschied zwischen den ionischen und Bjerrum-Defekten deutlicher zu erkennen. Dieser Unterschied liegt darin begründet, dass die verschiedenen Defekttypen unterschiedliche Defektsprünge vollziehen. Die ionischen Defekte befinden sich am Ort eines Sauerstoffatoms und können durch Abgabe oder Annahme eines Wasserstoffatoms mit einem Nachbarsauerstoff den Defekt zu diesem weitergeben. Der Defekt bewegt sich dabei um den Abstand a zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Bjerrum-Defekte befinden sich auf dem Mittelpunkt der Verbindungslinie zwischen zwei Sauerstoffatomen (siehe Abbildung 4.9). Die effektive Gitterkonstante a^* für die Bewegung der Bjerrum-Defekte lässt sich so mit

$$a^* = \sqrt{\frac{1}{2}a^2(1 - \cos \theta)}, \quad (4.14)$$

wobei θ den O-O-O-Winkel repräsentiert, berechnen. Im kubischen und hexagonalen Eis, bei denen der Winkel θ dem Tetraederwinkel $109,47^\circ$ entspricht, ergibt sich ein Verhältnis vom $(a/a^*)^2 = \frac{3}{2}$, welches sich in der Berechnung der mittleren quadratischen Verschiebung und des

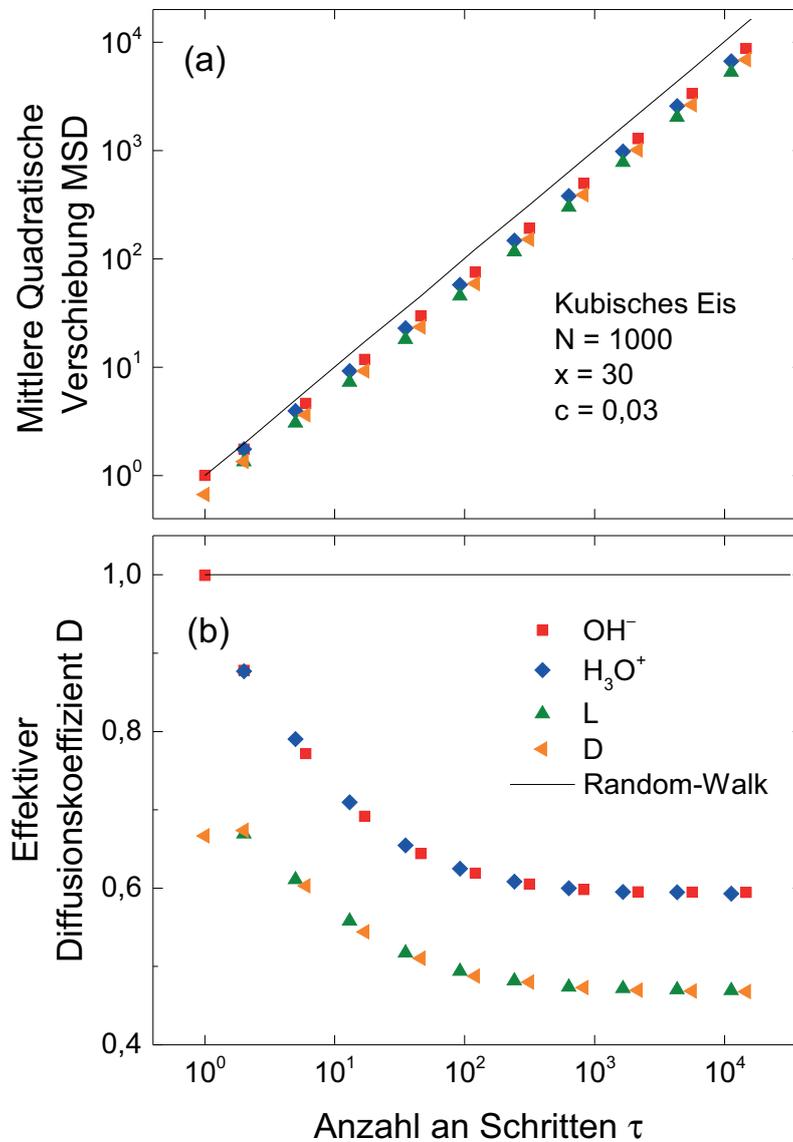


Abbildung 4.8: (a) Mittlere quadratische Verschiebung von $x = 30$ OH^- - (rote Quadrate), H_3O^+ - (blaue Rauten), L- (grüne nach oben gerichtete Dreiecke) bzw. D-Defekten (orangene nach links gerichtete Dreiecke) in kubischem Eis. Bei einer Systemgröße von 1000 Molekülen entspricht dies einer Konzentration von $c = 0,03$. Zur Orientierung ist die mittlere quadratische Verschiebung eines Random-Walkers ohne Eisregeln als schwarze Linie dargestellt. Im Vergleich dazu ist zu erkennen, dass die Eisdefekte eine kleinere mittlere quadratische Verschiebung zeigen. Deutlicher wird der Unterschied jedoch erst in der Auftragung als effektiver Diffusionskoeffizient (b), welcher über Gleichung 4.7 mit dem MSD miteinander verbunden ist. Während ein freier Random-Walker einen konstanten Diffusionskoeffizient aufweist, nimmt der Diffusionskoeffizient der jeweiligen protonischen Defekte ab. Die Diskrepanz zwischen den Diffusionskoeffizienten der ionischen und Bjerrum-Defekten wird durch die unterschiedlichen Sprunglängen verursacht (siehe Abbildung 4.9 und Gleichung 4.14).

Diffusionskoeffizient niederschlägt. Beim Quadratischeis, wo der Winkel lediglich $\theta = 90^\circ$ beträgt, bewegen sich die Bjerrum-Defekte auf einem 45° gedrehten Gitter mit der effektiven Gitterkonstante $a = \sqrt{2}a^*$.

Des Weiteren ist in [Abbildung 4.8\(b\)](#) ein Abfall der effektiven Diffusionskoeffizienten zu erkennen, bis sie bei ca. 2×10^3 Schritten in den Bereich konstanter Diffusion übergehen. Im ersten Defektschritt gleichen die Diffusionskoeffizienten der ionischen Defekte noch dem eines gewöhnlichen Random-Walks auf dem Diamantgitter, welches dem Sauerstoffgitter des kubischen Eises gleicht, da sich jeder Defekt um exakt einen Gitterplatz a vom Startpunkt entfernt. Nun führen jedoch die Eisregeln dazu, dass bei jeder Defektbewegung der Rückweg möglich ist und lediglich ein Defektsprung zu einem anderen Platz erlaubt ist. Die zwei anderen Defektbewegungen sind wegen der Eisregeln verboten. Dies führt zu einer Obstruktion, die den Diffusionskoeffizienten kleiner werden lässt. Erst im Limes langer Zeiten oder hier vieler Defektschritte τ fällt der Diffusionskoeffizient auf einen konstanten Wert ab. Ferner fällt auf, dass das Verhältnis von ionischen und Bjerrum-Defekten mit zunehmender Schrittzahl abnimmt. Während für den ersten Schritt, wie bereits in diesem Abschnitt beschrieben, ein Verhältnis von $\frac{3}{2}$ im Diffusionskoeffizienten zu sehen ist, nimmt dieser immer weiter ab, bis er im Endplateau einen Wert von 1,3 annimmt. Während die mittlere quadratische Verschiebung und der daraus abgeleitete Diffusionskoeffizient für einen Schritt noch unter Berücksichtigung aller Konfigurationsmöglichkeiten der Eismoleküle analytisch berechnet werden können, so übersteigt die Anzahl der Möglichkeiten bereits für wenige Defektschritte eine Berücksichtigung aller Konfigurationen, weswegen an dieser Stelle nur eine qualitative Begründung für die Abnahme des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten für die beiden Defekttypen gegeben werden können. Betrachtet man die Defektbewegung von ionischen und Bjerrum-Defekten, so fällt auf, dass ein Bjerrumdefektschritt zwischen zwei defektfreien H_2O -Molekülen zu vier verschiedenen Positionen propagieren kann (siehe [Abbildung 4.10\(a\)](#)). Bei ionischen Defekten sorgt entweder das verbleibende Wasserstoffatom bei OH^- -Defekten dafür, dass dorthin kein weiteres Wasserstoffatom angenommen werden kann, oder alternativ beim H_3O^+ -Defekt das eine fehlende kovalent-gebundene Wasserstoffatom, dass nicht an ein Nachbarwassermolekül abgegeben werden kann (siehe [\(b\)](#)). Dadurch kann sich ein ionischer Defekt nur zu drei Plätzen bewegen. Dies bedeutet jedoch auch, dass ionische Defekte mit einer Wahrscheinlichkeit von

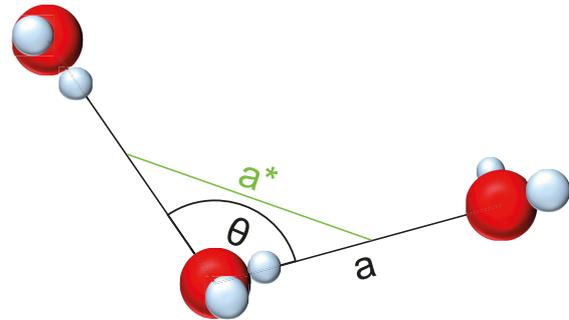


Abbildung 4.9: Unterschiedliche Gitterlängen für ionische Defekte, die die Strecke a von einem Sauerstoffatom zum nächsten zurücklegen, und Bjerrum-Defekte, welche die Distanz a^* zwischen den Mittelpunkten von zwei Sauerstoffatomen überbrücken.

$\frac{1}{3}$ einen Sprung dorthin zurück machen, von wo sie im vorherigen Schritt gekommen sind. Bei Bjerrum-Defekten ist diese Wahrscheinlichkeit mit $\frac{1}{4}$ geringer, was wiederum bedeutet, dass die Diffusionskoeffizienten der ionischen Defekte D_I stärker abfallen als die der Bjerrum-Defekte D_B . Somit sinkt das Verhältnis zwischen diesen Diffusionskoeffizienten von $D_I(0)/D_B(0) = \frac{3}{2}$ auf $D_I(\tau \rightarrow \infty)/D_B(\tau \rightarrow \infty) = 1,3$. Durch die identische lokale Topologie der Eismoleküle und der Defektbewegung auf den Molekülen ist das Argument sowohl für zwei als auch für drei Dimensionen gültig.

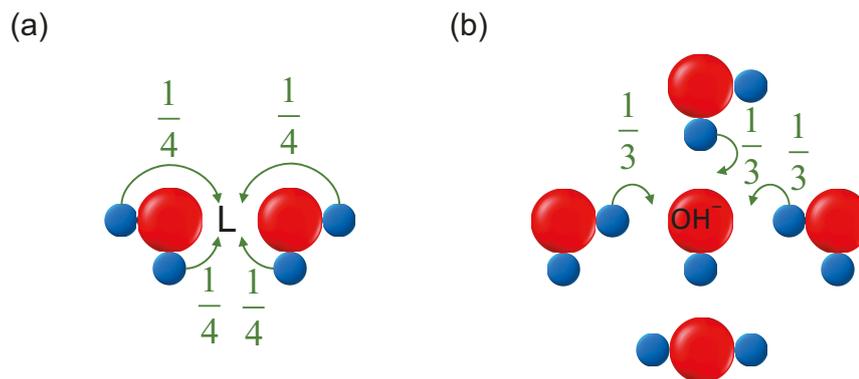


Abbildung 4.10: Propagationmöglichkeiten für (a) Bjerrum-Defekte und (b) ionische Defekte im Vergleich. Durch Rotation eines der vier Moleküle kann sich ein Bjerrum-Defekt an vier verschiedene Stellen bewegen. Bei den ionischen Defekten können diese jedoch nur durch Annahme oder Abgabe eines Protons zu drei benachbarten Sauerstoffen propagieren.

4.7 Einfluss des Finite-Size-Effekts auf die Defektdiffusion

Bei der Simulation dynamischer Systeme, in denen Teilchen durch beliebige Wechselwirkungen miteinander interagieren, treten sogenannte Finite-Size Effekte auf [Lew94, Hor96]. Während ein 1 g schwerer Eiswürfel bereits aus 3×10^{22} Wassermolekülen besteht, ist die Anzahl der zu simulierenden Teilchen um Größenordnungen kleiner. Im Rahmen dieser Arbeit werden Systemgrößen bis hin zu ca. 10^5 Wassermolekülen untersucht. Es ist daher wichtig den Einfluss der gewählten Systemgröße auf die Observablen der Simulation zu untersuchen, was in diesem Abschnitt geschieht. Dafür wird durch ein sogenanntes Finite-Size Scaling durch die Skalierung mit der Systemgröße eine Observable für ein unendlich großes System extrapoliert. In Abbildung 4.11 ist der effektive Diffusionskoeffizient für jeweils zwei Defekte in unterschiedlichen Systemgrößen gezeigt. Dies bedeutet, dass mit steigender Systemgröße die Konzentration stetig abnimmt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Abbildung 4.8 ist hier zu sehen, dass zusätzlich zu der Abnahme des Diffusionskoeffizienten aufgrund der Obstruktion durch die Eisregeln eine weitere Stufe auftritt, welche sich mit steigender Systemgröße hin zu größeren Schrittzahlen verschiebt. Trägt man beispielsweise den Wert von $\tau_{0,075}$, also den Wert für die Schrittzahl an

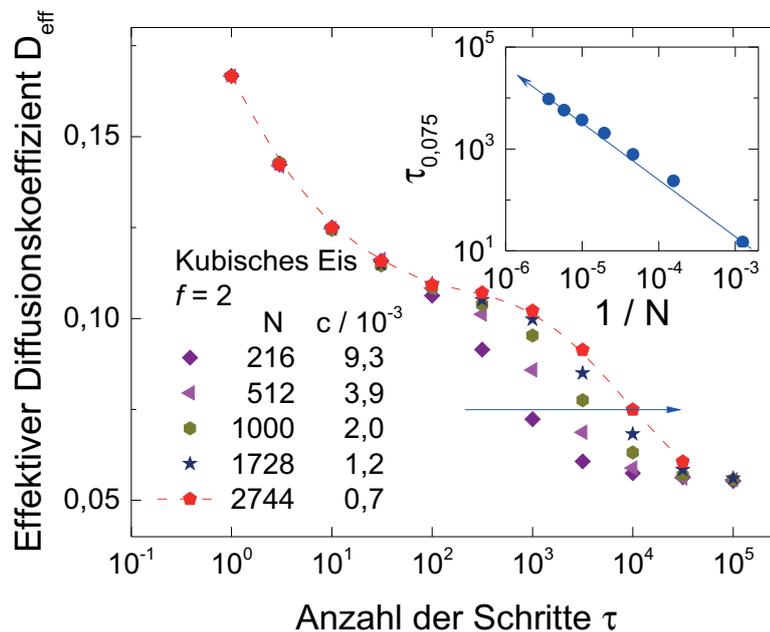


Abbildung 4.11: Finite-Size Scaling mit konstanter Anzahl an OH^- -Defekten, $f = 2$, in größer werdenden Systemen mit N Wassermolekülen, was zu einer geringeren Defektkonzentration führt. Die rote gestrichelte Linie dient lediglich als Orientierungshilfe. Im Einschub ist $\tau_{0,075}$, also die Anzahl der Schritte, bei dem der Diffusionskoeffizient den Wert 0,075 und damit ungefähr auf der Mitte der zweiten Stufe (siehe blauen Pfeil), über der inversen Molekülanzahl aufgetragen. Durch die doppellogarithmische Auftragung lässt sich daraus schließen, dass die zweite Stufe nicht auf einen endlichen Wert für $N \rightarrow \infty$ extrapoliert.

dem die Diffusionskoeffizienten den Wert 0,075 annehmen (siehe blauer Pfeil in Abbildung 4.8), über der inversen Systemgröße $1/N$ auf, so ergibt sich der Graph im Einschub. Zu erkennen ist eine Ausgleichsgerade in der doppelt-logarithmischen Darstellung. Dies bedeutet, dass für immer größer werdende Systeme die zweite Stufe zu immer größeren Zeiten verschiebt. Diese Stufe ist somit ein Finite-Size Effekt, da sie allein von der Größe des gewählten Systems abhängt.

Dieses Scaling wurde mit einer geringen, konstanten Anzahl an Defekten durchgeführt. Eine andere Möglichkeit ist die Systemgröße zu variieren und dabei die Defektkonzentration konstant zu halten. Die Ergebnisse dieses Vorgehens sind in Abbildung 4.12 zusammengefasst. Auch hier ist für ein kleines System (lila Dreiecke) ein zweistufiger Abfall von D_{eff} zu erkennen. Mit steigender Systemgröße und somit steigender Anzahl an Defekten nimmt diese Stufe jedoch immer weiter ab und es stellt sich ein einstufiger Abfall ein. Auch hier wird, ähnlich wie bei den Simulationen für konstante Defektanzahl, ein Finite-Size Scaling durchgeführt, um das Verhalten für unendlich große Systeme zu extrapolieren. Hier wird jedoch entlang der x-Achse skaliert,

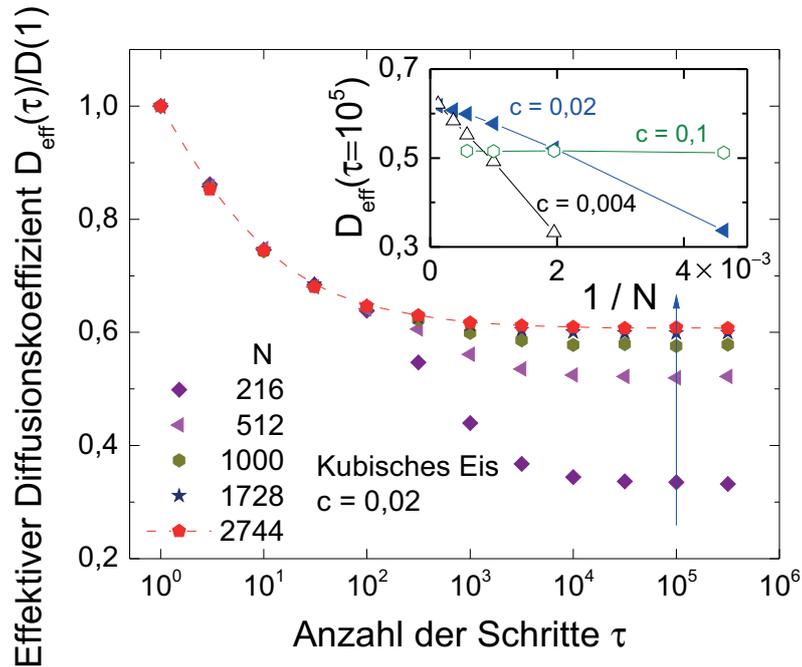


Abbildung 4.12: Finite-Size Scaling des Endplateaus der Diffusion bei konstanter Konzentration $c = f/N = 0,02$ für verschiedene Systemgrößen N , was folglich auch zu einer Änderung der Defektanzahl f führt. Mit steigender Systemgröße nimmt die zweite Stufe des Diffusionskoeffizienten ab, bis sie schließlich nicht mehr zu sehen ist (siehe rote Fünfecke mit Hilfslinie). Die Bestimmung des Plateauwert $D_{\text{end}}(\tau \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty)$ ist beispielhaft für drei Konzentrationen gezeigt. Dafür wird der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} bei einer Schrittzahl, bei der der Diffusionskoeffizient konstant ist, hier $\tau = 10^5$ (blauer Pfeil), über der inversen Molekülzahl N^{-1} aufgetragen. Dabei liefert der Schnittpunkt mit der y-Achse den Langzeitdiffusionskoeffizienten für unendlich große Systeme.

und zwar der Plateauwert des Diffusionskoeffizienten bei einer Schrittzahl von $\tau = 10^5$. Die skalierten Werte für die in Abbildung 4.12 gezeigten Systemgrößen bei einer Konzentration von $c = 0,02$ sind im Einschub der Abbildung aufgetragen (blaue Dreiecke). Es zeigt sich, dass in diesem Fall eine Extrapolation durch den Wert am Schnittpunkt mit der y-Achse, da hier der Wert für unendlich große Systeme zu finden ist, möglich ist. Außerdem sind hier weitere Skalierungen mit anderen Konzentrationen, wie $c = 0,1$ (grüne Kreise) und $c = 0,004$ (schwarze Dreiecke) gezeigt. Für niedrige Defektkonzentrationen ist die Steigung der Gerade höher und somit die Abhängigkeit von der Systemgröße stärker als dies bei höheren Konzentrationen der Fall ist. Dies liegt darin begründet, dass durch die periodischen Randbedingungen ein Defekt über den Rand hinweg propagieren kann und dann auf seinen eigenen geblockten Pfad trifft. Diese künstliche Blockade, hervorgerufen durch periodische Randbedingungen, wären in einem unendlich ausgedehnten Gitter nicht zu erwarten. Nun sind aber andere Defekte im System in der Lage, durch ihre Propagation wiederum die Spuren des anderen Defekts zu verwischen, ehe

dieser in der periodischen Wiederholung auf diesen von sich selbst geblockten Pfad treffen kann. Sind also hinreichend viele Defekte im System, welche die Pfade der Defekte manipulieren, lässt sich dieser Finite-Size Effekt und die damit verbundene künstliche Polarisierung eliminieren. Alle folgenden Ergebnisse sind durch ein solches Finite-Size Scaling entstanden, um diese künstlichen Effekte auszuschließen.

4.8 Dotierung der Eisstrukturen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden lediglich einzelne Defekttypen, also entweder ionische oder Bjerrum-Defekte, durch Hinzufügen oder Entfernen eines Wasserstoffatoms erzeugt und durch das Eissystem bewegt. Dagegen verbleiben die anderen bei dieser Art erzeugten Defekte an Ort und Stelle. Dies ist jedoch nicht repräsentativ für Eisen, wie sie im Labor hergestellt werden und daher soll in diesem Abschnitt auf die Interaktion von verschiedenen Defektpärchen eingegangen werden. In Abbildung 1.3 wurde verdeutlicht, wie die verschiedenen Dotierstoffe zu den verschiedenen Defektpaaren führen können. Da bei der Erzeugung der Defektpaare durch Dotierung auf anliegende Wassermoleküle Einfluss genommen wird, indem ihnen Wasserstoffatome abgenommen oder hinzugefügt werden, kann ein Dotiermolekül nur in eine Umgebung gebracht werden, in der vier defektfreie Wassermoleküle anwesend sind. Somit lässt sich eine maximale Defektkonzentration von 25 % erreichen.

Nachdem die Defekte in das Eis implementiert sind, können sich diese nun bewegen. Dabei ist die Simulation derart gestaltet, dass jeweils ein Defekt zufällig ausgewählt und einen Defektschritt vollzieht, bis jeder Defekt einmal bewegt wurde. Anschließend werden die Observablen berechnet und der nächste Defektschritt wird wieder zufällig gewählt. Anschließend kann der Enddiffusionswert nach einer geeigneten Anzahl an Schritten für eine gegebene Defektkonzentration c bestimmt werden. Die Ergebnisse für die verschiedenen Dotierstoffe (und damit auch allen Defektkombinationen) im hexagonalen Eis sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für alle Punkte in dieser Abbildung ein Finite-Size Scaling durchgeführt wurde und diese Ergebnisse somit unabhängig von der Systemgröße sind. Zuerst fällt auf, dass die ionischen Defekte einen höheren Diffusionskoeffizienten als die Bjerrum-Defekte besitzen. Der Faktor 1,3 ist, wie bereits in Abschnitt 4.6 beschrieben, hier für kleine Defektkonzentrationen zu sehen. Bei größer werdenden Konzentrationen fällt weiterhin auf, dass sich die Diffusionskoeffizienten für die Dotierstoffe HCl (grün) und NH₃ (schwarz) von denen der KOH Dotierung (rot) und deren komplementärem H₃O⁺/D-Defektpaar (blau) unterscheiden. Während die Defekte, die aus einer Dotierung mit HCl und NH₃ resultieren, mit zunehmender Konzentration stetig langsamer werden, da sie sich gegenseitig an der Bewegung hindern, ist dies bei der Dotierung mit KOH umgekehrt. Dabei nehmen die Diffusionskoeffizienten der ionischen Defekte nur geringfügig bis zu einer Konzentration von ungefähr $c_{\text{opt}} = 0,03$ zu. Eine weitere Erhöhung führt auch hier zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Gegensätzlich dazu steigt die Diffusion der Bjerrum-Defekte bis zur maximal möglichen Defektkonzentration an.

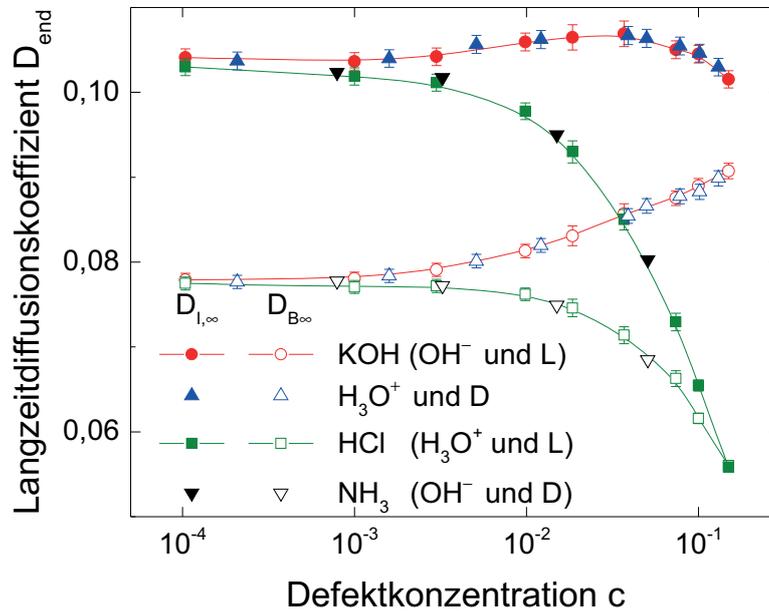


Abbildung 4.13: Konzentrationsabhängige Langzeitdiffusionskoeffizienten D_{end} von Defektpaaren in hexagonalem Eis. Dabei beziehen sich die berechneten Diffusionskoeffizienten auf die Defektpaare, die bei Dotierung mit KOH (OH^-/L), HCl ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{L}$), NH_3 (OH^-/D) und der Kombination $\text{H}_3\text{O}^+/\text{D}$ (schwarz) entstehen. Die Werte der ionischen (geschlossene Symbole) und Bjerrum-Defekte (offene Symbole) werden hier getrennt berechnet. Die eingezeichneten Linien dienen hier nur der erleichterten Augenführung.

Das heißt, dass das einfache Bild, wie es in [Abbildung 1.4](#) skizziert ist, von der Entblockung eines durch einen H_3O^+ -Defekt geblockten Pfad durch einen D-Defekt, zu diesem entgegengesetzten Verhalten der verschiedenen Defektkombinationen führt. Dadurch, dass ein D-Defekt einem H_3O^+ -Defekt bzw. ein L-Defekt einem OH^- -Defekt folgen kann, führt dies bei einer hinreichend hohen Defektkonzentration zu einer Beschleunigung der Dynamik. Zusätzlich zu derselben Richtung, in die diese Defektpaare propagieren können, verschließen sie außerdem den Pfad zurück für den anderen Defekt. Festzuhalten ist, dass KOH-Dotierung im hexagonalen Eis zu einer großen Dynamikbeschleunigung führt, wie es bereits experimentell nachgewiesen ist.

Somit soll nun der Fragestellungen nachgegangen werden, inwieweit sich dieses Defektverhalten im hexagonalen Eis auch in anderen Hochdruckeisphasen wiederfindet. In [Abbildung 4.14](#) sind alle Diffusionskoeffizienten für KOH und HCl Dotierungen stellvertretend für alle Defektpaare aufgetragen. Hierbei ist nun nicht mehr zwischen der Diffusion von Bjerrum- und ionischen Defekten unterschieden. Der Gesamtdiffusionskoeffizient D_{total} bestimmt sich lediglich aus dem Mittelwert $D_{\text{total}}(c) = [D_B(c) + D_I(c)]/2$ der beiden Defekttypen. Betrachtet man alle dreidimensionalen Eisstrukturen, so ist kein Unterschied im Verhalten der Defekte in den verschiedenen Strukturen

zu erkennen. In allen Hochdruckeisphasen und dem Quadratischeis sind die Diffusionskoeffizienten der Defekte, welche aus Dotierung mit KOH entstehen, schneller als bei der HCl-Dotierung. Alle Kurven unterscheiden sich lediglich in der Skalierung mit einem sogenannten Obstruktionsfaktor A . Durch die Mittelung von lokal verschiedenen Geometrien und den unterschiedlichen Ringstatistiken in den Eisphasen weicht der Diffusionskoeffizient von einem konstanten Verhalten ab und wird zeit- bzw. schrittabhängig [Fei00]. Um diesen Obstruktionsfaktor A für alle Eisphasen zu bestimmen, werden einfache Random-Walker ohne Eisregeln auf den Sauerstoffgittern der Eisphasen bewegt, und deren Diffusionskoeffizient zeitabhängig bestimmt (siehe Abbildung 4.15). Die Diffusionskoeffizienten sind so skaliert, dass der Diffusionskoeffizient für alle Strukturen beim ersten Schritt 1 ergibt. Diese Skalierung ist notwendig, da die Atompositionen aus pdb-Dateien von [Cha] extrahiert werden, die bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen aufgenommen wurden. Dies führt dazu, dass minimale Unterschiede im O-O-Abstand von bis zu 2% zwischen den Eisstrukturen auftreten können, die durch dieses Skalierung ebenfalls eliminiert werden. Zusätzliche Schritte des Random-Walkers führen zu einer Obstruktion in allen Eisphasen mit Ausnahme von Eis I, VII und dem Quadratischeis. Diese Eisphasen weisen eine klar definierte Ringgröße von 6 auf. Dementsprechend zeigen die Eisphasen III und V, welche die größte

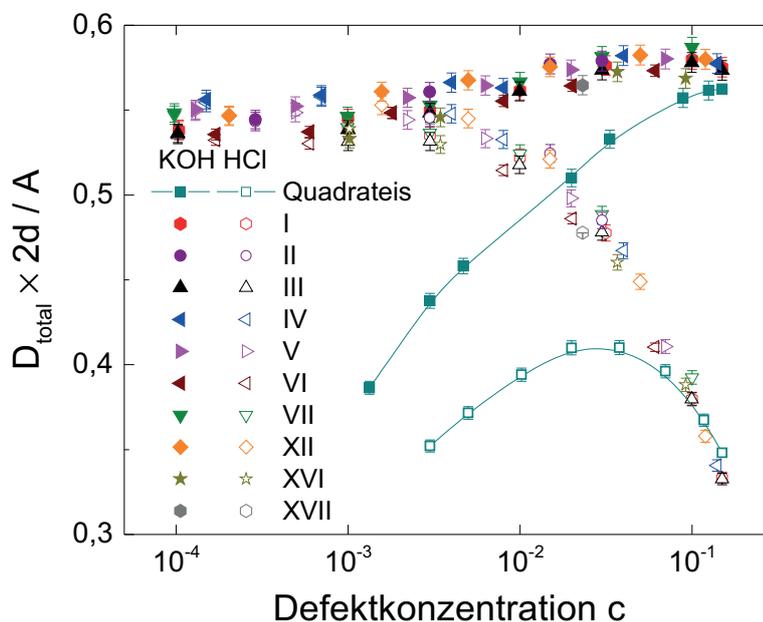


Abbildung 4.14: KOH und HCl Dotierung von zwei- und dreidimensionalen Eisstrukturen. Alle Diffusionskoeffizienten werden mit ihrem eisstrukturspezifischen Obstruktionsparameter (siehe Abbildung 4.15) und $2d$ skaliert ($d = 2$ und 3 Dimensionen). Für alle dreidimensionalen Eisstrukturen ergibt sich ein einheitliches Verhalten nach dieser Skalierung, welches sich von dem Verhalten für das Quadratischeis unterscheidet.

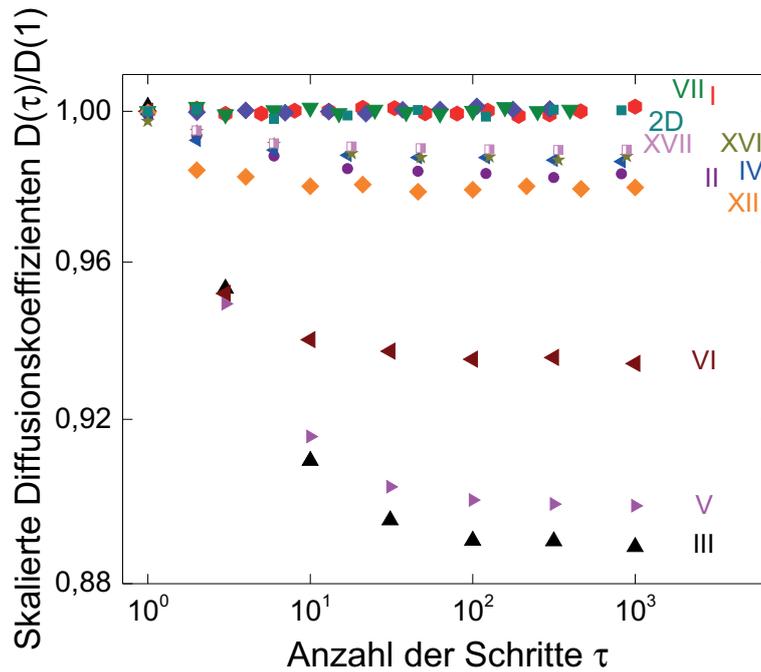


Abbildung 4.15: Bestimmung der Obstruktionsfaktoren durch Berechnung des Verhältnisses von Langzeitdiffusionskoeffizient $D(\tau \rightarrow \infty)$ zum Diffusionskoeffizient nach einem Schritt $D(1)$. Für die Strukturen der Phasen I, VII und dem Quadratisches Eis ist keinerlei Obstruktion zu beobachten. Am stärksten durch Obstruktion beeinflusst ist ein Random-Walker auf dem Sauerstoffgitter von Eis III.

Variation in ihrer Ringstatistik aufweisen, den größten Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten auf [Her13]. Des Weiteren hängt der Obstruktionsfaktor A mit dem Kirkwoodfaktor zusammen. Trägt man den Kirkwoodfaktor g_K über dem Obstruktionsfaktor A auf, wie in Abbildung 4.16 gezeigt ist, so erkennt man einen phänomenologischen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen.

Auffällig in Abbildung 4.14 ist jedoch das Verhalten des Quadratisches Eises, welches, anders als für die dreidimensionalen Strukturen, für beide Dotierstoffe keine konstante Diffusion für Konzentrationen $c \rightarrow 0$ besitzt. Es stellt sich heraus, dass dies auf die unterschiedliche Dimension und somit anderem Perkolationsverhalten zurückzuführen ist. Durch die Eisregeln wird die Hälfte aller möglichen Defektwege eingeschränkt. Dies ähnelt dem Vorgehen der Perkolations in der statistischen Physik, welche erstmals von Flory zur Untersuchung von Polymerisationsprozessen entwickelt wurde [Flo41, Flo42]. Dabei unterscheidet man zwischen der sogenannten Knoten- und der Kantenperkolations, welche hier kurz erläutert werden (für eine tiefgehende Einführung in die Perkolationsstheorie sei hier auf [Sta95] verwiesen). Bei der Knotenperkolations (auch site-percolations genannt) werden beispielsweise die Felder eines Quadratgitters mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p besetzt. Somit entstehen mit zunehmender Wahrscheinlichkeit p zusam-

menhängende Cluster, welche sich ab einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p_c , der sogenannten Perkolationschwelle, über das gesamte Gitter erstrecken. Bei der Kantenperkolations (auch Bondperkolations genannt) werden nicht die Plätze auf dem Gitter, sondern die Verbindungsstrecke zwischen ihnen besetzt. Hier ist ein Cluster so definiert, dass zwei Punkte A und B durch besetzte Bonds miteinander verbunden sind. Betrachtet man diffusive Teilchen auf diesen perkolierten Gittern, so geht der Diffusionskoeffizient nahe dieser Perkolationschwelle p_c gegen 0 [Sta95, Seite 126 ff.]. Im Perkolationsbild entsprechen die Eisregeln, die in dieser Simulation angewendet werden, der Kantenperkolations mit einer Perkolationszahl von $p = 0,5$. Für die Kantenperkolations sind die Perkolationswellen sowohl für das Quadratgitter, also dem hier vorgestellten Quadrateis, und der Diamantstruktur, welche dem Sauerstoffgitter des kubischen Eises entspricht, bekannt. So ist für das Quadratgitter $p_{c,2D} = 0,5$ [Kes80] und $p_{c,kubisch} \approx 0,39$ [Vys61]. Somit spielt sich die hier vorgestellte Eisdynamik auf dem Quadratgitter an der Perkolationschwelle ab, weshalb für geringe Konzentrationen der effektive Diffusionskoeffizient $D(c \rightarrow 0) \rightarrow 0$ geht. Erhöht man jedoch die Defektkonzentration (und somit auch die Anzahl an Defekten), unterscheidet sich die dynamische Eissimulation von dem statischen

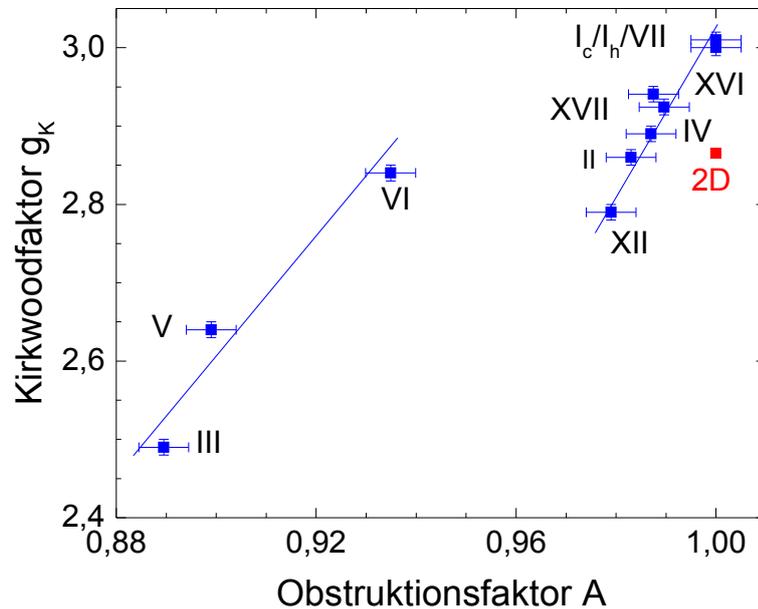


Abbildung 4.16: Phänomenologischer Zusammenhang zwischen den Kirkwoodfaktoren und den Obstruktionsfaktoren für die verschiedenen Eisphasen. Die Kirkwoodfaktoren sind die aus Abbildung 4.7 extrapolierten Werte für $N \rightarrow \infty$ mit einer abgeschätzten Ungenauigkeit von $\pm 0,01$. Für die Obstruktionsfaktoren, welche aus Abbildung 4.15 berechnet werden, wird ein Fehler von $\pm 0,005$ angenommen. Es scheint, als würde ein Zusammenhang für zwei unterschiedliche Gruppen bestehen, welcher durch die blauen Linien angedeutet ist.

Perkulationsmodell, auch wenn immer noch eine effektive Verbindung der Bonds von $p = 0,5$ vorliegt. Im Eismodell sind alle Bonds gerichtet, das heißt sie sind für Defekte nur in eine Richtung begehbar. Zusätzlich dazu wird diese Richtung nach jeder Überquerung eines Defekts umgedreht. Dies sorgt dafür, dass das Zusammenspiel von verschiedenen Defekten bewirken kann, dass Wege, die für einen einzelnen Defekt geschlossen blieben, nun von anderen Defekten geöffnet werden können. Dieser Effekt sorgt in [Abbildung 4.14](#) dafür, dass im zweidimensionalen Fall eine Erhöhung der Defektkonzentration c einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten bewirkt. Bei den dreidimensionalen Eisphasen liegt die Perkulationszahl $p = 0,5$ deutlich oberhalb der Perkulationsschwelle $p_{c,\text{kubisch}} \approx 0,39$ für das kubische Eis. Dementsprechend weisen die dreidimensionalen Eisphasen auch für sehr geringe Konzentrationen einen nicht-verschwindenden Diffusionskoeffizienten auf und eine Erhöhung der Defektkonzentration sorgt nur für einen geringen Anstieg der Diffusivität. Für alle anderen Eisphasen werden die Perkulationsschwellen mittels eines Algorithmus, der dem aus [\[New00\]](#) ähnelt, im [Anhang B](#) bestimmt. Dem vorgreifend sei aber gesagt, dass die Perkulationsschwellen für alle 3D Eisstrukturen um $\pm 2\%$ übereinstimmen.

4.9 Paarkorrelationsfunktion

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, dass die Dotierung mit KOH in allen Eisphasen zu größeren Diffusionskoeffizienten führt, soll in diesem Abschnitt weiter auf die Kooperativität der verschiedenen Defektpaare eingegangen werden. Damit zwei Defekte sich gegenseitig Pfade entblocken, um eine Diffusionserhöhung zu bewirken, müssen sie sich in näherer Umgebung zueinander befinden. Ferner ist bekannt, dass Eisdefekte entropisch miteinander wechselwirken können [Kol16]. Dafür soll die radiale Paarkorrelationsfunktion (kurz rdf für *radial distribution function*) $g_{AB}(r)$ für die Defekte berechnet werden. Die Paarkorrelationsfunktion ist ein Maß für die Häufigkeit ein Teilchen A im Abstand r zu einem weiteren Teilchen B zu finden. Diese Häufigkeit wird dabei bezogen auf Abstände von zwei Teilchen eines idealen Gases, also Teilchen, zwischen denen keinerlei Wechselwirkung besteht.

Zur Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion werden wieder Defektpaare der verschiedenen Dotierstoffe in das Eisgitter eingebaut. Während sich diese Paare nach der Erzeugung in direkter Nachbarschaft befinden, sind alle Paare jedoch zufällig im Eisgitter verteilt. Damit sich ein Gleichgewichtszustand herstellen kann, werden alle Defekte vor jeder Berechnung von $g(r)$ um 10^4 zufällige Schritte bewegt und anschließend werden alle Abstände r untereinander bestimmt. Danach wird das System zurückgesetzt, verunordnet und die Defektpaare werden erneut zufällig in das System eingebracht, sodass nach einer Stichprobengröße von 10^7 Systemen eine Verteilungsfunktion $p(r)$ entsteht. Anschließend kann die radiale Paarkorrelationsfunktion durch

$$g(r) = \frac{p(r)}{p_0} \quad (4.15)$$

berechnet werden, wobei die Defektdichte p_0 der Defektkonzentration c entspricht. Die radiale Paarkorrelationsfunktion ist so definiert, dass für zwei nicht-wechselwirkende Teilchen $g(r) = 1$ für alle r liefert. Dieser Wert ist in Abbildung 4.17(a) für Abstände $r > 20$ zu sehen, das heißt, dass die Defekte für einen hinreichend großen Abstand keinerlei Wechselwirkung mehr aufeinander ausüben. Interessanter ist jedoch der Bereich kleinerer Abstände, in dem unterschiedliche Wechselwirkungen auftreten. So ist zu sehen, dass für die OH^-/L -Defektpaare (geschlossene Symbole) $g(r) > 1$ ist, das heißt, dass die Wahrscheinlichkeit einen L-Defekt in der Nähe eines OH^- -Defekts zu finden erhöht ist. Im Gegensatz dazu ist für $\text{H}_3\text{O}^+/\text{L}$ der Wert der radialen Paarkorrelationsfunktion kleiner als 1. Das bedeutet, dass sich diese Defekte weiter voneinander entfernt befinden als zwei nicht-wechselwirkende Teilchen. Wie bereits beschrieben, sind in diesen Simulationen keine Wechselwirkungen einprogrammiert, weshalb daraus zu schließen ist, dass die Wechselwirkung, welche OH^-/L - und $\text{H}_3\text{O}^+/\text{L}$ -Paare anziehen bzw. abstoßen lässt, alleine entropischer Natur sein muss. Diese entropische Wechselwirkung wirkt über die Umordnung der gerichteten Bewegungsmöglichkeiten durch die Defekte. Aus der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ kann über die Beziehung

$$w(r) = -k_{\text{B}}T \ln g(r) \quad (4.16)$$

ein Potential für die Wechselwirkung berechnet werden [Cha87, Seite 201]. Damit ergibt sich für die OH^-/L -Defektpaare mit $g(r) > 1$ ein Potential von $w(r) < 0$, also einem attraktiven Potential. Für die $\text{H}_3\text{O}^+/\text{L}$ -Paare entsteht demgegenüber ein repulsives Potential. Dementsprechend liefert das einfache Bild aus Abbildung 1.4, welches in der Einleitung dieser Arbeit die Diffusionspropagation erläuterte, eine Anschauung für das Verhalten der unterschiedlichen Defektpaare. Dort ist gezeigt, dass für die Propagation eines H_3O^+ -Defekts von links nach rechts ausschließlich ein D-Defekt folgen kann, womit diese einfacher in räumlicher Nähe verbleiben können. Das selbe Argument gilt analog für das OH^-/L -Defektpaar. In Abbildung 4.17(b) ist für eine konstante Systemgröße von $N = 2500$ Molekülen die Paarkorrelationsfunktion für unterschiedliche Konzentrationen aufgetragen. Es fällt auf, dass mit steigender Defektkonzentration c die entropische Wechselwirkung abnimmt. Dies ist dadurch zu erklären, dass sich die Defekte bei einer steigenden Defektkonzentration immer näher kommen und dadurch die Bevorzugung von unterschiedlichen Defekten in verschiedenen Richtungen abgeschwächt wird.

Für die dreidimensionalen Strukturen sind die Abstände und deren Normierung deutlich komplizierter als im zweidimensionalen Quadrateis. Daher wird die Verteilung der ermittelten Defektabstände mithilfe eines Kerndichteschätzers berechnet, da dieser im Gegensatz zu einem Histogramm eine stetige Schätzung der Verteilung gewährleistet. Somit lässt sich die zu berechnende Paarkorrelationsfunktion als stetige Funktion bestimmen, die unabhängig von der gewählten Stützstellengröße eines Histogramms ist. Zur Berechnung der Verteilung wird der in MATLAB implementierte Algorithmus *ksdensity* zur Bestimmung des Kerndichteschätzers verwendet, wie er in [Mat] ausführlich beschrieben ist. Grundsätzlich ist der Kerndichteschätzer $\hat{f}_n(x)$ für eine Stichprobe (x_1, \dots, x_n) durch

$$\hat{f}_n(x) = \frac{1}{nh} \sum_{i=1}^n K\left(x, \frac{x - x_i}{h}\right) \quad (4.17)$$

definiert, wobei K ein sogenannter Kern und h dessen Bandbreite ist. In dieser Arbeit wird ein Gaußkern

$$K(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}x^2\right) \quad (4.18)$$

verwendet. Für eine genauere Beschreibung des Verfahrens und der Stabilität der Schätzung sei auf [Par62] verwiesen. Für die Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion in den dreidimensionalen Simulationen ist ein deutlich erhöhter Rechenaufwand im Vergleich zum Quadrateis nötig, da viel mehr Moleküle in den dreidimensionalen Strukturen simuliert werden müssen, um die gleichen maximalen Abstände erfassen zu können.

In Abbildung 4.18(a) sind die Paarkorrelationsfunktionen im kubischen Eis mit $N = 8000$ Wassermolekülen für Defektpaare gezeigt, die aus der Dotierung mit HCl und KOH bei einer Konzentration von $c = 0,001$ stammen. Diese sind hier nochmals unterteilt in die Abstände zwischen den Bjerrum- und den ionischen Defekten (durchgezogene Linien) und in die Abstände

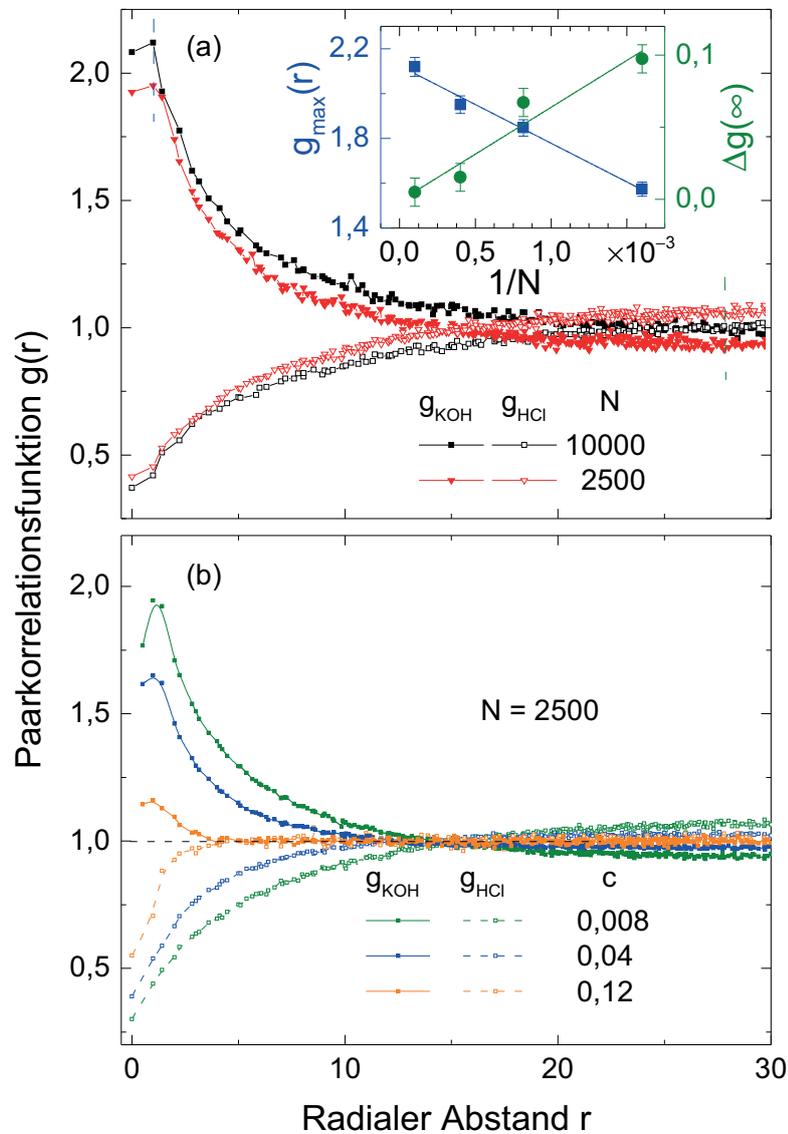


Abbildung 4.17: (a) Radiale Paarkorrelationsfunktionen $g_{\text{KOH}}(r)$ für OH^-/L (geschlossene Symbole) und $g_{\text{HCl}}(r)$ für $\text{H}_3\text{O}^+/\text{L}$ Defektpaare (offene Symbole) für verschiedene Systemgrößen im Quadrateis bei einer Defektkonzentration von $c = 0,0016$. Der radiale Abstand r ist hierbei in O-O Abständen der nächsten Nachbarn angegeben. Es ist zu sehen, dass sich die OH^-/L -Defektpaare der KOH-Dotierung in näherer Umgebung zueinander befinden als die Defektpaare der HCl-Dotierung. Im Einschub ist ein Finite-Size-Scaling für das Maximum bei kleinen Abständen (blaue Quadrate) und für den Abstand von 1 für $r > 20$ (grüne Kreise), welches zeigt, dass für unendlich große Systeme g_{max} auf einen endlichen Wert skaliert und der Versatz $\Delta g \rightarrow 0$ geht. (b) Konzentrationsabhängigkeit der Paarkorrelationsfunktion im Quadrateis für eine feste Systemgröße von $N = 2500$.

zwischen gleichartigen Defekttypen (gestrichelte Linie). Allgemein ist ein ähnliches Verhalten wie im zweidimensionalen Quadrateis zu beobachten. Auch im dreidimensionalen Fall besteht eine anziehende Wechselwirkung zwischen den L- und OH^- -Defekten aus der KOH-Dotierung, wie es bereits in Abbildung 1.4 gezeigt wurde. Allerdings ist die Reichweite dieser entropischen Wechselwirkungen nicht so groß. Dies ist darin begründet, dass es im dreidimensionalen Gitter länger dauert, bis sich zwei Defekte wieder begegnen, falls sie sich einmal voneinander entfernt haben. Im Quadrateis sind dafür lediglich vier Schritte notwendig, während im hexagonalen und kubischen Eis einmal ein Sechsering umlaufen werden muss. Ein weiterer Unterschied zum Quadrateis sind die Oszillationen, die in der Paarkorrelationsfunktion erkennbar sind. Aufgrund der komplexeren Strukturen im dreidimensionalen Fall ergeben sich zusätzlich Oszillationen, die im zweidimensionalen Fall nicht beobachtet werden. Durch die Skalierung von Gleichung 4.15 auf ein Kugelvolumen wird die Eisstruktur nicht berücksichtigt. Im hexagonalen Eis beispielsweise finden sich jedoch große Hohlräume, in denen keine Defekte zu finden sind. Erst mit größerem Abstand lassen sich so die Defekte finden. Diese schalenweise Anordnung der Defekte sorgt für die Oszillationen in der Paarkorrelationsfunktion. Obwohl alle Defektpaare in Abbildung 4.18(a) auf dem gleichen Gitter laufen, sei daran erinnert, dass sich die Bjerrum-Defekte zwischen den Sauerstoffatomen bewegen, wohingegen die ionischen Defekte auf diesen lokalisiert sind (siehe Abschnitt 4.9). Daher scheinen die Oszillationen der Abstände zwischen den Bjerrum- und ionischen Defekten gegenläufig zu den Anderen zu verlaufen. Aufgrund der erheblich gestiegenen Rechenzeit im dreidimensionalen Fall und den durch Abbildung 4.14 gewonnenen Erkenntnissen, dass die Dynamik in allen Hochdruckphasen gleich verläuft, ist in dieser Abbildung lediglich die Simulation der Paarkorrelationsfunktion für die Eisphase XII gezeigt, welche kaum Unterschiede zur KOH-Dotierung des hexagonalen Eis zeigt. Auch das Verhalten, dass die Wechselwirkungen mit steigender Defektkonzentration c abnehmen, ist äquivalent zu den Ergebnissen des Quadrateises.

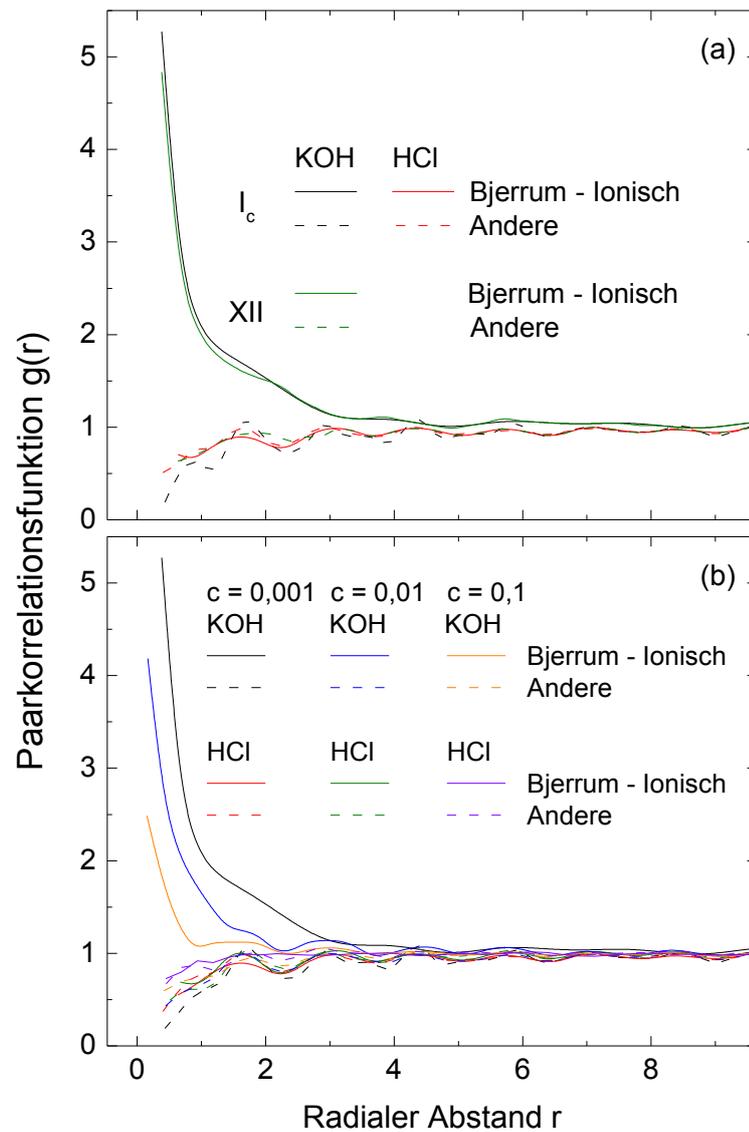


Abbildung 4.18: Radiale Paarkorrelationsfunktion für (a) HCl- und KOH-Defektpaare im kubischen Eis bestehend aus $N = 8000$ und Eis XII bestehend aus $N = 8232$ Wassermolekülen bei einer Defektkonzentration von $c \approx 0,001$. (b) Konzentrationsabhängigkeit der Paarkorrelationsfunktion für eine feste Systemgröße von $N = 8000$ im kubischen Eis.

4.10 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

In diesem Kapitel wurde ein Simulationsprogramm vorgestellt, das in der Lage ist, alle zurzeit bekannten Eisstrukturen als periodisches Gitter, in dem die Eisregeln erfüllt werden, zu erzeugen. Zusätzlich lassen sich diese Eisgitter über den „Long-Loop“-Algorithmus verunordnen, sodass alle über die Eisregeln erlaubten Eiskonfigurationen erreicht werden können. Für diese Eisstrukturen konnten Kirkwood-Faktoren berechnet werden, die in guter Übereinstimmung mit den wenigen analytisch bekannten Werten stehen, jedoch eine Diskrepanz zu den experimentell bestimmten Werten aufweisen. In der Simulation können sowohl einzelne Defekte als auch Dotierdefekte im Eis erzeugt werden, welche sich anschließend durch das System bewegen können. Dabei stellt sich heraus, dass die Systemgröße einen nicht zu vernachlässigen Einfluss hat, welcher durch ein Finite-Size-Scaling jedoch eliminiert werden kann.

Durch Untersuchungen der Defektdynamik zeigt sich, dass sich für die unterschiedlichen Defektpaare, die bei der Dotierung durch KOH oder HCl entstehen, ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten ist. Während die Defekte im Bereich kleiner Konzentrationen den selben Diffusionskoeffizienten aufweisen, so nimmt die Dynamik von $\text{H}_3\text{O}^+/\text{L}$ bzw. OH^-/D , wie sie bei Dotierung mit HCl/HF bzw. NH_3 entstehen, für Konzentrationen überhalb von $c = 3 \times 10^{-3}$ ab. Im Gegensatz dazu steigt der Diffusionskoeffizient oberhalb dieser Konzentration für die KOH-Dotierung weiter an. Für Konzentrationen oberhalb von $c = 0,1$ sinkt die Dynamik aller Dotierstoffe ab, da die Defekte so dicht gepackt sind, dass sie sich gegenseitig an der Bewegung hindern. Eine Berechnung der Paarkorrelationsfunktion für die unterschiedlichen Defektpaare zeigt, dass sich die Defektpaare der KOH-Dotierung näher zusammenfinden als es bei den Defektpaaren beispielsweise der HCl-Dotierung der Fall ist. Da in der Simulation keine Interaktionen implementiert sind, kann davon ausgegangen werden, dass diese räumliche Anziehung über eine entropische Wechselwirkung verursacht wird, welche über die Eisregeln vermittelt wird.

Für alle dreidimensionalen Eissysteme mit ihren unterschiedlichen Topologien ergibt sich, nach angewandeter Skalierung auf den mittleren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand, das gleiche Diffusionsverhalten. Lediglich ein Unterschied in der Dimension kann in den Messungen beobachtet werden. Für das zweidimensionale Quadratisches Eis ergibt sich für niedrige Defektkonzentrationen keine stabile Diffusion. Dies ist mit dem Unterschied der Perkolationsschwellen in zwei und drei Dimensionen zu begründen. Da für zwei Dimensionen die Eisregeln eine Obstruktion in das Eis einbringen, die gleich der Perkulationszahl $p_{c,2D} = 0,5$ für Bondperkolation im Quadratgitter ist, findet keine stabile Diffusion für ein einzelnes Teilchen in einem unendlich großen System statt. Die dynamische Umkehr der möglichen Defektpfade erlaubt es jedoch, dass, obwohl die effektive Perkulationszahl von 0,5 immer noch gilt, mehrere Defekte diese Pfadblockung aufheben können, sodass eine stabile Diffusion stattfinden kann. Im dreidimensionalen Fall liegen die Perkolationsschwellen bei ca. 0,39, d.h. unterhalb von 0,5, weswegen selbst für kleine Defektkonzentrationen eine stabile Diffusion zu beobachten ist.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von Dotierstoffen auf die Dynamik in kristallinen Hochdruckeisphasen. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Dotierstoffeffizienz von Basen wie KOH, NaOH und NH_3 sowie von Säuren wie HF, HBr und HCl im Verhältnis zur Dynamik an undotiertem Eis V und XII untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass, obwohl KOH der effizienteste Dotierstoff in der niederdichten hexagonalen Phase ist, dieser in der Hochdruckphase XII kaum eine Beschleunigung der Dynamik erzielt. Im Eis V sorgt eine KOH-Dotierung immerhin für eine zehnfache Beschleunigung der Dynamik. Als ähnlich wirkungslos stellten sich die anderen Basen NaOH und NH_3 dar. Bei der Dotierung mit HF und HBr zeigte sich hingegen eine deutlich größere Beschleunigung der Dynamik, sodass in der HBr-dotierten Probe bereits Hinweise auf eine teilweise Wasserstoffordnung der Probe gefunden werden konnten, die durch kalorimetrische Messungen von Violeta Fuentes-Landete bestätigt und zu 12,6 % bestimmt werden konnten. Der effizienteste Dotierstoff in den in dieser Arbeit untersuchten Eisphasen ist jedoch HCl, der die Dynamik um vier bis fünf Dekaden beschleunigen kann. Dies führt dazu, dass die ein Phasenübergang bei $T_{c,\text{XIV}\rightarrow\text{XII}} = (102 \pm 4)$ K für Eis XII und $T_{c,\text{XIII}\rightarrow\text{V}} = (113 \pm 4)$ K für Eis V zu beobachten ist. Es stellt sich heraus, dass die Hochdruckkühlrate während der Herstellung von Eis XII erheblichen Einfluss auf den Grad der Ordnung der wasserstoffungeordneten Phase hat, welcher sich in einer höheren Aktivierungsenergie dieser Phase widerspiegelt. Ferner ist der Isotopeneffekt von undotiertem und HCl- bzw. DCl-dotiertem Eis untersucht worden, mit dem Ergebnis, dass die Dynamik in den deuterierten Proben in der Regel etwas über eine Dekade langsamer ist als in der protonierten Probe. Dies hat zur Konsequenz, dass eventuelle Ordnungsübergänge, die durch Zugabe von HCl ermöglicht werden, in der deuterierten Probe nicht oder nur teilweise erreicht werden können.

Um die mikroskopischen Mechanismen besser zu verstehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Random-Walk Simulationen entwickelt. Eines der Ergebnisse dieses Projekts ist, dass eine Dotierung mit KOH in allen Hochdruckeisphasen und dem zweidimensionalen Quadratischeis den schnellsten Defekttransport aufweist, weil sich die Defektpaare der KOH-Dotierung in räumlicher Nähe zueinander aufhalten. Dies befördert die gegenseitige Pfadblockung und erhöht die Diffusion der einzelnen Defekt. Die Ergebnisse der dielektrischen Spektroskopie lassen sich jedoch nicht mit

denen der Simulation in Einklang bringen, weswegen an dieser Stelle die möglichen Gründe für eine Diskrepanz von Simulation und Experiment diskutiert werden.

Trotz der starken Vereinfachung von Bewegungsprozessen der Protonen im Eisgitter liefert die in dieser Arbeit entwickelte Simulation neue Einblicke über die Wechselwirkung von Defekten auf Eisgittern. Selbstverständlich lässt sich das Modell, das dieser Simulation zu Grunde liegt, erweitern. In diesem Sinne war es das Ziel der Diplomarbeit von Thomas Klocke das Verhalten der Dotierstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen zu untersuchen [Klo16]. Dafür wurde von ihm ein Metropolisalgorithmus implementiert, durch den die Bewegungsprozesse zu Zuständen führen, die der Boltzmann-Verteilung folgen. Dafür wurde ein Hamiltonoperator verwendet, dessen Energiepotential über die Dipol-Dipol Wechselwirkung der Wassermoleküle definiert wird. Es stellt sich heraus, dass die Diffusionskoeffizienten mit sinkender Temperatur abnehmen. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Dotierstoffen und die optimalen Defektkonzentrationen konstant, sodass es sich lediglich um eine simple Skalierung der Diffusionskoeffizienten handelt.

Ein weiterer Einfluss der Temperatur ließe sich über verschiedenen Mobilitäten der Defektarten in verschiedenen Temperaturbereichen realisieren [Lob00] [Pet99, siehe Tabelle 6.4]. Ferner ließe sich der Einfluss von Fehlstellen auf die Mobilität von Bjerrum-Defekten betrachten, da vermutet wird, dass besonders D-Defekte an diesen Stellen stecken bleiben [Pet99, siehe Abbildung 6.8]. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass die Diffusionskoeffizienten der Dotierung mit HCl ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{L}$) und $\text{NH}_3(\text{OH}^-/\text{D})$ aus den Simulationsergebnissen identisch sind, die Relaxationszeiten der HCl-dotierten Eis V und XII Proben jedoch um vier bis fünf Dekaden schneller sind als bei der NH_3 -Dotierung.

Des Weiteren sind die tatsächlichen Dotierstoffkonzentrationen in den Hochdruckeisphasen weitestgehend unbekannt. Durch Messungen von Lucie Plaga [Pla17] konnte gezeigt werden, dass eine Beschleunigung der Dynamik in HCl-dotiertem Eis XII bis zu einer Konzentration von 10^{-1} zunimmt. Da eine direkte Messung der Defektkonzentration in Eiskristallen schwierig ist, sind solche indirekte Messungen an anderen Eisphasen und mit allen Dotierstoffen sehr wertvoll. Es erlaubt, auch wenn die genaue Konzentration weiterhin unbekannt bleibt, den Einfluss der Menge des Dotierstoffs auf die Eisdynamik zu beobachten, um weitere Unterschiede der verschiedenen Dotierstoffe zu identifizieren.

Hinsichtlich der Ordnung im kubischen Eis können aus den hier vorgestellten Messungen zwei vielversprechende Kandidaten für weitergehende Messungen präsentiert werden. HCl-dotiertes Eis II und IV zeigen in der kubischen Phase bis zu einer Temperatur von 115 K die kürzesten Relaxationszeiten und damit schnellste Dynamik. Es bleibt jedoch abzuwarten, ob diese Beschleunigung ausreicht, um die wasserstoffgeordnete Phase Eis XI_c zu erreichen.

Literaturverzeichnis

- [AA16] M. Adjei-Acheamfour. *Untersuchungen der ultralangsamem Wassermoleküldynamik in Tetrahydrofuran-Clathrat-Hydrat und hexagonalem Eis*. Dissertation, Technische Universität Dortmund (2016).
- [Aba05] J. L. Abascal und C. Vega. *A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005*. *J. Chem. Phys.* **123**, 234505 (2005).
- [Abe91] H. Abe und S. Kawada. *The dependency of dielectric relaxation time on alkali metal ion ($Li+$, $Na+$, $K+$, $Rb+$) in alkali-hydroxide-doped ice*. *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 617 (1991).
- [AH] Andeen-Hagerling. *Bedienungsanleitung AH 2700A*.
- [And56] P. W. Anderson. *Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites*. *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
- [AS15] G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, A. K. Geim und I. V. Grigorieva. *Square ice in graphene nanocapillaries*. *Nature* **519**, 443 (2015).
- [Atk02] P. Atkins und J. de Paula. *Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 2002).
- [Att96] P. Attard. *Patterns of hydrogen bonding in water and ice*. *Phys. A* **233**, 742 (1996).
- [Bal99] P. Ball. *H₂O- Biographie des Wassers* (Piper Verlag, München, 1999).
- [Bar29] W. H. Barnes. *The Crystal Structure of Ice between 0 degrees C and - 183 degrees C*. *Proc. R. Soc. A* **125**, 670 (1929).
- [Bar93] G. Barkema und J. de Boer. *Properties of a statistical model of ice at low temperatures*. *J. Chem. Phys.* **99**, 2059 (1993).
- [Bar98] G. T. Barkema und M. E. J. Newman. *Monte Carlo simulation of ice models*. *Phys. Rev. E* **57**, 1155 (1998).

- [Bau11] M. Bauer, D. M. Töbrens, E. Mayer und T. Loerting. *Pressure-amorphized cubic structure II clathrate hydrate: crystallization in slow motion*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2167 (2011).
- [Ben56] W. S. Benedict, N. Gailar und E. K. Plyler. *Rotation-Vibration Spectra of Deuterated Water Vapor*. *J. Chem. Phys.* **24**, 1139 (1956).
- [Ben96] M. Benoit, M. Bernasconi, P. Focher und M. Parrinello. *New High-Pressure Phase of Ice*. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2934 (1996).
- [Ber33] J. D. Bernal und R. H. Fowler. *A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions*. *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- [Ber63] J. E. Bertie, L. D. Calvert und E. Whalley. *Transformations of Ice II, Ice III, and Ice V at Atmospheric Pressure*. *J. Chem. Phys.* **38**, 840 (1963).
- [Ber64] J. E. Bertie, L. D. Calvert und E. Whalley. *Transformations of Ice VI and Ice VI at Atmospheric Pressure*. *Can. J. Chem.* **42**, 1373 (1964).
- [Ber81] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren und J. Hermans. *Interaction Models For Water In Relation To Protein Hydration*. B. Pullman (Editor), *Intermol. Forces*, Volume 14 von *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, (331–342) (Springer Netherlands, Dordrecht, 1981).
- [Bje52] N. Bjerrum. *Structure and Properties of Ice*. *Science* **115**, 385 (1952).
- [Boe98] A. Boersma, J. van Turnhout und M. Wübbenhorst. *Dielectric Characterization of a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesteramide: 1. Relaxation Peak Assignment*. *Macromolecules* **31**, 7453 (1998).
- [BR12] T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks und N. Uras-Aytemiz. *Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields*. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 885 (2012).
- [Bri12] P. W. Bridgman. *Water, in the Liquid and Five Solid Forms, under Pressure*. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **47**, 441 (1912).
- [Bri35] P. W. Bridgman. *The Pressure-Volume-Temperature Relations of the Liquid, and the Phase Diagram of Heavy Water*. *J. Chem. Phys.* **3**, 597 (1935).
- [Cav09] A. Cavagna. *Supercooled liquids for pedestrians*. *Phys. Rep.* **476**, 51 (2009).
- [Cha] M. Chaplin. *Water structure and science*. <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html> (Besucht: 2017-05-31).

- [Cha87] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- [Cha10] M. Chaplin. *Water's Hydrogen Bond Strength*. R. M. Lynden-Bel, S. Harbper, C. Morris, J. D. Barrow, J. L. Finney und C. L. Harper (Editoren), *Water Life* (CRC Press, Boca Raton, 2010).
- [Che16] J. Chen, G. Schusteritsch, C. J. Pickard, C. G. Salzmann und A. Michaelides. *Two Dimensional Ice from First Principles: Structures and Phase Transitions*. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 025501 (2016).
- [Clo73] S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein und L. S. Rothman. *Dipole moment of water from Stark measurements of H₂O, HDO, and D₂O*. *J. Chem. Phys.* **59**, 2254 (1973).
- [Col41] K. S. Cole und R. H. Cole. *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*. *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- [Col10] F. Colomo und A. G. Pronko. *The arctic curve of the domain-wall six-vertex model*. *J. Stat. Phys.* **138**, 662 (2010).
- [Com16] J. C. Comiso. *Global Changes in the Sea Ice Cover and Associated Surface Temperature Changes*. *ISPRS Archives XLI-B8*, 469 (2016).
- [Cou66] C. A. Coulson und D. Eisenberg. *Interactions of H₂O Molecules in Ice. I. The Dipole Moment of an H₂O Molecule in Ice*. *Proc. R. Soc. London* **291**, 1427 (1966).
- [Cov77] A. K. Covington, M. I. A. Ferra und R. A. Robinson. *Ionic product and enthalpy of ionization of water from electromotive force measurements*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **73**, 1721 (1977).
- [Dav50] D. W. Davidson und R. H. Cole. *Dielectric Relaxation in Glycerine*. *J. Chem. Phys.* **18**, 1417 (1950).
- [Den64] O. Dengel, U. Eckener, H. Plitz und N. Riehl. *Ferroelectric behaviour of ice*. *Phys. Lett.* **9**, 291 (1964).
- [Did13] H. Didzoleit, M. Storek, C. Gainaru, B. Geil und R. Böhmer. *Dynamics of glass forming ammonia hydrates*. *J. Phys. Chem. B* **117**, 12157 (2013).
- [dR16a] L. del Rosso, M. Celli und L. Ulivi. *New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice*. *Nat. Commun.* **7**, 13394 (2016).
- [dR16b] L. del Rosso, F. Grazzi, M. Celli, D. Colognesi, V. Garcia-Sakai und L. Ulivi. *Refined Structure of Metastable Ice XVII from Neutron Diffraction Measurements*. *J. Phys. Chem. C* **120**, 26955 (2016).

- [dR17] L. del Rosso, M. Celli und L. Ulivi. *Ice XVII as a Novel Material for Hydrogen Storage*. *Challenges* **8**, 3 (2017).
- [Els07] M. S. Elsaesser, I. Kohl, E. Mayer und T. Loerting. *Novel Method to Detect the Volumetric Glass -> Liquid Transition at High Pressures: Glycerol as a Test Case*. *J. Phys. Chem. B* **111**, 8038 (2007).
- [Eng72] H. Engelhardt und E. Whalley. *Ice IV*. *J. Chem. Phys.* **56**, 2678 (1972).
- [Eng81] H. Engelhardt und B. Kamb. *Structure of ice IV, a metastable high-pressure phase*. *J. Chem. Phys.* **75**, 5887 (1981).
- [Eva67] L. F. Evans. *Selective nucleation of the high-pressure ices*. *J. Appl. Phys.* **38**, 4930 (1967).
- [Fal14] A. Falenty, T. C. Hansen und W. F. Kuhs. *Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate*. *Nature* **516**, 231 (2014).
- [Fan10] X. Fan, D. Bing, J. Zhang, Z. Shen und J. L. Kuo. *Predicting the hydrogen bond ordered structures of ice Ih, II, III, VI and ice VII: DFT methods with localized based set*. *Comput. Mater. Sci.* **49**, S170 (2010).
- [Fei00] T. Feiweier, B. Geil, E.-M. Pospiech, F. Fujara und R. Winter. *NMR study of translational and rotational dynamics in monoolein-water mesophases: Obstruction and hydration effects*. *Phys. Rev. E* **62**, 8182 (2000).
- [FLa] V. Fuentes-Landete. *Interne Kommunikation* (E-Mail vom 21. Juni 2016).
- [FLb] V. Fuentes-Landete. *Interne Kommunikation* (E-Mail vom 30. August 2017).
- [FL14] V. Fuentes-Landete. *DSC Studies on the proton ordering in doped ices* (Ice-Meeting Odenwald, 2014).
- [FL15] V. Fuentes-Landete, C. Mitterdorfer, P. Handle, G. N. Ruiz, J. Bernard, A. Bogdan, M. Seidl, K. Amann-Winkel, J. Stern, S. Fuhrmann und T. Loerting. *Crystalline and amorphous ices*. P. G. Debenedetti, M. A. Ricci und F. Bruni (Editoren), *Water: Fundamentals as the Basis for Understanding the Environment and Promoting Technology* (Amsterdam, 2015).
- [FL17] J. A. Flores-Livas, A. Sanna, M. Grauzinyte, A. Davydov, S. Goedecker und M. A. L. Marques. *Emergence of superconductivity in doped H₂O ice at high pressure*. *Sci. Rep.* **7**, 6825 (2017).
- [Flo41] P. J. Flory. *Thermodynamics of High Polymer Solutions*. *J. Chem. Phys.* **9**, 660 (1941).
- [Flo42] P. J. Flory. *Thermodynamics of High Polymer Solutions*. *J. Chem. Phys.* **10**, 51 (1942).

- [For05] A. D. Fortes, I. G. Wood, M. Alfredsson, L. Vočadlo und K. S. Knight. *The incompressibility and thermal expansivity of D_2O ice II determined by powder neutron diffraction.* *J. Appl. Crystallogr.* **38**, 612 (2005).
- [Fri97] B. Fristedt. *A modern approach to probability theory* (Birkhäuser, Boston, 1997).
- [Fuk06] H. Fukazawa, A. Hoshikawa, Y. Ishii, B. C. Chakoumakos und J. A. Fernandez-Baca. *Existence of Ferroelectric Ice in the Universe.* *Astrophys. J.* **652**, L57 (2006).
- [Gai] C. Gainaru, E. Vynokur, K. W. Köster, N. Spettel, V. Fuentes-Landete, T. Loerting und R. Böhmer. *Unveröffentlicht.*
- [Gai14] C. Gainaru, A. L. Agapov, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, H. Nelson, K. W. Köster, A. I. Kolesnikov, V. N. Novikov, R. Richert, R. Böhmer, T. Loerting und A. P. Sokolov. *Anomalously large isotope effect in the glass transition of water.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 17402 (2014).
- [Gas17] T. M. Gasser, A. Thoeny, L. Plaga, K. W. Köster, M. Etter, R. Böhmer und T. Loerting. *Experimental evidence for a second hydrogen ordered phase of ice VI* (2017). <http://arxiv.org/abs/1708.06601>.
- [Gei05] B. Geil, T. M. Kirschgen und F. Fujara. *Mechanism of proton transport in hexagonal ice.* *Phys. Rev. B* **72**, 014304 (2005).
- [Gei14] P. Geiger, C. Dellago, M. Macher, C. Franchini, G. Kresse, J. Bernard, J. N. Stern und T. Loerting. *Proton ordering of cubic ice Ic: Spectroscopy and computer simulations.* *J. Phys. Chem. C* **118**, 10989 (2014).
- [Gob72] W. Gobush Jr. und C. A. J. Hoeve. *Calculation of the dielectric correlation factor of cubic ice.* *J. Chem. Phys.* **57**, 3416 (1972).
- [Gou72] S. R. Gough. *A Low Temperature Dielectric Cell and the Permittivity of Hexagonal Ice to 2 K.* *Can. J. Chem.* **50**, 3046 (1972).
- [Han87] Y. P. Handa, D. D. Klug und E. Whalley. *Phase Transitions of Ice V and VI.* *J. Phys. Colloq.* **48**, 435 (1987).
- [Han88] Y. P. Handa, D. D. Klug und E. Whalley. *Energies of the phases of ice at low temperature and pressure relative to ice Ih.* *Can. J. Chem.* **66**, 919 (1988).
- [Han08a] T. C. Hansen, M. M. Koza und W. F. Kuhs. *Formation and annealing of cubic ice: I. Modelling of stacking faults.* *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 285104 (2008).
- [Han08b] T. C. Hansen, M. M. Koza, P. Lindner und W. F. Kuhs. *Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study.* *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 285105 (2008).

- [Har97] M. Harris, S. Bramwell und D. McMorrow. *Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3 (1997).
- [Hav66] S. Havriliak und S. Negami. *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*. *J. Polym. Sci. Part C* **14**, 99 (1966).
- [Hay97] J. A. Hayward und J. R. Reimers. *Unit cells for the simulation of hexagonal ice*. *J. Chem. Phys.* **106**, 1518 (1997).
- [Her12] A. Hermann, N. W. Ashcroft und R. Hoffmann. *High pressure ices*. *PNAS* **109**, 745 (2012).
- [Her13] C. P. Herrero und R. Ramírez. *Topological characterization of crystalline ice structures from coordination sequences*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16676 (2013).
- [Her14] C. P. Herrero und R. Ramírez. *Configurational entropy of hydrogen-disordered ice polymorphs*. *J. Chem. Phys.* **140**, 234502 (2014).
- [Hir84] K. R. Hirsch und W. B. Holzappel. *Symmetric hydrogen bonds in ice X*. *Phys. Lett. A* **101**, 142 (1984).
- [Hir86] K. R. Hirsch und W. B. Holzappel. *Effect of high pressure on the Raman spectra of ice VIII and evidence for ice X*. *J. Chem. Phys.* **84**, 2771 (1986).
- [Hob74] P. V. Hobbs. *Ice Physics* (Clarendon Press, Glasgow, 1974).
- [Hol64] G. T. Hollins. *Configurational statistics and the dielectric constant of ice*. *Proc. Phys. Soc.* **84**, 1001 (1964).
- [Hol72] W. B. Holzappel. *Symmetry of the hydrogen bonds in ice VII*. *J. Chem. Phys.* **56**, 712 (1972).
- [Hor96] J. Horbach, W. Kob, K. Binder und C. Angell. *Finite size effects in simulations of glass dynamics*. *Phys. Rev. E* **54**, R5897 (1996).
- [How87] R. Howe. *The Possible Ordered Structures Of Ice Ih*. *J. Phys. Colloq.* **48**, C1 (1987).
- [Hua16] Y. Huang, C. Zhu, L. Wang, X. Cao, Y. Su, X. Jiang, S. Meng, J. Zhao und X. C. Zeng. *A new phase diagram of water under negative pressure: The rise of the lowest-density clathrate s-III*. *Sci. Adv.* **2**, e1501010 (2016).
- [Ied98] M. J. Iedema, M. J. Dresser, D. L. Doering, J. B. Rowland, W. P. Hess, A. A. Tsekouras und J. P. Cowin. *Ferroelectricity in Water Ice*. *J. Phys. Chem. B* **102**, 9203 (1998).
- [Ins] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung und IFA. *GESTIS-Stoffdatenbank*. <http://gestis.itrust.de/http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (Besucht: 2016-11-21).

- [Jac95] S. M. Jackson und R. W. Whitworth. *Evidence for ferroelectric ordering of ice Ih.* *J. Chem. Phys.* **103**, 7647 (1995).
- [Jac97] S. M. Jackson, V. M. Nield, R. W. Whitworth, M. Oguro und C. C. Wilson. *Single-Crystal Neutron Diffraction Studies of the Structure of Ice XI.* *J. Phys. Chem. B* **101**, 6142 (1997).
- [Jac09] L. C. Jacobson, W. Hujo und V. Molinero. *Thermodynamic stability and growth of guest-free clathrate hydrates: A low-density crystal phase of water.* *J. Phys. Chem. B* **113**, 10298 (2009).
- [Joh74] G. P. Johari, A. Lavergne und E. Whalley. *Dielectric properties of ice VII and VIII and the phase boundary between ice VI and VII.* *J. Chem. Phys.* **61**, 4292 (1974).
- [Joh76] G. P. Johari. *The dielectric properties of H₂O and D₂O ice Ih at MHz frequencies.* *J. Chem. Phys.* **64**, 3998 (1976).
- [Joh78] G. P. Johari und S. J. Jones. *The orientation polarization in hexagonal ice parallel and perpendicular to the c-axis.* *J. Glaciol.* **21**, 259 (1978).
- [Joh80] G. P. Johari. *The dipolar correlation factor and permittivity of ice IV and V.* *Philos. Mag. B* **42**, 241 (1980).
- [Joh81] G. P. Johari. *The dipolar correlation factor, the electrostatic field, the dipole moment, and the Coulombic interaction energy of water molecules in clathrate hydrates.* *J. Chem. Phys.* **74**, 1326 (1981).
- [Joh84] G. P. Johari, S. J. Jones und J. Perez. *The orientational correlation tensor in ice I, III, IV, V and VI.* *Philos. Mag. B* **50**, L1 (1984).
- [Jor83] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey und M. L. Klein. *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water.* *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [Kam64] B. Kamb. *Ice. II. A proton-ordered form of ice.* *Acta Cryst.* **17**, 1437 (1964).
- [Kam65] B. Kamb. *Structure of Ice VI.* *Science* **150**, 205 (1965).
- [Kam67] B. Kamb, A. Prakash und C. Knobler. *Structure of ice. V.* *Acta Cryst.* **22**, 706 (1967).
- [Kam68] B. Kamb und A. Prakash. *Structure of ice III.* *Acta Cryst. B* **24**, 1317 (1968).
- [Kam73] B. Kamb. *Crystallography of Ice.* E. Whalley, S. J. Jones und L. W. Gold (Editoren), *Phys. Chem. Ice* (Royal Society of Canada, Ottawa, 1973).
- [Kaw72] S. Kawada. *Dielectric Dispersion and Phase Transition of KOH Doped Ice.* *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 1442 (1972).

- [Kaw86] S. Kawada und K. Shimura. *Dielectric Studies of RbOH-Doped Ice and Its Phase Transition*. *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 4485 (1986).
- [Kaw89a] S. Kawada. *Acceleration Of Dielectric Relaxation By KOH-Doping And Phase Transition In Ice Ih*. *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 1177 (1989).
- [Kaw89b] S. Kawada. *Dielectric Properties of KOH-Doped D₂O Ice*. *J. Phys. Soc. Japan* **58**, 295 (1989).
- [Kaw89c] S. Kawada, I. Takei und H. Abe. *Development of a new relaxational process having shortened relaxation time and phase transition in KOH-doped ice single crystal*. *Phys. Soc. Jpn.* (1989).
- [Kaw95] S. Kawada, Ru und M. Abo. *Dielectric Properties and 110 K Anomalies in KOH- and HCl-Doped Ice Single Crystals*. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6223 (1995).
- [Kaw97] S. Kawada und R. Tutiya. *Dielectric properties and annealing effects of as-grown KOH-highly doped ice single crystals*. *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 115 (1997).
- [Kes80] H. Kesten. *The critical probability of bond percolation on the square lattice equals 1/2*. *Commun. Math. Phys.* **74**, 41 (1980).
- [Kir40] J. G. Kirkwood. *The Local Field in Dielectrics*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **40**, 315 (1940).
- [Klo16] T. Klocke. *Simulation der Defektdynamik in kristallinen Eisphasen*. Diplomarbeit, TU Dortmund (2016).
- [Kni06] C. Knight und S. J. Singer. *A reexamination of the ice III/IX hydrogen bond ordering phase transition*. *J. Chem. Phys.* **125**, 064506 (2006).
- [Koh00] I. Kohl, E. Mayer und A. Hallbrucker. *Thermal properties of metastable ice XII*. *J. Phys. Chem. B* **104**, 12102 (2000).
- [Kol16] J. Kolafa. *Residual entropy of ice III from Monte Carlo simulation*. *J. Chem. Phys.* **144**, 124509 (2016).
- [Kön43] H. König. *Eine kubische Eismodifikation*. *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.* **105**, 279 (1943).
- [Koo15] T. Koop. *Water: Fundamentals as the Basis for Understanding the Environment and Promoting Technology*. P. G. Debenedetti, M. A. Ricci und F. Bruni (Editoren), *Water: Fundamentals as the Basis for Understanding the Environment and Promoting Technology* (IOS Press, Amsterdam, 2015).
- [Kös15] K. W. Köster, V. Fuentes-Landete, A. Raidt, M. Seidl, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer. *Dynamics enhanced by HCl doping triggers full Pauling entropy release at the ice XII-XIV transition*. *Nat. Commun.* **6**, 7349 (2015).

- [Koz99] M. Koza, H. Schober, A. Tölle, F. Fujara und T. Hansen. *Formation of ice XII at different conditions*. *Nature* **397**, 660 (1999).
- [Kre03] F. Kremer und A. Schönhalz. *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [Kuh84] W. F. Kuhs, J. L. Finney, C. Vettier und D. V. Bliss. *Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII, and VIII by neutron powder diffraction*. *J. Chem. Phys.* **81**, 3612 (1984).
- [Kuh98] W. F. Kuhs. *Partial H-Ordering in High Pressure Ices III and V*. *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7**, 1141 (1998).
- [Kuh12] W. F. Kuhs, C. Sippel, A. Falenty und T. C. Hansen. *Extent and relevance of stacking disorder in ice "I_c"*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 21259 (2012).
- [La 73] S. J. La Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb und A. Prakash. *On a nearly proton-ordered structure for ice IX*. *J. Chem. Phys.* **58**, 567 (1973).
- [Lan05] D. P. Landau und K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. December (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [Lea85] A. J. Leadbetter, R. C. Ward, J. W. Clark, P. A. Tucker, T. Matsuo und H. Suga. *The equilibrium low-temperature structure of ice*. *J. Chem. Phys.* **82**, 424 (1985).
- [Leb68] J. L. Lebowitz. *Statistical Mechanics-A Review of Selected Rigorous Results*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **19**, 389 (1968).
- [Lew94] L. J. Lewis und G. Wahnström. *Molecular-dynamics study of supercooled ortho-terphenyl*. *Phys. Rev. E* **50**, 3865 (1994).
- [Lib15] A. Libál, C. J. O. Reichhardt und C. Reichhardt. *Doped colloidal artificial spin ice*. *New J. Phys.* **17** (2015).
- [Lie72] E. H. Lieb und F. Y. Wu. *Two-dimensional Ferroelectric Models*. C. Domb und M. S. Green (Editoren), *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Kapitel 8, (331–490) (Academic Press, London, New York, 1972).
- [Lin96] C. M. B. Line und R. W. Whitworth. *A high resolution neutron powder diffraction study of D₂O ice XI*. *J. Chem. Phys.* **104**, 10008 (1996).
- [Lob98] C. Lobban, J. L. Finney und W. F. Kuhs. *The structure of a new phase of ice*. *Nature* **391**, 268 (1998).
- [Lob00] C. Lobban, J. L. Finney und W. F. Kuhs. *The structure and ordering of ices III and V*. *J. Chem. Phys.* **112**, 7169 (2000).

- [Lon93] J. D. Londono, W. F. Kuhs und J. L. Finney. *Neutron diffraction studies of ices III and IX on under-pressure and recovered samples*. *J. Chem. Phys.* **98**, 4878 (1993).
- [Mak65] T. C. W. Mak und R. K. McMullan. *Polyhedral Clathrate Hydrates. X. Structure of the Double Hydrate of Tetrahydrofuran and Hydrogen Sulfide*. *J. Chem. Phys.* **42**, 2732 (1965).
- [Mal15] T. L. Malkin, B. J. Murray, C. G. Salzmann, V. Molinero, S. J. Pickering und T. F. Whale. *Stacking disorder in ice I*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 60 (2015).
- [Mat] Mathworks. *Matlab Dokumentation - ksdensity*. <https://de.mathworks.com/help/stats/ksdensity.html> (Besucht: 2017-10-31).
- [Mat86] T. Matsuo, Y. Tajima und H. Suga. *Calorimetric study of a phase transition in D₂O ice Ih doped with KOD: Ice XI*. *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 165 (1986).
- [MS88] B. Minceva-Sukarova, G. Slark und W. Sherman. *The Raman spectra of the KOH-doped ice polymorphs: V and VI*. *J. Mol. Struct.* **175**, 289 (1988).
- [Mur03] D. M. Murphy. *Dehydration in cold clouds is enhanced by a transition from cubic to hexagonal ice*. *Geophys. Res. Lett.* **30**, 1 (2003).
- [Mur05] B. J. Murray, D. A. Knopf und A. K. Bertram. *The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere*. *Nature* **434**, 202 (2005).
- [Mur06] B. J. Murray und A. K. Bertram. *Formation and stability of cubic ice in water droplets*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 186 (2006).
- [Mur14] B. J. Murray, T. L. Malkin und C. G. Salzmann. *The crystal structure of ice under mesospheric conditions*. *JASTP* **127**, 78 (2014).
- [Mur15] B. J. Murray, C. G. Salzmann, A. J. Heymsfield, S. Dobbie, R. R. Neely und C. J. Cox. *Trigonal ice crystals in earth's atmosphere*. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **96**, 1519 (2015).
- [Nag66] J. F. Nagle. *Lattice Statistics of Hydrogen Bonded Crystals. I. The Residual Entropy of Ice*. *J. Math. Phys.* **7**, 1484 (1966).
- [Nag74] J. F. Nagle. *Dielectric constant of ice*. *J. Chem. Phys.* **61**, 883 (1974).
- [Nel10a] H. Nelson. *Untersuchung der Gitterdynamik von KOH-dotierten THF-Clathrat-Hydraten*. Diplomarbeit, TU Dortmund (2010).
- [Nel10b] H. Nelson, A. Nowaczyk, C. Gainaru, S. Schildmann, B. Geil und R. Böhmer. *Deuteron nuclear magnetic resonance and dielectric study of host and guest dynamics in KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate*. *Phys. Rev. B* **81**, 224206 (2010).

- [Nel13] H. Nelson, S. Schildmann, A. Nowaczyk, C. Gainaru, B. Geil und R. Böhmer. *Small-angle water reorientations in KOH doped hexagonal ice and clathrate hydrates*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6355 (2013).
- [New00] M. E. J. Newman und R. M. Ziff. *Efficient Monte Carlo algorithm and high-precision results for percolation*. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4104 (2000).
- [Nis74] K. Nishibata und E. Whalley. *Thermal effects of the transformation ice III-IX*. *J. Chem. Phys.* **60**, 3189 (1974).
- [Osb18] N. S. Osborne und M. S. Van Dusen. *Specific heat of liquid ammonia*. *Bull. Bur. Stand.* **14**, 397 (1918).
- [Ost98] W. Ostwald. *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*. *Z. Phys. Chem.* **22**, 289 (1898).
- [Par62] E. Parzen. *On Estimation of a Probability Density Function and Mode*. *Ann. Math. Stat.* **33**, 1065 (1962).
- [Pau35] L. Pauling. *The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement*. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
- [Pet99] V. F. Petrenko und R. W. Whitworth. *Physics of Ice* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [Pla17] L. J. Plaga. *Dielektrische Untersuchung der Relaxationsdynamik und Transformationskinetik dotierter Eisphasen*. Masterarbeit, TU Dortmund (2017).
- [Pru98] H. R. Pruppacher, J. D. Klett und P. K. Wang. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. *Aerosol Sci. Technol.* **28**, 381 (1998).
- [Qi08] Y. Qi, T. Brintlinger und J. Cumings. *Direct observation of the ice rule in an artificial kagome spin ice*. *Phys. Rev. B* **77**, 094418 (2008).
- [Rah72] A. Rahman und F. H. Stillinger. *Proton Distribution in Ice and the Kirkwood Correlation Factor*. *J. Chem. Phys.* **57**, 4009 (1972).
- [Rai13] A. Raidt. *Dielektrische Relaxation in metastabilen Hochdruck-Eisphasen*. Diplomarbeit, TU Dortmund (2013).
- [Rak16] V. Rakesh Kumar und P. Prem Kiran. *Transformation of liquid water to ice VII during propagation of picosecond laser pulses: effects of wavelength and polarization*. *J. Opt. Soc. Am. B* **33**, 1157 (2016).
- [Ros17] Y. Rosenthal, J. Kalansky, A. Morley und B. Linsley. *A paleo-perspective on ocean heat content: Lessons from the Holocene and Common Era*. *Quat. Sci. Rev.* **155**, 1 (2017).

- [Sal02] C. G. Salzmann, T. Loerting, I. Kohl, E. Mayer und A. Hallbrucker. *Pure Ice IV from High-Density Amorphous Ice*. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5587 (2002).
- [Sal03] C. Salzmann, I. Kohl, T. Loerting, E. Mayer und A. Hallbrucker. *Raman spectroscopic study on hydrogen bonding in recovered ice IV*. *J. Phys. Chem. B* **107**, 2802 (2003).
- [Sal06a] C. G. Salzmann, A. Hallbrucker, J. L. Finney und E. Mayer. *Raman spectroscopic features of hydrogen-ordering in ice XII*. *Chem. Phys. Lett.* **429**, 469 (2006).
- [Sal06b] C. G. Salzmann, A. Hallbrucker, J. L. Finney und E. Mayer. *Raman spectroscopic study of hydrogen ordered ice XIII and of its reversible phase transition to disordered ice V*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3088 (2006).
- [Sal06c] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer und J. L. Finney. *The preparation and structures of hydrogen ordered phases of ice*. *Science* **311**, 1758 (2006).
- [Sal08] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, J. L. Finney und E. Mayer. *A calorimetric study on the low temperature dynamics of doped ice V and its reversible phase transition to hydrogen ordered ice XIII*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6313 (2008).
- [Sal09] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, E. Mayer und J. L. Finney. *Ice XV: A New Thermodynamically Stable Phase of Ice*. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009).
- [Sal11] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, B. Slater und J. L. Finney. *The polymorphism of ice: five unresolved questions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18468 (2011).
- [Sal16] C. G. Salzmann, B. Slater, P. G. Radaelli, J. L. Finney, J. J. Shephard, M. Rosillo-Lopez und J. Hindley. *Detailed crystallographic analysis of the ice VI to ice XV hydrogen ordering phase transition*. *J. Chem. Phys.* **145** (2016).
- [Sch16] M. Schlichtenmayer und M. Hirscher. *The usable capacity of porous materials for hydrogen storage*. *Appl. Phys. A* **122**, 379 (2016).
- [Sea92] V. F. Sears. *Neutron scattering lengths and cross sections*. *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [Sei15] M. Seidl, A. Fayter, J. N. Stern, K. Amann-winkel, M. Bauer und T. Loerting. *High-performance dilatometry under extreme conditions*. *Proc. 6th Zwick Acad. Day 2015* (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, 2015).
- [Shi06] J. E. Shilling, M. A. Tolbert, O. B. Toon, E. J. Jensen, B. J. Murray und A. K. Bertram. *Measurements of the vapor pressure of cubic ice and their implications for atmospheric ice clouds*. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L17801 (2006).
- [Sla64] J. C. Slater. *Atomic Radii in Crystals*. *J. Chem. Phys.* **41**, 3199 (1964).
- [Spe16] N. Spettel. *Phasenumwandlung von kubischem Eis in hexagonales Eis*. Bachelorarbeit, Universität Innsbruck (2016).

- [Spi17] A. Spiga, D. P. Hinson, J.-B. Madeleine, T. Navarro, E. Millour, F. Forget und F. Montmessin. *Snow precipitation on Mars driven by cloud-induced night-time convection*. *Nat. Geosci.* **10**, 652 (2017).
- [Sta95] D. Stauffer und A. Aharony. *Perkolationstheorie. Eine Einführung*. (Wiley-VCH, Weinheim, 1995).
- [Ste57] A. Steinemann und H. Gränicher. *Dielektrische Eigenschaften von Eiskristallen. I. Teil, Dynamische Theorie der Dielektrizitätskonstante*. *Helv. Phys. Acta* **30**, 553 (1957).
- [Sto10] K. Stokely, M. G. Mazza, H. E. Stanley und G. Franzese. *Effect of hydrogen bond cooperativity on the behavior of water*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 1301 (2010).
- [Str16] T. A. Strobel, M. Somayazulu, S. V. Sinogeikin, P. Dera und R. J. Hemley. *Hydrogen-Stuffed, Quartz-like Water Ice*. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13786 (2016).
- [Sug05] H. Suga. *Ultra-slow relaxation in ice and related substances*. *Proc. Japan Acad. Ser. B* **81**, 349 (2005).
- [Sur00] S. J. Suresh und V. M. Naik. *Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data*. *J. Chem. Phys.* **113**, 9727 (2000).
- [Svi96] I. M. Svishchev und P. G. Kusalik. *Quartzlike polymorph of ice*. *Phys. Rev. B* **53**, R8815 (1996).
- [Taj84] Y. Tajima, T. Matsuo und H. Suga. *Calorimetric study of phase transition in hexagonal ice doped with alkali hydroxides*. *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 1135 (1984).
- [Tam00] G. Tammann. *Ueber die Grenzen des festen Zustandes IV*. *Ann. Phys.* **5**, 1 (1900).
- [Tar79] R. E. Tarjan. *A class of algorithms which require nonlinear time to maintain disjoint sets*. *J. Comput. Syst. Sci.* **18**, 110 (1979).
- [Thr03] T. Threlfall. *Structural and Thermodynamic Explanations of Ostwald's Rule*. *Org. Process Res. Dev.* **7**, 1017 (2003).
- [Tri10] G. A. Tribello, B. Slater, M. A. Zwijnenburg und R. G. Bell. *Isomorphism between ice and silica*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8597 (2010).
- [Ued82] M. Ueda, T. Matsuo und H. Suga. *Calorimetric study of proton ordering in hexagonal ice catalyzed by hydrogen fluoride*. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1165 (1982).
- [vH88] A. von Hippel. *The dielectric relaxation spectra of water, ice and aqueous solutions, and their interpretation. II. Tentative interpretation of the relaxation spectrum of water in the time and frequency domain*. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **23**, 817 (1988).

- [Vys61] V. A. Vyssotsky, S. B. Gordon, H. L. Frisch und J. M. Hammersley. *Critical percolation probabilities (bond problem)*. *Phys. Rev.* **123**, 1566 (1961).
- [Wan05] H. Wang, R. C. Bell, M. J. Iedema, A. A. Tsekouras und J. P. Cowin. *Sticky Ice Grains Aid Planet Formation: Unusual Properties of Cryogenic Water Ice*. *Astrophys. J.* **620**, 1027 (2005).
- [War84] S. G. Warren. *Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave*. *Appl. Opt.* **23**, 1206 (1984).
- [Wei87] A. J. Weinheimer und C. A. Knight. *Scheiner's Halo: Cubic Ice or Polycrystalline Hexagonal Ice?* *J. Atmos. Sci.* **44**, 3304 (1987).
- [Wha81] E. Whalley. *Scheiner's Halo: Evidence for Ice Ic in the Atmosphere*. *Science* **211**, 389 (1981).
- [Wil65] G. J. Wilson, R. K. Chan, D. W. Davidson und E. Whalley. *Dielectric Properties of Ices II, III, V, and VI*. *J. Chem. Phys.* **43**, 2384 (1965).
- [Xu14] X. Xu, J. Wang, J. P. Lv und Y. Deng. *Simultaneous analysis of three-dimensional percolation models*. *Front. Phys.* **9**, 113 (2014).
- [Yam93] O. Yamamuro, N. Kuratomi, T. Matsuo und H. Suga. *Dielectric study of KOH-doped acetone and trimethylene oxide clathrate hydrates*. *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 229 (1993).
- [Yan79] A. Yanagawa und J. Nagle. *Calculations of Correlation Functions for Two-Dimensional Square Ice*. *Chem. Phys.* **43**, 329 (1979).
- [ZJ00] P. Zinn-Justin. *Six-vertex model with domain wall boundary conditions and one-matrix model*. *Phys. Rev. E* **62**, 3411 (2000).
- [Zol17] J. Zollner. *Einfluss der Mutterphase bei der Phasenumwandlung in kubisches und hexagonales Eis*. Bachelorarbeit, Universität Innsbruck (2017).

Eigene Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Abhandlungen¹

1. T. M. Gasser, A. Thoeny, L. Plaga, **K. W. Köster**, M. Etter, R. Böhmer, T. Loerting, *Experimental evidence for a second hydrogen ordered phase of ice VI*, <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1708/1708.06601.pdf> (2017).
2. **K. W. Köster**, T. Klocke, F. Wieland, R. Böhmer, *Interplay of defect doping and Bernal-Fowler rules: A simulation study of the dynamics on ice lattices*, Phys. Rev. B. **96**, 134301 (2017).
3. Sonja Lemke, Philip H. Handle, Josef N. Stern, Markus Seidl, Violeta Fuentes-Landete, Katrin Amann-Winkel, **Karsten W. Köster**, Catalin Gainaru, Thomas Loerting, Roland Böhmer, *Relaxation dynamics and transformation kinetics of deeply supercooled water: Temperature, pressure, doping, and proton/deuteron isotope effects*, J. Chem. Phys. **147**, 034506 (2017).
4. **K. W. Köster**, A. Raidt, V. Fuentes Landete, C. Gainaru, T. Loerting, R. Böhmer, *Doping-enhanced dipolar dynamics in ice V as a precursor of hydrogen ordering in ice XIII*, Phys. Rev. B. **94**, 184306 (2016).
5. **K. W. Köster**, V. Fuentes-Landete, A. Raidt, C. Gainaru, T. Loerting, R. Böhmer, *Dynamics enhanced by HCl doping triggers full Pauling entropy release at the ice XII-XIV transition*, Nat. Commun. **6**, 7349/1-7 (2015). Siehe auch das Erratum zu dieser Arbeit bezüglich einiger in Innsbruck gewonnener kalorimetrischer Resultate: K. W. Köster, V. Fuentes-Landete, A. Raidt, C. Gainaru, T. Loerting und R. Böhmer (unveröffentlicht).
6. J. Stern, M. Seidl, C. Gainaru, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, P. H. Handle, **K. W. Köster**, H. Nelson, R. Böhmer, T. Loerting, *Experimental evidence for two distinct deeply supercooled liquid states of water [Response to “Comment on ‘Water’s second glass transition’”, by G. P. Johari]*, Thermochim. Acta **617**, 200-207 (2015).
7. C. Gainaru, A. L. Agapov, V. Fuentes-Landete, K. Amann-Winkel, A. I. Kolesnikov, V. N. Novikov, R. Richert, H. Nelson, **K. W. Köster**, R. Böhmer, T. Loerting, A. P. Sokolov, *Anomalously large isotope effect in the glass transition of water*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. **111**, 17402-17407 (2014).

¹Teile dieser Publikationen sind so oder in sinngemäßer Form auch in der vorliegenden Arbeit enthalten.

Konferenzbeiträge

1. **K. W. Köster**, Agnes Raidt, *Dielectric studies of enhanced dynamics triggering full Pauling entropy release at the XII-XIV transition*, Vortrag, **Arbeitskreistreffen Helldrungen, 2016**
2. **K. W. Köster**, Agnes Raidt, *Dielectric studies of enhanced dynamics triggering ice XII-XIV and V-XIII transitions*, Vortrag, **Ice-Meeting Odenwald, 2016**
3. **K. W. Köster**, Thomas Klocke, Felix Wieland, *Random-Walk Simulations of Defect Dynamics in Ice*, Vortrag, **Ice-Meeting Odenwald, 2016**
4. **K. W. Köster**, F. Wieland, A. Raidt, C. Gainaru, R. Böhmer. *Random-walk simulation of protonic defect dynamics in doped ice*, Posterpräsentation, **XIV International Workshop on Complex Systems, Fai della Paganella, Italien, 2015**
5. **K. W. Köster**, *Random-Walk Simulations of Defect Dynamics in Ice*, **Ice-Meeting Odenwald, 2014**
6. **K. W. Köster**, *Random-Walk Simulations of Defect Dynamics in Square Ice*, Vortrag, **Arbeitskreistreffen Wevelsburg, 2014**

Mitbetreute Abschlussarbeiten

1. Felix Wieland, *Simulation der Defektdynamik in dotierten dreidimensionalen Eisphasen*, Bachelorarbeit (2014).
2. Thomas Klocke, *Simulation der Defektdynamik in kristallinen Eisphasen*, Diplomarbeit (2016).
3. Lars Hoffmann, *Dotierungsinduzierte Protonenordnung in Eisphasen*, Bachelorarbeit (2016).
4. Lucie Plaga, *Dielektrische Untersuchung der Relaxationsdynamik und Transformationskinetik dotierter Eisphasen*, Masterarbeit (2017).

Anhang A

Programmstruktur

Das in dieser Arbeit erstellte Simulationsprogramm ist in der objektorientierten Programmiersprache C++ geschrieben. Die zugrundeliegende Datenstruktur und die Repräsentation der Eissysteme und der Defekte ist dadurch einfach nachvollziehbar und erlaubt viele Modifikationen. Hauptbestandteil sind dabei die beiden Klassen *oxygen* und *hydrogen*, welche jeweils ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom repräsentieren. Ein Eiskristall lässt sich anschließend jeweils über die Arrays *listOfOxygen* und *listOfHydrogen* aufbauen. Die Klasse *hydrogen* beinhaltet die Raumkoordinaten des aktuellen Wasserstoffatoms und liegt als dreidimensionaler Vektor vor. Zusätzlich dazu ist für jedes Wasserstoffatom gespeichert an welchem Sauerstoffatom es kovalent und an welches es über Wasserstoffbrückenbindung gebunden ist. Diese Werte liegen als einfache Integer-Werte vor und sind stellvertretend für die Position des entsprechenden Sauerstoffatoms in der *listOfOxygen*. Die zugrundeliegende Klasse *oxygen* ist von zentralerer Bedeutung und vereint neben Informationen über die Position des Sauerstoffatoms auch Informationen über das komplette Molekül. Der Name *oxygen* wurde hier zunächst gewählt, um intakte Wassermoleküle, d.h. defektfreies Eis, zu bezeichnen. Es ist jedoch naheliegend, dass im Rahmen dieser Arbeit auch Defekte eingebaut werden müssen, bei dem sich kein Sauerstoff in der Verbindung befindet. Daher beinhaltet diese Klasse sowohl Informationen über die Art des Atoms (hiermit können später auch Dotiermoleküle identifiziert und erzeugt werden) als auch eine Liste *myBonds*, in der die Bindungen mit seinen Nachbarn beschrieben sind. Über diese Liste lässt sich zu jedem Zeitpunkt überprüfen, ob es sich bei dem Molekül um ein Wassermolekül mit zwei Akzeptoren und zwei Donatoren handelt, oder um beispielsweise ein negativ geladenes Chloratom mit drei Akzeptoren und einem L-Defekt. Da später jedoch vor allem die Dynamik von Defekten von Interesse ist, ist es ratsam direkten Zugriff auf diese Defekte zu haben. Dafür ist die Klasse *defect* implementiert, durch die schnell auf die jeweiligen Moleküle zugegriffen werden kann, die zu einem gegebenen Zeitpunkt defektartig sind. Sie beinhaltet den Typ des Defekts (OH^- , H_3O^+ , L oder D), sowie seine Position als Stelle in der *listOfOxygen*. Alle Defekte im System werden in der *defectList* zusammengefasst. Somit liegt die Datenstruktur der Simulation ausschließlich in verketteten Listen vor. Dies hat den Vorteil, dass alle Algorithmen zu Defektbewegungen unabhängig von der jeweilig zu untersuchenden Eisphase sind. In Abbildung [A.1\(a\)](#) sind die Klassendefinitionen der wichtigsten Klassen dieser Simulation gezeigt und in [\(b\)](#) wird die Ver-

knüpfung der beiden Listen *listOfOxygen* und *listOfHydrogen* verdeutlicht, die über Objekte der Klasse *bond* miteinander in Verbindung stehen. Die *listOfHydrogen* ist dabei viermal so groß wie die *listOfOxygen*, um genug Platz für Wasserstoffatome zu bieten, selbst wenn auf jeder Verbindungslinie im gesamten Eissystem D-Defekte vorliegen sollte.

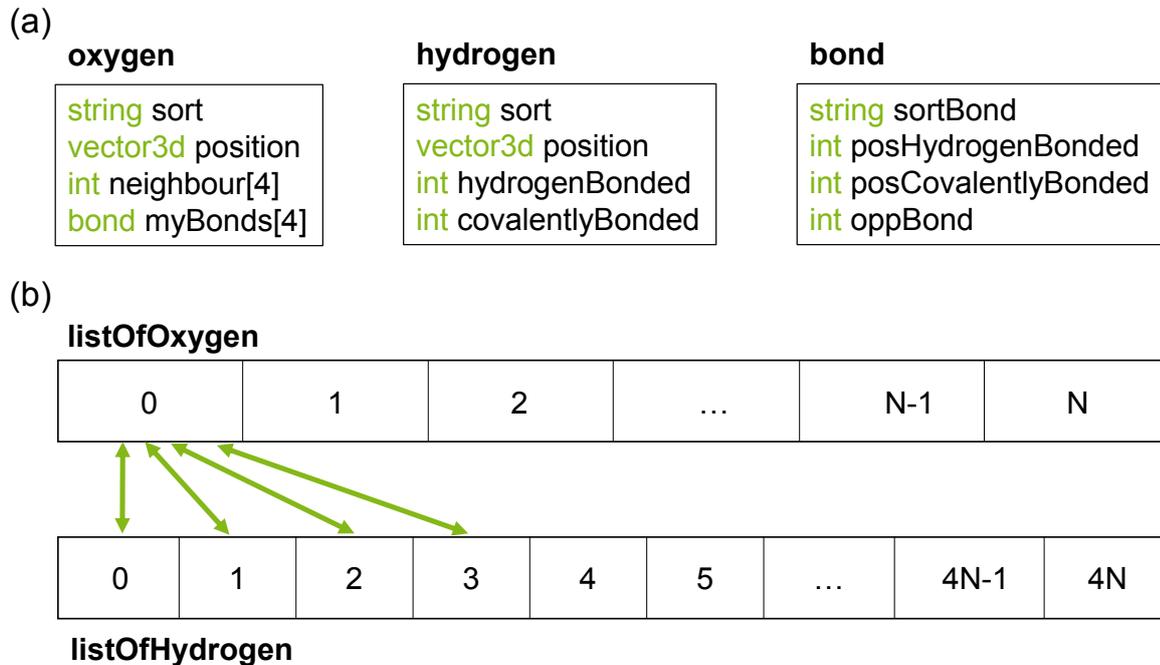


Abbildung A.1: (a) Klassendefinitionen der Objekte *oxygen*, *hydrogen* und *bond*. Die Arrays *neighbour[4]* und *myBonds[4]* sind dabei jeweils bedingt durch die Topologie der Eisstruktur von der Größe 4. (b) Die Listen *listOfOxygen* und *listOfHydrogen* sind über Objekte der Klasse *bond* miteinander verknüpft. Die Pfeile zeigen beispielhaft die Verknüpfung der beiden Listen für das erste Sauerstoffatom der *listOfOxygen*.

Anhang B

Perkolation auf dem Eisgitter

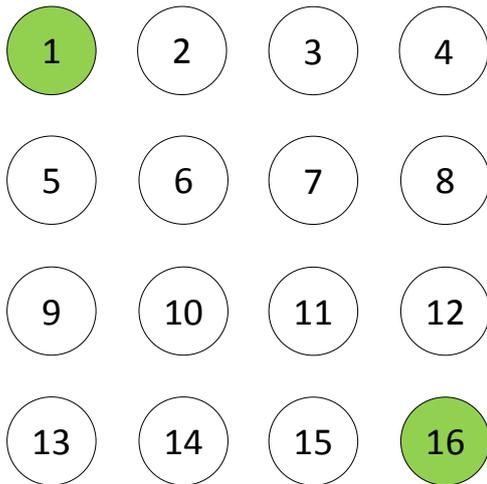
Zur Bestimmung der Perkolationsschwelle auf den verschiedenen Eisgittern wird ein Algorithmus angewendet, wie er in [New00] vorgestellt wird und dem „Union-Find“ aus der Informatik ähnelt [Tar79]. Im Folgenden soll die Grundidee kurz vorgestellt und in Abbildung B.1 für das Quadratischeis veranschaulicht werden. In (a) ist ein Quadratgitter gezeigt, das die Anordnung der Sauerstoffatome im Quadratischeis repräsentiert. Um die Gitterplätze identifizieren zu können, werden eindeutige Identifikationsnummern für die Gitterplätze vergeben (hier von 1 bis 16). Ein System perkoliert, wenn zwei zufällig ausgewählte Gitterplätze (in diesem Beispiel die Plätze 1 und 16) nach Erhöhung der Perkulationszahl p durch Verbinden von zwei benachbarte Gitterplätzen Teil eines gemeinsamen Netzwerkes (Cluster) sind. In (b) wird dann begonnen zwei benachbarte, zufällig ausgewählte Gitterplätze (hier 6 und 7) miteinander zu verbinden und somit ein Cluster zu erzeugen, dessen Bezeichnung über eine neue gemeinsame Identifikationsnummer vorgenommen wird. Als Konvention wird dabei immer die niedrigste Identifikationsnummer der zu verbindenden Partner gewählt. Durch weiteres Verbinden der verschiedenen Gitterplätze wird nun die Perkulationszahl p erhöht und es können sich mehrere Cluster verschiedener Größe ausbilden (siehe (c)), bis schließlich die ausgewählten Gitterplätze 1 und 16 Teil eines gemeinsamen Clusters sind (siehe (d)). Der Wert für die Perkulationszahl wird gespeichert und das Gitter wird zurückgesetzt, sodass alle Verbindungen entfernt und alle Cluster aufgelöst werden. Anschließend wird dieser Vorgang in der Größenordnung von 10^7 wiederholt und die Häufigkeiten der Perkulationszahlen, für die zwei zufällig gewählte Punkte im Gitter verbunden sind, in einem Histogramm aufgetragen.

In Abbildung B.2 ist das Resultat dieser Prozedur für das Quadratischeis in Abhängigkeit der Systemgröße gezeigt. Es ist zu sehen, dass sich ein Maximum ausbildet, über dessen Stelle die Perkolationsschwelle für die jeweilige Systemgröße bestimmt werden kann. In Einschub der Abbildung B.2 ist daher ein Finite-Size Scaling für die Position des Maximums in Abhängigkeit der inversen Systemgröße aufgetragen, aus dem sich der Wert für unendlich große Systeme als Schnittpunkt mit der y -Achse extrapolieren lassen. Für das Quadratgitter ergibt sich eine Perkolationsschwelle von $p_{2D} = 0,498 \pm 0,002$, was in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 0,5 liegt, der sich über das Abzählen von Wahrscheinlichkeiten bestimmen lässt

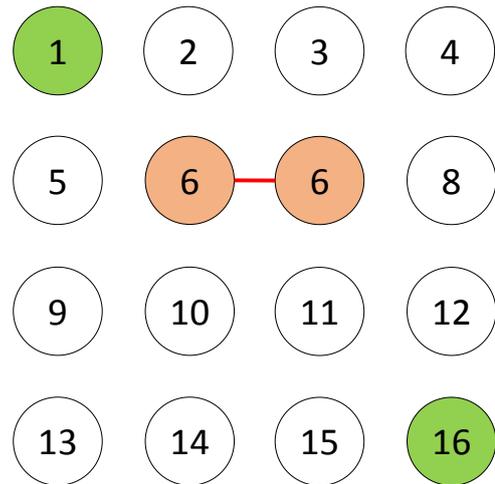
[Kes80]. Da der oben vorgestellte Algorithmus unabhängig von der Dimension ist, kann dieses Verfahren auch zur Bestimmung von komplizierteren dreidimensionalen Strukturen genutzt werden. Als Referenz wird dazu zunächst das kubische Eis in Abbildung B.3 vorgestellt, da für das Diamantgitter eine Perkolationschwelle von 0,389 durch Monte-Carlo Abschätzungen bereits für Systeme bis zu 128^3 Gitterpunkten bestimmt wurde [Xu14]. Durch das Finite-Size Scaling der Ergebnisse dieser Arbeit wird der Schwellwert für die Bondperkolaton auf dem Diamantgitter (dem Sauerstoffgitter des kubischen Eises) zu $p_{c,Ic} = 0,381 \pm 0,002$ bestimmt und weicht somit lediglich um 2,1 % von den bereits bestimmten Werten ab.

Nachdem das hier vorgestellte Verfahren mit bekannten Werten für das zweidimensionale Quadratgitter und das dreidimensionale Diamantgitter verglichen wurde, können nun Perkolationsgrenzen für die verschiedenen Eisphasen ermittelt werden. Abbildung B.4 zeigt eine Zusammenstellung der berechneten Perkolationschwellen für alle Eisphasen mit einer Systemgröße von ca. 8000 Molekülen (bzw. 16000 für die Eisphasen VI und VII wegen ihrer nichtverbundenen Netzwerke). Die Höhe des Histogramms richtet sich dabei nach der Häufigkeit, bei dem ein System für eine bestimmte Perkolationszahl p zwei zufällig ausgewählte Punkte miteinander verbindet. Auf der rechten y-Achse ist die kumulierte Perkolationswahrscheinlichkeit aufgetragen. Die Perkolationszahl lässt sich somit als Wendepunkt der kumulativen Wahrscheinlichkeit oder als Maximum der Häufigkeit der Perkolaton ablesen. Es ist zu erkennen, dass die Perkolationschwelle für alle dreidimensionalen Eisphasen im Bereich von 0,365 (Eis XII) bis 0,408 (Eis VI) deutlich niedriger liegt als für das zweidimensionale Quadrateis ($p_{2D} = 0,5$).

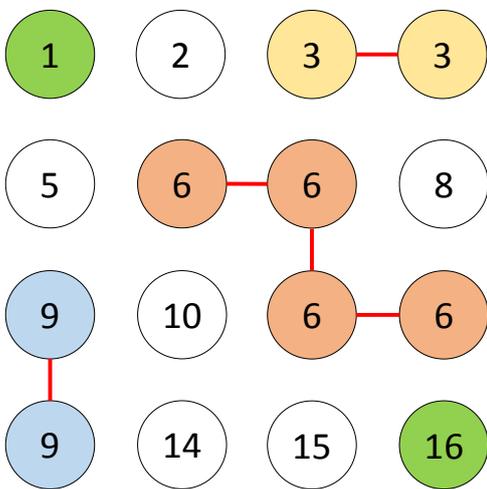
(a)



(b)



(c)



(d)

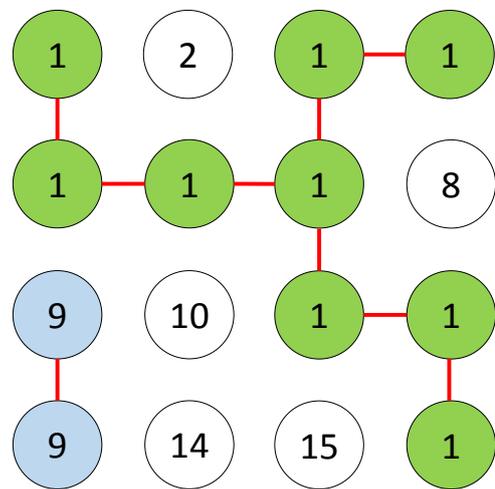


Abbildung B.1: Schaubild zur Verdeutlichung der Vorgehensweise bei der Berechnung der Perkolationschwelle auf Quadrateis (hier ohne periodische Randbedingungen).

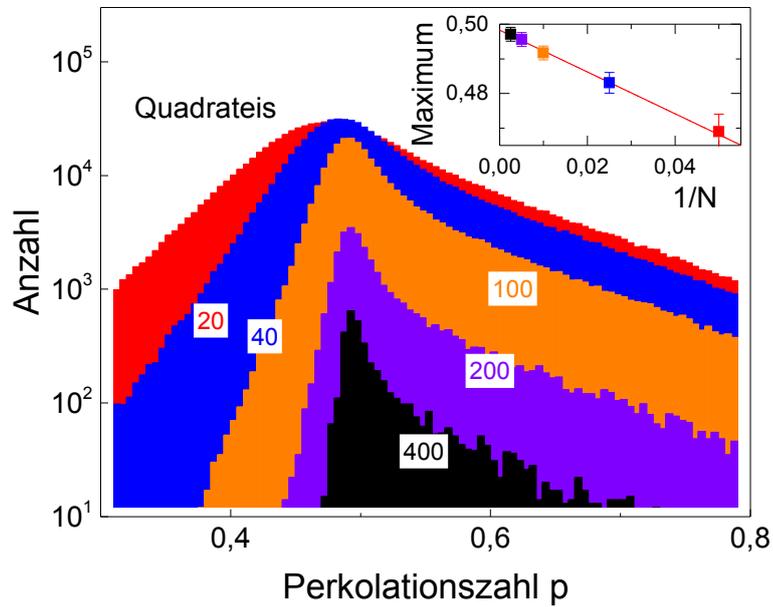


Abbildung B.2: Finite-Size Scaling für die Perkolationsgrenze in Abhängigkeit der Systemgröße für das Quadrateteis. Es ergibt sich eine Perkolationschwelle von $p_{2D} = 0,498 \pm 0,002$.

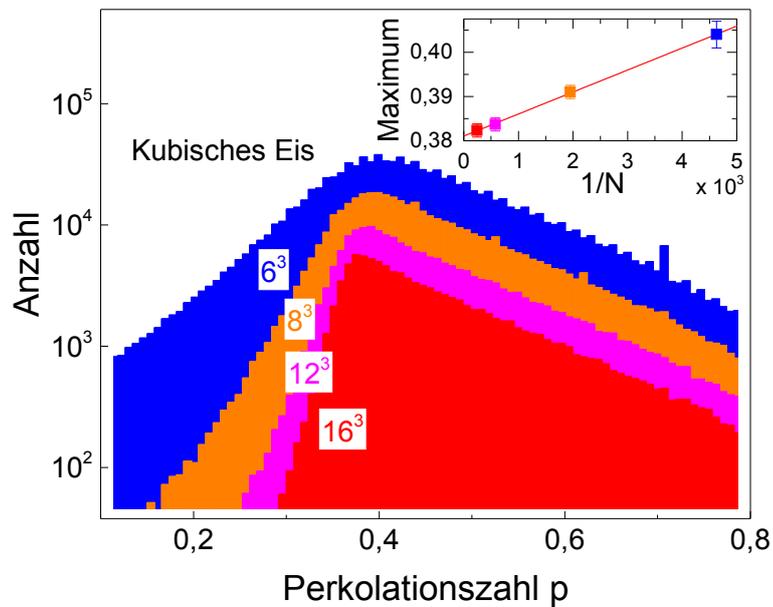


Abbildung B.3: Finite-Size Scaling für die Perkolationsgrenze in Abhängigkeit der Systemgröße für das kubische Eis. Es ergibt sich eine Perkolationszahl von $p_{Ic} = 0,381 \pm 0,002$.

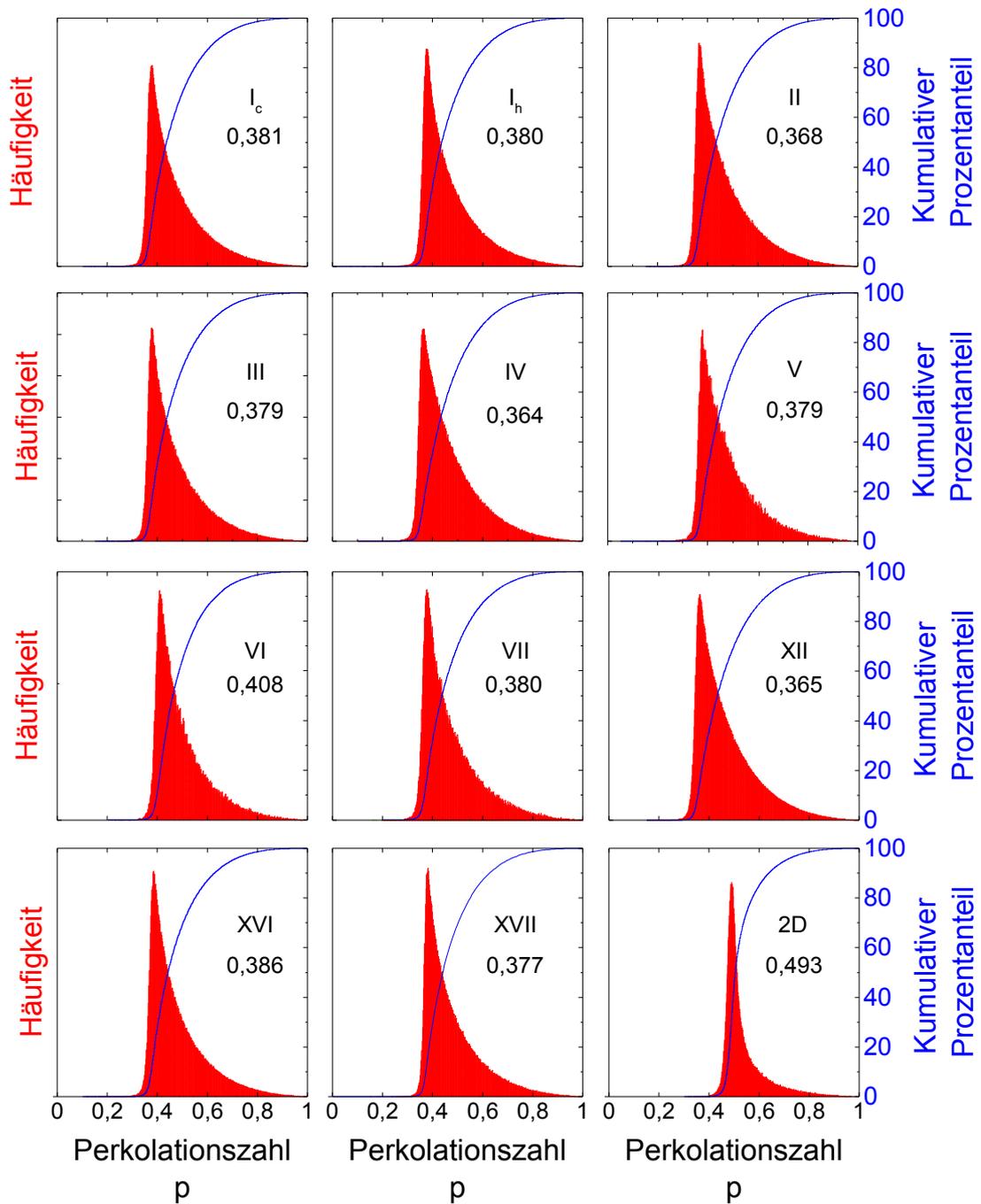


Abbildung B.4: Zusammenfassung der simulativen Bestimmung der Perkolationschwellen für die Sauerstoffpositionen der verschiedenen Eisstrukturen. Die y-Skalierung ist hier, je nach Statistik, willkürlich gewählt. Auf der rechten y-Achse sind die kumulativen Wahrscheinlichkeiten aufgetragen.

Danksagung

Diese Dissertation wäre ohne die direkte und indirekte Mithilfe von vielen Personen nicht möglich gewesen, weshalb ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken möchte.

Zunächst möchte ich natürlich Prof. Dr. Roland Böhmer danken, der mich für die Eisforschung begeistert hat und mir seit Beginn meiner Masterarbeit mit vielen Ratschlägen und Diskussionen zur Seite stand. Auch Prof. Dr. Burkhard Geil gilt mein Dank für die vielen Diskussionen, Empfehlungen und der Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit. Außerdem sind Prof. Dr. Thomas Loerting, Priv.-Doz. Ute Löw und Dr. Catalin Gainaru zu erwähnen, denen ich auch an dieser Stelle danken möchte.

Für die Herstellung der Proben, die ich im Rahmen dieser Arbeit vermessen durfte, danke ich Violeta Fuentes-Landete und Dr. Katrin Amman-Winkel. Sie haben mir zahlreiche Eisproben zur Verfügung gestellt, die durch Josef Stern freundlicherweise sogar auch noch frei Haus geliefert oder an ein benachbartes Krankenhaus geschickt wurden.

Anja Sapsford, Angelika Sommer und Sarah Belletz danke ich für die Unterstützung aller bürokratischen Angelegenheiten. Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der E- und M-Werkstatt für die freundliche Unterstützung bei diversen mechanischen und elektrischen Problemen bedanken. Auch Frau Pike und Herrn Schemionek aus dem Präparationslabor, sowie Herrn Kollmann und Herrn Wiegers bin ich für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Außerdem danke ich den betreuten Bachelor-, Master- und Diplomstudenten Lars Hoffmann, Felix Wieland, Lucie Plaga und Thomas Klocke für ihre Mitarbeit und Hilfe in meinem Projekt. Mein Arbeitsalltag wäre sicher deutlich grauer gewesen, wenn ich mein Büro nicht mit Sebastian Peter Bierwirth hätte teilen dürfen. Dem gesamten Lehrstuhl danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Selbstverständlich geht ein großer Dank an meine Eltern, die mir alle Türen im Leben offen gehalten haben und mein Interesse an der Physik befördert haben. Außerdem möchte ich mich bei meinem großen Bruder bedanken, von dem ich nicht nur in Hinsicht auf das Studium viel gelernt habe.

Meiner Freundin Steffi danke ich nicht nur für das Lektorieren dieser Arbeit, sondern vor allem auch für die schönen Urlaube und die gemeinsame Zeit, die mich während meiner Promotion auf andere Gedanken kommen ließ.