

THERMODYNAMIK UND PHASENVERHALTEN EINFACHER MODELLE FÜR WASSER



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

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

genehmigte Dissertation von

M. Sc. Lotta Heckmann
aus Darmstadt

Referentin: Prof. Dr. Barbara Drossel
TU Darmstadt

Korreferent: Prof. Dr. Michael Vogel
TU Darmstadt

Tag der Einreichung: 15.11.2013

Tag der Prüfung: 18.12.2013

Hochschulkennziffer: D 17

Darmstadt 2014

Lotta Heckmann:

Thermodynamik und Phasenverhalten einfacher Modelle für Wasser

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden mehrere einfache Wassermodelle in Hinblick auf ihr Phasendiagramm und verschiedene Anomalien untersucht und verglichen.

Im ersten Teil der Arbeit wird ein neues, eindimensionales Modell für Wasser vorgestellt, das analytisch behandelt werden kann und neben mehreren Anomalien auch einen Flüssig-Gas- und einen Flüssig-Flüssig-Übergang aufweist. An diesem Modell zeigt sich, dass zwei grundlegende Eigenschaften, die für Wasser zutreffen, bereits ausreichen, um wasserähnliches Verhalten zu erzeugen: eine lokale Möglichkeit für Wasserstoffbrückenbindungen und eine globale Anziehung zwischen Teilchen. Der Flüssig-Flüssig-Übergang tritt allerdings nur auf, wenn die Wasserstoffbrückenbindungen stark genug sind. Diese Untersuchung liefert somit einen Hinweis auf Bedingungen in Bezug auf die verschiedenen Szenarien für unterkühltes Wasser.

Das vorgestellte Modell wird im zweiten Teil mit zwei anderen Modellen für flüssiges Wasser verglichen, die bereits mehrfach untersucht wurden. Alle drei Modelle zeigen qualitativ identische, wasserähnliche Eigenschaften, wie beispielsweise mehrere Anomalien. Dieser Befund ist anhand der Definitionen der drei Modelle nicht trivial, da sie mikroskopisch sehr unterschiedlich motiviert sind. Die Ähnlichkeit wird dadurch erklärt, dass alle drei Modelle eine zentrale Gemeinsamkeit aufweisen: Es lassen sich jeweils drei Mikrozustände definieren, die von Gruppen nächster Nachbarn besetzt werden können. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Besetzung dieser drei Zustände ist in den drei Modellen nahezu identisch. Diese Untersuchung schafft eine neue Sichtweise auf die drei Modelle und hebt ein grundlegendes Prinzip hervor, das in einfachen Wassermodellen implementiert ist.

Motiviert durch diese Erkenntnis wird im dritten Teil dieser Arbeit ein neues Modell vorgeschlagen, dessen Grundannahme darin besteht, dass Gruppen benachbarter Teilchen drei Zustände besetzen können. Tatsächlich kann dieses Modell die gleichen Anomalien und das gleiche Phasenverhalten reproduzieren, wie die im zweiten Teil betrachteten, komplexeren Modelle. Es kann somit als Kern der drei Modelle verstanden werden. Zudem können durch Variation der Parameter verschiedene Szenarien reproduziert werden, die für unterkühltes Wasser vorgeschlagen wurden. Anhand dieses Modells wird gezeigt, dass ein bestimmter Zusammenhang zwischen Volumen, Entropie und Energie der zugänglichen Mikrozustände als Be-

standteil eines Wassermodells essentiell ist.

Im vierten und letzten Teil der Arbeit wird eines der beiden Vergleichsmodelle aus dem zweiten Teil näher untersucht. Mit einer neuen Formulierung als Potts-Modell (ein verallgemeinertes Ising-Modell) wird gezeigt, dass das Modell generisch einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei Flüssigkeiten ohne kritischen Punkt aufweist. Dies steht im Widerspruch zu vorherigen Publikationen, die für das gleiche Modell einen Phasenübergang mit kritischem Punkt gefunden haben. Diese Diskrepanz wird diskutiert und es wird gezeigt, dass eine für flüssiges Wasser realistische Anpassung des Modells zu einem kritischen Punkt führt.

In dieser Arbeit wird somit aufgezeigt, dass bereits sehr einfache Modelle das Phasendiagramm von Wasser sowie mehrere Anomalien erzeugen können. Aus diesen Modellen können grundlegende Prinzipien abgeleitet werden, die in einem realistischen Wassermodell enthalten sein sollten. In der flüssigen Phase ist eine Antikorrelation zwischen Volumen und Energie als Bestandteil eines Wassermodells essentiell. In Bezug auf die verschiedenen Szenarien für unterkühltes Wasser wurde in dieser Arbeit beobachtet, dass die einfachen Modelle generisch einen HDL-LDL-Übergang aufweisen, wenn starke Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden können. Da dies in echtem Wasser der Fall ist, unterstützt diese Arbeit die Hypothesen, die einen Phasenübergang im unterkühlten Bereich postulieren.

ABSTRACT

In this thesis, several simple water models that display a phase behavior and anomalies similar to real water are analyzed and compared.

In the first part of the thesis, a new one-dimensional model is proposed and analyzed. The combination of a formerly proposed short-ranged water-like model with a van der Waals attraction leads to the probably simplest possible one-dimensional model that shows two phase transitions and various water anomalies.

This model is compared to two other water models in the second part. Despite their different microscopic motivation, they all exhibit the same phase diagram with two first order phase transitions (corresponding to a liquid-gas transition and the hypothesized liquid-liquid transition) and several anomalies. The conclusion is that the phase behavior and the anomalies can be understood by the fact that all three models allow for three different microscopic states, which are populated independently.

In the third part, a reduced model is proposed, which is motivated by these findings. It is based only on the assumption that three microscopic states can be populated by independent nearest neighbor configurations. It is shown that this model already leads to the anomalies and phase behavior characteristic for water. Furthermore, this model also displays the other possible scenarios discussed for water when the parameters are varied.

In the fourth part, one of the models of the second part is analyzed more closely by reformulating it as a conventional Potts model. It is argued that this model, while having a first-order phase transition between a high- and low-density liquid, cannot display a critical end point. The critical point found in a mean-field treatment in previous publications is due to the introduction of a feature not present in the original lattice model, which is, however, of physical relevance for the application to liquid water.

In conclusion, this work has shed light on the nature of different simple water models that display several anomalies and a phase diagram similar to water. A HDL-LDL transition is found in these models if strong hydrogen bonds can be formed. Since this condition applies to real water, the results of this thesis support the proposed scenarios postulating such a transition.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziele und Nutzen	2
1.3	Aufbau der Arbeit	3
2	STAND DER FORSCHUNG UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN	5
2.1	Besondere Eigenschaften von Wasser	5
2.1.1	Anomalien	5
2.1.2	Unterkühltes Wasser	6
2.2	Stand der Forschung	9
2.2.1	Experimente	10
2.2.2	Simulationen molekularer Modelle	12
2.2.3	Abstrakte Modelle	13
2.3	Theoretische Grundlagen	16
2.3.1	Gibbs-Energie	16
2.3.2	Thermodynamische Eigenschaften der Anomalien	19
3	EIN EINDIMENSIONALES WASSERMODELL	21
3.1	Modell	21
3.1.1	Das Ben-Naim-Modell - das einfachste Wassermodell mit drei wichtigen Anomalien und einem HDL-LDL-Crossover	22
3.1.2	Das Van-der-Waals-Gas - das einfachste Modell für einen Flüssig-Gas-Phasenübergang	25
3.1.3	Modell mit globaler Anziehung	26
3.2	Ergebnisse	27
3.2.1	Phasendiagramm	27
3.2.2	Anomalien	34
3.3	Diskussion	38
3.3.1	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	38
3.3.2	Verallgemeinerung	40
4	VERGLEICH VERSCHIEDENER EINFACHER WASSERMODELLE	43
4.1	Drei einfache Wassermodelle	43
4.1.1	Zellenmodell	43
4.1.2	3S ₃ W-Modell	47
4.1.3	BNJ-Modell	51
4.2	Ergebnisse	51
4.2.1	Phasendiagramm	51
4.2.2	Anomalien	55

4.2.3	Definition und Besetzung dreier mikroskopischer Zustände	58
4.3	Diskussion	60
4.3.1	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	61
4.3.2	Limitationen	62
4.3.3	Anmerkungen zum Zellenmodell	62
5	EIN DREIZUSTANDSMODELL FÜR WASSER	65
5.1	Modell	65
5.1.1	Modellbeschreibung	66
5.1.2	Beispiel: Das $3S_3W$ -Modell als Dreizustandsmodell	67
5.2	Ergebnisse	68
5.2.1	Phasendiagramm	68
5.2.2	Anomalien	72
5.2.3	Vier Szenarien für unterkühltes Wasser	74
5.2.4	Zweizustandsmodell	76
5.3	Diskussion	77
5.3.1	Vergleich mit Wasser und anderen Modellen	79
5.3.2	Verschiedene Szenarien für unterkühltes Wasser	80
5.3.3	Verallgemeinerung	81
6	DAS ZELLENMODELL ALS POTTS-MODELL	83
6.1	Modell	83
6.1.1	Umformulierung des Zellenmodells	83
6.1.2	Formulierung in der Ebene der reduzierten Variablen	85
6.2	Ergebnisse	87
6.2.1	Grenzfälle	87
6.2.2	Mean-Field-Theorie	89
6.2.3	Kritischer Punkt in vorherigen Publikationen	97
6.2.4	Motivation für einen linearen Beitrag zur Freien Energie	99
6.3	Diskussion	101
7	FAZIT	103
A	Globale Anziehung in Analogie zur Van-der-Waals-Gleichung	107
A.1	Einbindung in eine andere Theorie	107
A.2	Erzeugung von Phasenübergängen	108
B	Numerische Behandlung der verschiedenen Modelle	111
B.1	Ben-Naim-Jagla-Modell	111
B.2	Zellenmodell	113
B.3	$3S_3W$ -Modell	113
B.4	Dreizustandsmodell	114

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1	Phasendiagramm von Wasser.	6
Abbildung 2.2	Verschiedene Szenarien für unterkühltes Wasser.	8
Abbildung 2.3	Vermutetes Phasendiagramm nach dem LLCPSzenario.	10
Abbildung 3.1	Die Bausteine des BNJ-Modells.	23
Abbildung 3.2	Volumenprofile, Koexistenzbereiche und Phasendiagramme für das BNJ-Modell.	29
Abbildung 3.3	Koexistenzbereiche und Anomalieregionen für das BNJ-Modell.	31
Abbildung 3.4	Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen bestimmten Abstand zwischen zwei benachbarten Teilchen im BNJ-Modell.	32
Abbildung 3.5	Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Abstandsbereich im BNJ-Modell.	33
Abbildung 3.6	Volumenprofile im BNJ-Modell für verschiedene Werte von δ .	34
Abbildung 3.7	Dichteanomalie im BNJ-Modell.	35
Abbildung 3.8	Anomalien der isothermen Kompressibilität und der isobaren Wärmekapazität im BNJ-Modell.	37
Abbildung 4.1	Visualisierung des Zellenmodells.	45
Abbildung 4.2	Die drei mikroskopischen Zustände im $3S_3W$ -Modell.	49
Abbildung 4.3	Phasendiagramm und Volumenprofil in den drei Modellen.	52
Abbildung 4.4	Änderung der HDL-LDL-Grenzlinie im Zellenmodell und im $3S_3W$ -Modell.	54
Abbildung 4.5	Dichteanomalie in den drei Modellen.	56
Abbildung 4.6	Anomalien der isothermen Kompressibilität und der Wärmekapazität im Zellenmodell und im $3S_3W$ -Modell.	58
Abbildung 4.7	Visualisierung der drei Zustände im BNJ- und Zellenmodell.	59
Abbildung 4.8	Besetzung der drei mikroskopischen Zustände in den drei Modellen.	60
Abbildung 5.1	Skizze des Dreizustandsmodells.	67
Abbildung 5.2	Phasendiagramm und Volumenprofil für das Dreizustandsmodell.	69
Abbildung 5.3	Koexistenzregionen, Volumenprofile und Regionen mit $\alpha_T < 0$ für verschiedene Werte von u_{HB} im Dreizustandsmodell.	71

Abbildung 5.4	Einfluss verschiedener Parameter auf die HDL- LDL-Linie im Dreizustandsmodell.	72
Abbildung 5.5	Dichteanomalie im Dreizustandsmodell.	73
Abbildung 5.6	Anomalien der isothermen Kompressibilität und der isobaren Wärmekapazität im Dreizustands- modell.	74
Abbildung 5.7	Beispiele für die verschiedenen Szenarien im Drei- zustandsmodell.	76
Abbildung 5.8	Beispiel für einen dritten Phasenübergang bei $p < 0$ im Dreizustandsmodell.	76
Abbildung 5.9	Koexistenzregionen im Zweizustandsmodell.	78
Abbildung 5.10	Dichteprofil und Entropieprofil für eine Parame- terkombination im Zweizustandsmodell.	79
Abbildung 6.1	Die Übertragung des Zellenmodells im Grenz- fall hoher Dichte auf ein Potts-Modell.	85
Abbildung 6.2	Visualisierung der Ebene, die von den beiden re- duzierten Kopplungen aufgespannt wird.	86
Abbildung 6.3	Zwei Szenarien für das Potts-Modell.	86
Abbildung 6.4	Das eindimensionale Potts-Modell mit zwei al- ternierenden Kopplungskonstanten.	87
Abbildung 6.5	Das Potts-Modell in den Grenzfällen unendli- cher Kopplungskonstanten.	89
Abbildung 6.6	Beispiele für die Funktion im selbstkonsistenten Ansatz mit einer Kopplung.	91
Abbildung 6.7	Die beiden Ebenen der Mean-Field-Theorie des Potts-Modells.	92
Abbildung 6.8	Phasendiagramm des Potts-Modells im selbst- konsistenten Ansatz.	93
Abbildung 6.9	Phasenverhalten des Potts-Modells mit einer Kopp- lungskonstante und Volumen.	95
Abbildung 6.10	Phasenverhalten des Potts-Modells mit zwei Kopp- lungskonstanten und Volumen.	97
Abbildung A.1	Der Effekt der Van-der-Waals-Anziehung auf die Funktion $v(p)$.	109

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 5.1	Einfluss verschiedener Parameter auf das Pha- sendiagramm im Dreizustandsmodell.	72
-------------	---	----

EINLEITUNG

1.1 MOTIVATION

Wasser ist eine der wichtigsten Substanzen der Erde. Zwei Drittel der Erdoberfläche sind mit Wasser bedeckt, der menschliche Körper besteht zu über 70% Prozent aus Wasser und ohne Wasser können weder Tiere noch Pflanzen überleben [1]. Auch mikroskopisch ist Wasser eine unabdingbare Voraussetzung für Leben. Da die meisten Biomoleküle, insbesondere Proteine, Wasser als Umgebung benötigen, um ihre Funktion auszuüben [2], ist es in diesem Zusammenhang besonders wichtig, die Rolle des Wassers zu analysieren und zu begreifen. Daher ist das Verständnis der Eigenschaften von Wasser von großer Wichtigkeit und es ist nachvollziehbar, dass die Erforschung dieses wertvollen Gutes und seiner Eigenschaften schon hunderte von Jahren zurückreicht [3, 4, 5]. Trotz der langen Geschichte der Wasserforschung sind die besonderen Eigenschaften von Wasser bis heute nicht vollständig verstanden und erklärt [6, 7]. So gibt es für die Existenz zahlreicher Anomalien, wie der berühmten Dichteanomalie, viele unterschiedliche Erklärungsansätze (z. B. [8, 9]), aber keine allgemein akzeptierte Theorie.

Ein Sonderfall von flüssigem Wasser ist sogenanntes „unterkühltes Wasser“: Flüssiges Wasser kann auch unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden und als metastabile Flüssigkeit in einem Bereich, in dem kristallines Eis die stabile Phase darstellt, weiter existieren. Unterkühltes Wasser hat immer wieder die Aufmerksamkeit der Forschung auf sich gezogen und vor allem das Phasenverhalten der metastabilen Flüssigkeit wird noch lebhaft diskutiert [10, 11, 12]. So wurde die Hypothese aufgestellt, dass es in einem bestimmten Temperatur- und Druckbereich zwei metastabile Wasserphasen gibt, zwischen denen ein Phasenübergang erster Ordnung, ein sogenannter HDL-LDL-Übergang¹ stattfindet [13]. Es wurden jedoch auch alternative Hypothesen vorgestellt, die unterkühltes Wasser beschreiben könnten [14, 15, 16].

Es ist somit von großer Bedeutung, die Prinzipien näher zu beleuchten, die hinter den besonderen Eigenschaften von Wasser stecken. Dies ist notwendig sowohl um das Verhalten von reinem Wasser (normal und unterkühlt) genauer zu verstehen, als auch um die Interaktion mit Biomolekülen begreifen und vorhersagen zu können. Diesen Fragen wird mit Experimenten, die an reinem Wasser oder

¹ HDL steht für high-density liquid, LDL für low-density liquid, also hochdichte bzw. niederdichte Flüssigkeit.

verwandten Systemen durchgeführt werden, aber auch mit Simulationen von molekularen Modellen, sowie mit Simulationen und theoretischen Überlegungen anhand abstrakter einfacher Modelle² nachgegangen.

Die Untersuchung von einfachen Modellen, die nicht in allen Details die Eigenschaften von Wasser zu reproduzieren suchen, aber dennoch generelle Übereinstimmungen aufweisen, besitzt dabei eine besondere Stellung. Zwar können mit diesen Modellen keine quantitativen Vorhersagen gemacht werden, wie sich Wasser verhält. Es können jedoch grundsätzliche Aussagen darüber getroffen werden, welche wenigen Bestandteile in einem Modellsystem ausreichend sind, um die besonderen Eigenschaften von Wasser zu erhalten. So gibt es Modelle, die analytisch behandelt werden können, und trotz dieser Einfachheit charakteristische Anomalien oder Phasenübergänge von Wasser reproduzieren können. Zudem kann anhand dieser Modelle getestet werden, wie generisch die verschiedenen vermuteten Szenarien für unterkühltes Wasser auftreten.

In diesem Bereich ist die vorliegende Arbeit anzusiedeln, die sich mit der Thermodynamik und dem Phasenverhalten einfacher Wassermodelle beschäftigt. Die Ziele der Arbeit werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

1.2 ZIELE UND NUTZEN

Ziel der Arbeit ist es, mit Hilfe vereinfachter Modelle für Wasser zu verstehen, wie die besonderen Eigenschaften von Wasser erhalten werden können. Folgende Fragen stehen dabei im Fokus:

- Welche Bestandteile und Eigenschaften muss ein mathematisches Modell haben, damit es ein Phasendiagramm wie das von Wasser erzeugt?
- Wodurch werden in einem derartigen Modell charakteristische Anomalien von Wasser erzeugt?
- Wovon hängt es ab, ob ein HDL-LDL-Übergang und ein kritischer Punkt auftritt? Wie generisch erscheint ein solcher Übergang in einem einfachen Wassermodell?
- Warum erzeugen unterschiedliche Modelle das gleiche Verhalten?

Wenn die Prinzipien bekannt sind, die zu den besonderen Eigenschaften von Wasser führen, kann dies Hinweise darauf geben, wie sich Wasser im experimentell nicht zugänglichen Bereich verhält. Zudem können die Erkenntnisse bei der Modellbildung von komplexeren, detaillierten Modellen einfließen.

² Der Stand der Forschung auf diesen Gebieten wird im folgenden Kapitel ausführlicher dargestellt.

1.3 AUFBAU DER ARBEIT

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 werden zunächst die besonderen Eigenschaften von Wasser und der Stand der Forschung auf diesem Gebiet dargestellt. Weiterhin werden verschiedene theoretische Grundlagen dargelegt, die im Folgenden benötigt werden.

Daraufhin wird in Kapitel 3 ein erstes einfaches Modell vorgestellt, das bereits mehrere Eigenschaften von Wasser reproduziert. Es handelt sich dabei um ein eindimensionales Wassermodell, das auf zwei bestehenden Modellen aufbaut und das einfachste der Autorin bekannte Modell ist, das drei charakteristische Anomalien und zwei Phasenübergänge aufweist.

In Kapitel 4 wird das zuvor vorgestellte eindimensionale Modell mit zwei weiteren Modellen verglichen, die von anderen Forschern zur Modellierung von Wasser vorgeschlagen wurden. Es handelt sich um Modelle, die seit ihrer Veröffentlichung in Hinblick auf Wasser bereits mehrfach untersucht wurden und somit einen relevanten Vergleichspunkt bilden. Dabei zeigt sich, dass die Modelle auf verblüffend ähnliche Ergebnisse führen, obwohl sie mikroskopisch sehr unterschiedlich motiviert sind.

Ausgehend von diesem Ergebnis wird die Frage gestellt, ob die Resultate der drei Modelle durch ein einfacheres Modell beschrieben werden können. Eine Antwort hierauf soll Kapitel 5 liefern, in dem ein Modell vorgestellt wird, das nur noch die Essenz der drei Modelle beinhaltet. Dieses Modell ist ebenfalls in der Lage, die wesentlichen Ergebnisse der drei vorherigen Modelle zu liefern.

In Kapitel 6 wird das eine der bereits betrachteten Vergleichsmodelle nochmals aufgegriffen, da hierfür eine andere Formulierung gewählt werden kann, die in dieser Form noch nicht untersucht wurde. Dabei zeigt sich, dass mit der neuen Formulierung andere Ergebnisse erzielt werden als in vorangegangenen Publikationen. Diese Diskrepanz wird näher beleuchtet und diskutiert.

In Kapitel 7 findet sich eine Zusammenfassung der gesamten Arbeit und ein Ausblick.

STAND DER FORSCHUNG UND THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Im Folgenden werden die besonderen Eigenschaften von Wasser und der aktuelle Stand der Forschung auf dem für diese Arbeit relevanten Gebiet dargelegt. Zudem sollen die theoretischen und methodischen Grundlagen zur Behandlung der später betrachteten Modelle für Wasser vorgestellt werden.

2.1 BESONDERE EIGENSCHAFTEN VON WASSER

Zu den bekanntesten Besonderheiten von Wasser zählen sicher die Anomalien, wovon die Dichteanomalie die bekannteste ist. Aber auch das Phasendiagramm von Wasser ist ungewöhnlich. Im Folgenden sollen diese besonderen Eigenschaften von Wasser dargelegt und dadurch die Arbeit motiviert werden.

2.1.1 *Anomalien*

Drei der bekanntesten Anomalien sind die folgenden:

1. Die Dichte von Wasser als Funktion der Temperatur³ $\rho(T)$ hat ein Maximum. Dieses liegt bei Atmosphärendruck bei etwa 4 °C.
2. Die isotherme Kompressibilität⁴ als Funktion der Temperatur $\kappa_T(T)$ hat ein Minimum. Dieses liegt bei Atmosphärendruck bei ca. 46.5 °C.
3. Die isobare Wärmekapazität als Funktion der Temperatur $c_p(T)$ hat ein Minimum. Dieses liegt bei Atmosphärendruck bei etwa 36 °C.

Zudem hat Wasser ein besonders reichhaltiges Phasendiagramm. Zu den drei klassischen Phasen Gas (Wasserdampf), Flüssigkeit (Wasser) und Feststoff (Eis) ist zu bemerken, dass es mehr als zehn verschiedene Formen von Eis gibt, die sich in der lokalen Anordnung der Moleküle unterscheiden. Das Phasendiagramm von Wasser mit diesen Eisphasen ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

³ Gemeint ist hier und bei den beiden folgenden Punkten das Verhalten bei konstantem Druck.

⁴ Hier soll bereits kurz angemerkt werden, dass die Funktionen $\kappa_T(T)$ oder $c_p(T)$ später manchmal als „Antwortfunktionen“ bezeichnet werden. Das liegt daran, dass sie als zweite Ableitungen des thermodynamischen Potentials die Antwort des Systems auf kleine Änderungen der Variablen beschreiben (vgl. Abschnitt 2.3.1).

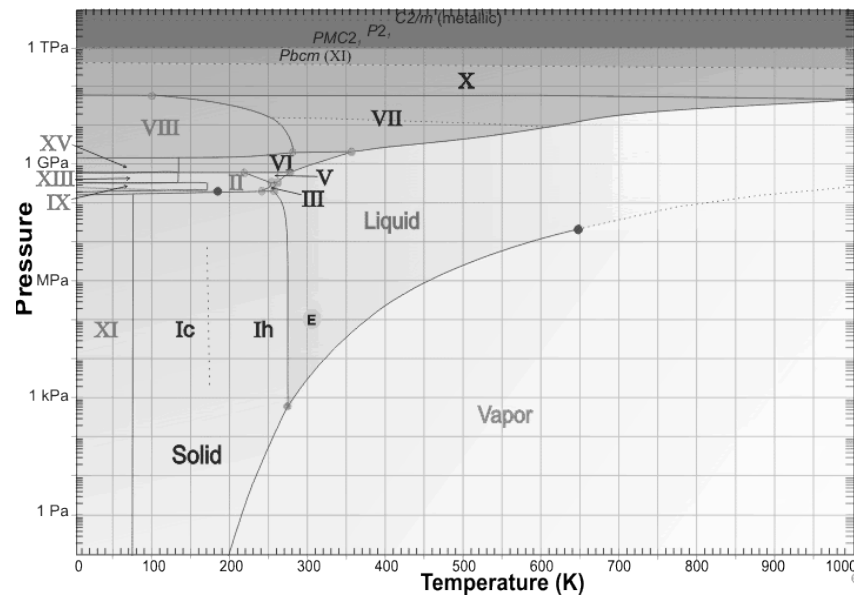


Abbildung 2.1: Das Phasendiagramm von Wasser. Aufgetragen ist jeweils die vorliegende stabile Phase in der von Temperatur und Druck aufgespannten Ebene. Die Graphik ist Quelle [17] entnommen und wurde zwecks besserer Lesbarkeit an den Achsen leicht angepasst.

Neben diesem ungewöhnlichen Phasenverhalten und den oben genannten Anomalien gibt es jedoch noch zahlreiche weitere ungewöhnliche Eigenschaften. Auf der Webseite von Martin Chaplin sind knapp 70 Anomalien aufgelistet⁵, die thermodynamische, strukturelle und dynamische Eigenschaften betreffen. Während für einige Anomalien Erklärungen existieren, wie sie durch mikroskopische Mechanismen entstehen, fehlt jedoch eine allgemeinere Theorie, die beschreibt, warum Wasser diese Anomalien aufweist. So sehen einige Forscher die Tetraederstruktur des Wasserstoffbrücken-Netzwerkes als wesentlichen Ursprung der Anomalien [9]. Hingegen gehen andere Wissenschaftler von einem allgemeineren Prinzip wie der Korrelation von größerem Volumen und kleinerer Energie aus [18]. Einen Hinweis auf den Ursprung der Anomalien kann die Untersuchung von unterkühltem Wasser liefern, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird.

2.1.2 Unterkühltes Wasser

Es entspricht der täglichen Beobachtung, dass Wasser bei 0°C gefriert. Wasser kann aber auch als metastabile Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt unterkühlt werden, wie 1724 von Fahrenheit erstmals beschrieben wurde [3]. Dies ist möglich, wenn keine ausreichenden

⁵ Diese Webseite ist als Referenz [17] aufgeführt, am 01.08.2013 war der Stand bei 69 Anomalien. Allerdings ist zu bemerken, dass bei dieser Zählung nicht alle Anomalien unabhängig voneinander sind.

Kristallisationskeime⁶ vorhanden sind, die für die Eisbildung notwendig sind. Erst bei einer sehr tiefen Temperatur, der homogenen Nukleationstemperatur, bilden die Wassermoleküle selbst durch Fluktuationen so große Kristallisationskeime, dass ein weiteres Unterkühlen nicht möglich ist. Diese Grenze des metastabilen Bereichs wird auch Spinodale genannt.

Es gibt eine Fülle von Untersuchungen zu unterkühltem Wasser. Doch erst in den letzten 30 Jahren kam mit der Vorstellung verschiedener Szenarien eine rege Forschung zum Phasenverhalten von Wasser im unterkühlten Bereich in Gange. Die folgenden vier Hypothesen (oder Szenarien) werden in der Literatur diskutiert⁷:

1. Liquid-Liquid-Critical-Point-Hypothese (LLCP): Dieses Szenario wurde 1992 von Peter Poole [13] entworfen und ist wohl die prominenteste Hypothese. Nach dieser Hypothese gibt es im unterkühlten Bereich zwei flüssige Phasen, die sich in ihrer Dichte unterscheiden. Zwischen diesen Phasen findet somit ein Phasenübergang 1. Ordnung statt, der bereits erwähnte HDL-LDL-Übergang, der in einem kritischen Punkt endet. Über die kritische Temperatur bzw. den kritischen Druck herrscht noch keine Einigkeit (siehe unten).
2. Critical-Point-Free-Hypothese (CPF): Diese Hypothese wurde 2008 von Angell [16] aufgestellt und postuliert ebenfalls einen (Ordnungs-Unordnungs-)Phasenübergang 1. Ordnung im unterkühlten Bereich. Allerdings erstreckt sich dieser Übergang bis zu $p < 0$, so dass kein kritischer Punkt beobachtet werden kann.
3. Singularity-Free-Hypothese (SF): Nach dieser Hypothese gibt es keine Singularität im unterkühlten Bereich - keinen Phasenübergang und keinen kritischen Punkt. Sastry zeigte 1996, dass das anomale Anwachsen von Antwortfunktionen in einem einfachen Wassermodell auch dann auftritt, wenn es keine zugrundeliegende Singularität gibt [14].
4. Stability-Limit-Hypothese (SL): Speedy [15, 21] stellte 1982 fest, dass die Spinodale des Flüssig-Gas-Übergangs von Wasser im p-T-Diagramm einen Schnittpunkt mit der Linie des Dichtemaximums haben könnte. Wenn dies der Fall ist, dann muss die Spinodale an diesem Schnittpunkt ein Minimum aufweisen und könnte somit bei kleinen Temperaturen wieder zu höheren

⁶ Kristallisationskeime können entweder Eiskristalle ausreichender Größe oder andere Teilchen (Verunreinigungen) sein. Daher kann Wasser umso besser unterkühlt werden, je reiner es ist.

⁷ Die Beschreibung der vier Szenarien findet sich in zahlreichen Artikeln, z. B. in Abschnitt 7 des Reviews von Debenedetti [19] oder in Abschnitt 2 des Artikels von Stanley et al. [20].

Drücken verlaufen. Speedy schlug deshalb vor, dass die Spinodale bei tiefen Temperaturen wieder in den Bereich positiven Drucks eintreten könnte. Das Anwachsen der Antwortfunktionen kann dann durch die Annäherung an die Spinodale erklärt werden.

Für das SL-Szenario wurde von Debenedetti [19] angemerkt, dass dieses Szenario mit einem zweiten kritischen Punkt des Flüssig-Gas-Übergangs einhergehen müsste, für den bisher noch keine Anzeichen gefunden wurden. Daher kann diese Hypothese als weniger relevant eingestuft werden als die anderen drei. Die hypothetischen Phasendiagramme von flüssigem Wasser für die ersten drei Szenarien sind schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt.

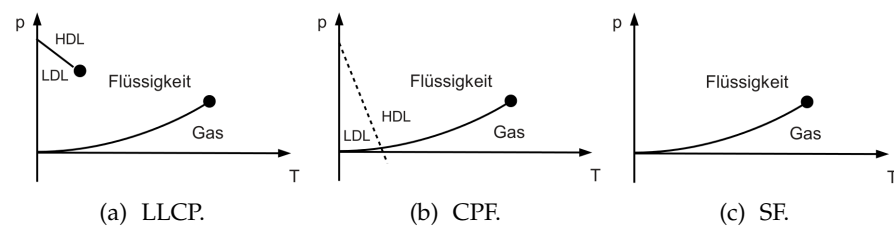


Abbildung 2.2: Verschiedene Szenarien für unterkühltes Wasser. Dargestellt sind schematisch das LLCP-Szenario (a), das CPF-Szenario (b) und das SF-Szenario (c).

Mit dem LLCP- und dem CPF-Szenario, bei denen es einen Phasenübergang 1. Ordnung im unterkühlten Bereich gibt, geht eine Vielzahl weiterer Fragestellungen einher. So wird der Übergang oft mit einem Fragil-Stark-Übergang⁸ der Flüssigkeit in Verbindung gebracht, für den es verschiedene Hinweise gibt (z. B. [22]), zu dem aber auch skeptische Stimmen existieren (z. B. [23]). Auch der dynamische Übergang von Proteinen bei $T \approx 222$ K wird als Hinweis auf einen Übergang im Wasser gewertet (siehe z. B. [24]). Da ganz verschiedene Proteine bei dieser Temperatur eine starke Änderung des dynamischen Verhaltens zeigen, liegt die Hypothese nahe, dass dieser Übergang durch das Wasser verursacht wird (siehe z. B. [25]).

Auch innerhalb der Hypothesen gibt es viele ungeklärte Punkte. Eine Frage in Bezug auf das LLCP-Szenario betrifft die Lage des Übergangs und des kritischen Punktes in der p-T-Ebene. Schätzungen für diesen zweiten kritischen Punkt umfassen z. B. $T_c = 220$ K und $p_c = 1000$ atm [26], $T_c = 232$ K und $p_c = 270$ atm [27] oder $T_c = 193$ K und $p_c = 1350$ atm [28]. Somit ist hier noch keine genaue Eingrenzung möglich. Während weitestgehend Einigkeit herrscht, dass die Steigung der Phasengrenzlinie in der p-T-Ebene negativ sein muss-

⁸ Die Begriffe „Fragil“ und „Stark“ beziehen sich auf die Eigenschaften von Glasbildnern. Während in einem starken Glasbildner Relaxationszeiten einem Arrhenius-Gesetz folgen, weichen fragile Glasbildner in ihrem Verhalten stark davon ab.

te⁹, ist jedoch beispielsweise nicht geklärt, ob dieser Übergang ein energiegetriebener oder entropiegetriebener Phasenübergang wäre¹⁰. Zudem ist bekannt, dass es zwei verschiedene Sorten von amorphem Eis gibt, LDA und HDA-Eis¹¹, was als Hinweis gewertet wird, dass es auch zwei entsprechende Flüssigkeiten geben könnte. In dem Fall wäre eine interessante Frage, wie die Grenzlinien zwischen den beiden Feststoffen und den beiden Flüssigkeiten verlaufen. Leider kann das Schmelzen dieser beiden amorphen Eisphasen nicht beobachtet werden, da direkt eine kristalline Phase entsteht. Ein vermutetes und oft zitiertes Phasendiagramm für nichtkristallines Wasser im LLCPSzenario ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

Es stellt sich nun die Frage, wie diese vier Szenarien für unterkühltes Wasser mit den Anomalien bei „normalen“ Temperaturen zusammenhängen. Hier kommt das Konzept der Widom-Line¹² zum Tragen: Wenn es einen Phasenübergang mit einem kritischen Punkt gibt, so sind Antwortfunktionen (wie z. B. $c_p(T)$) entlang des Phasenübergangs unstetig. Am kritischen Punkt divergieren sie und jenseits des kritischen Punktes beobachtet man weiterhin Extrema. Eine mögliche Ursache des starken Anwachsens der Antwortfunktionen zu tiefen Temperaturen liegt somit darin, dass sie sich der Widom Line eines bei tieferen Temperaturen liegenden Phasenübergangs annähern. Insofern ist es nicht nur für das Verständnis von unterkühltem Wasser, sondern auch der allgegenwärtigen Anomalien bei normalen Bedingungen von großer Wichtigkeit, die Prinzipien hinter den besonderen Eigenschaften von Wasser näher zu verstehen. Hierzu wird im folgenden Abschnitt der aktuelle Stand der Forschung beschrieben.

2.2 STAND DER FORSCHUNG

Die Untersuchung von unterkühltem Wasser wird in Experimenten, Simulationen und mit theoretischen Ansätzen vorangetrieben, wie

-
- 9 Dies ergibt sich durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung, nach der für die Phasengrenzlinie $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ gilt, mit Druck p , Temperatur T , Entropie S und Volumen V . ΔS und ΔV bezeichnen die Entropie- bzw. Volumendifferenz der beiden angrenzenden Phasen. Die Flüssigkeit LDL wird als Flüssigkeit mit kleinerer Entropie und niedrigerer Dichte (größerem Volumen) als HDL postuliert.
 - 10 Ein Beispiel für einen energiegetriebenen Phasenübergang wäre der Übergang von einer Flüssigkeit zum Kristall, bei dem eine günstige Energie den Verlust an Entropie ausgleicht. Ein entropiegetriebener Phasenübergang liegt hingegen vor, wenn die Entropie zweier Strukturen gleich groß wird, z. B. bei Flüssigkristallen [29].
 - 11 LDA- und HDA-Eis steht hier für low-density und high-density amorphous ice, also niederdichtes und hochdichtes amorphes Eis. Zudem gibt es eine weitere amorphe Eisphase VHDA-Eis (very-high-density amorphous ice, also sehr hochdichtes amorphes Eis) [30].
 - 12 Die Widom-Line, benannt nach B. Widom (siehe z. B. [32]), ist die gedachte Verlängerung der Phasenübergangslinie in der p - T -Ebene, entlang der eine thermodynamische Antwortfunktion ein Extremum hat (vgl. Abschnitt 3.3. in der Referenz [33]). Als Antwortfunktion wird hier oft die isobare Wärmekapazität genommen [34].

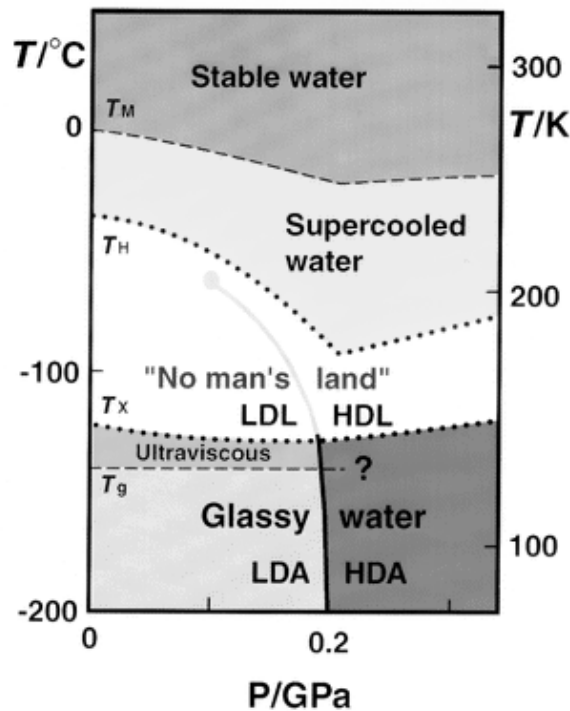


Abbildung 2.3: Vermutetes Phasendiagramm nach dem LLC-CP-Szenario. Die Graphik ist Quelle [31] entnommen. Man beachte, dass im Vergleich zu allen anderen Phasendiagrammen in dieser Arbeit die T- und p-Achse vertauscht sind.

in diesem Abschnitt dargelegt wird. Als allgemeine aktuelle Literatur zu diesem Thema kann das Buch „Liquid Polymorphism“ das von H.E. Stanley editiert wurde, genannt werden [35]. Im Folgenden wird detaillierter auf die verschiedenen Themenschwerpunkte eingegangen.

2.2.1 Experimente

In Experimenten wurde schon auf vielen Wegen nach Hinweisen auf einen Phasenübergang im unterkühlten Bereich gesucht. Im Jahr 2000 wurde von Soper und Ricci mit Neutronenbeugung bei einer Variation des Drucks ein Übergang zwischen zwei Formen einer Flüssigkeit festgestellt [36]. Ein Hinweis auf einen Flüssig-Flüssig-Übergang mit kritischem Punkt in D_2O wurde 2000 von Mishima durch Messung von Schmelzkurven gefunden [37]. Hinweise auf zwei flüssige Phasen in unterkühltem Wasser wurden auch 2009 von Banerjee et al. mit Elektronenspinresonanz beobachtet [38]. In einem Review von Nilsson und Pettersson aus dem Jahr 2011 wurde die Hypothese eines HDL-LDL-Übergangs mit Röntgen-Absorptions- und -Emissions-

spektroskopie sowie Röntgenkleinwinkelstreuung und Simulationen untersucht [39]. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass man flüssiges Wasser als HDL mit Fluktuationen ins LDL beschreiben kann. Sie betonten jedoch, dass immer noch nicht eindeutig durch Experimente geklärt sei, ob das LLCP-Szenario die richtige Erklärung ist. Dies trifft trotz immer neuer Erkenntnisse auch im Jahr 2013 noch zu, wie in verschiedenen aktuellen Publikationen angemerkt wird (siehe z. B. [40]).

Unterkühltes Wasser ist, wie oben erklärt, in einem metastabilen Zustand und kristallisiert mit tieferen Temperaturen bei immer geringeren äußeren Einflüssen. Deshalb wird es mit abnehmender Temperatur immer schwieriger, dieses System direkt zu untersuchen. Unterhalb der homogenen Nukleationstemperatur ist eine Untersuchung gar nicht mehr möglich. Daher werden oft modifizierte Systeme untersucht, in der Hoffnung, daraus Rückschlüsse auf das ursprüngliche System von Interesse (sogenanntes Bulk-Wasser, siehe Fußnote 13) zu ziehen. So werden beispielsweise Lösungen von Salz in Wasser, Wasser in Confinement¹³ oder sogar ganz andere Systeme untersucht.

Die Motivation zur Untersuchung von Salzwasser (Lösungen) und Wasser in Confinement besteht darin, dass diese Systeme einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen als normales (Bulk) Wasser¹⁴, weshalb hiermit tiefere Temperaturen untersucht werden können. Für Salzwasser unter hohem Druck hat man beispielsweise beobachtet, dass eine Phasenseparation in LDA und hochkonzentriertes Salz-HDA auftritt, während es kein salziges LDA gibt [42]. Als Hinweis für einen Flüssig-Flüssig-Phasenübergang von Wasser in Confinement kann die Arbeit von Zhang et al. [43] angeführt werden, in der D₂O in nanoporösem Silica mit Neutronenstreuung untersucht wurde und ein Hystereseverhalten in der Dichte gefunden wurde. Allerdings wird auch in dieser Arbeit betont, dass es sich um keinen Beweis der LLCP-Hypothese handelt.

Auch für andere Materialien wurde ein Hinweis auf einen Flüssig-Flüssig-Übergang gefunden, beispielsweise in flüssigem Silizium [44], Phosphor [45] und in Kohlenstoff [46]. Insgesamt gibt es somit verschiedene Untersuchungen, die das LLCP-Szenario unterstützen, aber aufgrund der beschränkten Möglichkeiten keinen endgültigen Beweis.

¹³ Confinement bezeichnet die räumliche Einschränkung auf wenige Nanometer, wie sie z. B. in Nanoporen auftreten kann. Die Bezeichnung Bulk-Wasser (großvolumiges Wasser) wird oft im Gegensatz zu Wasser in Confinement benutzt. Neben den erhofften Rückschlüssen auf reines Wasser ist die Untersuchung von Wasser in Confinement auch von biologischer Relevanz, da in Organismen oft Wasser auf engem Raum zwischen Biomolekülen eingesperrt ist.

¹⁴ Die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Wasser durch Zugabe von Salz wird beispielsweise im Winter beim Streuen von Salz bei Glatteis ausgenutzt. Die Verschiebung der Schmelztemperatur durch Confinement ist unter dem Namen „Gibbs-Thompson-Effekt“ bekannt. Eine ausführlichere Diskussion des Einflusses von Confinement auf Schmelzen und Gefrieren findet z. B. im Artikel [41] statt.

2.2.2 Simulationen molekularer Modelle

Da metastabiles, unterkühltes Wasser experimentell schwer (oder gar nicht) zugänglich ist, werden häufig Simulationen als Hilfsmittel herangezogen, die im Zuge der anwachsenden Computerleistung eine vielversprechende Entwicklung gezeigt haben. Eine herausragende Stellung nehmen dabei (klassische) Molekulardynamik-(MD-)Simulationen¹⁵ ein, da in diesen Rechnungen detaillierte mikroskopische Informationen über das Verhalten der Teilchen vorliegen. Im Vergleich zu genaueren quantenmechanischen Rechnungen können gleichzeitig deutlich größere Systeme über signifikant längere Zeitdauern simuliert werden.

Mit MD-Simulationen wurden bereits zahlreiche Hinweise auf einen HDL-LDL-Übergang in Wasser gefunden, weshalb hier nur exemplarisch einige Ergebnisse genannt werden. Beispielsweise wurde bei Simulationen des ST2-Modells [47] ein Umschalten des gesamten Systems zwischen zwei verschiedenen Zuständen beobachtet [48], bei dem die Dichte $\rho(t)$ in der zeitlichen Entwicklung zwischen zwei Werten springt. Diese beiden Zustände wurden als HDL und LDL interpretiert. Auch in Simulationen eines auf quantenmechanischen Rechnungen beruhenden Modells wurden zwei verschiedene flüssige Phasen gefunden [40]. Allerdings ist das Auftreten des HDL-LDL-Übergangs und eines zweiten kritischen Punkts in Simulationen durchaus noch umstritten: Während Limmer und Chandler für verschiedene Modelle¹⁶ keinen kritischen Punkt finden [12, 52], gibt es andere Autoren, die für die gleichen Modelle einen kritischen Punkt beobachten [11, 28, 49, 50, 51].

Auch für andere Systeme als Wasser wurde mit Simulationen bereits ein Flüssig-Flüssig-Übergang gefunden. So wurde mit Simulationen ein Flüssig-Flüssig-Übergang und ein kritischer Punkt in Silizium gefunden [53]. Auch für flüssigen Kohlenstoff wurden in Simulationen zwei flüssige Phasen gefunden [54]. Diese Untersuchungen werden als Unterstützung der LLCP-Hypothese gewertet, weil sie zeigen, dass dieses Szenario auch bei anderen Substanzen auftritt.

Trotz dieser Erfolge bei der Untersuchung von unterkühltem Wasser unterliegen MD-Simulationen jedoch einigen Beschränkungen. So

¹⁵ Molekulardynamik-Simulationen oder kurz MD-Simulationen bezeichnen klassische Simulationen, bei denen Atome als Punktteilchen modelliert werden, die über klassische Wechselwirkungen miteinander interagieren. Das Molekül H_2O kann z. B. durch drei (oder mehr) Wechselwirkungszentren beschrieben werden. Als Wechselwirkung wird zumeist die Coulomb-Wechselwirkung sowie ein Lennard-Jones-Potential angesetzt. Die Bewegung der Teilchen wird dann simuliert, indem klassische Bewegungsgleichungen numerisch integriert werden.

¹⁶ Da hier nicht genauer auf die verschiedenen Modelle eingegangen werden soll, sei nur kurz erwähnt, dass Limmer und Chandler das mW-Modell, mST2-Modell, ST2-Modell und TIP4P/2005 untersuchen, während es entgegengesetzte Ergebnisse für das ST2-Modell [11, 49, 50] oder das TIP4P/2005-Modell [28, 51] gibt.

sind Simulationen stets auf Systeme mit relativ wenigen Teilchen (ca. 10000 Teilchen) und auf kurze Zeiten (ca. 1 ns bis 1 μ s) beschränkt. Wenn man bedenkt, dass echte Systeme aus rund 10^{23} Teilchen bestehen, ist dies ein sehr kleiner Ausschnitt¹⁷.

Gerade im unterkühlten Bereich treten zudem lange Relaxationszeiten und größere Korrelationslängen auf, die nicht immer abgebildet werden können¹⁸. Zudem ist es problematisch, dass in MD-Simulationen üblicherweise nur Paarwechselwirkungen berücksichtigt werden und keine Mehrkörpereffekte. Es gibt aber deutliche Hinweise darauf, dass es bei Wassermolekülen einen starken kooperativen Effekt gibt, der nur durch Mehrteilchenwechselwirkungen beschrieben werden kann¹⁹. Um diese kooperativen Effekte zu berücksichtigen, werden beispielsweise polarisierbare Wassermodelle untersucht, die jedoch wieder den Nachteil einer deutlich erhöhten Simulationsdauer mit sich bringen.

Insgesamt sind MD-Simulationen zu zeitintensiv um beispielsweise den gesamten Zustandsraum in der p-T-Ebene mit einem engen Raster abzutasten. Da diese Simulationen bereits eine Abstraktion von echtem Wasser darstellen, stellt sich nun die Frage, ob man diese Abstraktion nicht noch weiter führen und noch einfachere, allgemeinere Modelle untersuchen kann, die dafür in einem größeren Bereich untersucht werden können.

2.2.3 Abstrakte Modelle

Eine Möglichkeit der Abstraktion bestünde darin, ein Wassermolekül als ein Teilchen mit vier gleichberechtigten Armen zu modellieren und zwei Wassermoleküle über beliebige Arme miteinander wechselwirken zu lassen (statt Akzeptoren und Donatoren zu unterscheiden), dies bringt jedoch in einer Simulation kaum Einsparungen in der Rechendauer.

Die nächstliegende, effektivere Vereinfachung besteht darin, statt eines komplizierten gewinkelten Moleküls sphärisch symmetrische Teilchen zu modellieren und die spezifischen Wassereigenschaften

¹⁷ Hierbei ist anzumerken, dass durch die Wahl periodischer Randbedingungen zumindest Randeffekte ausgeschlossen werden können.

¹⁸ Eine Diskussion zu MD-Simulationen von unterkühlten atomaren Flüssigkeiten findet sich in [55], wo betont wird, dass die Studien mit abnehmender Temperatur unzuverlässiger werden.

¹⁹ Beispielsweise wurde mit Ab-initio-Rechnungen (d.h. mit quantenmechanischen Rechnungen ohne Anpassung an empirische Daten) gezeigt, dass in einer Kette von sieben Wassermolekülen, die über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind, das mittlere Molekül stärkere Bindungen als die am Rand gelegenen Moleküle hat [56]. In anderen Arbeiten wurde mit einem Ab-initio-Potential gezeigt, dass Dreikörpereffekte knapp 15% der internen Energie von Wasser ausmachen können [57, 58]. Hier ist anzumerken, dass derartige Effekte auch in MD-Simulationen nachgeahmt und berücksichtigt werden können. Dazu muss jedoch über die einfachen Paarwechselwirkungen hinausgegangen werden.

durch eine geeignete Wahl des Wechselwirkungspotentials zu erzeugen. Tatsächlich reicht ein sphärisch symmetrisches Soft-Core-Potential²⁰ aus, um viele charakteristische Eigenschaften von Wasser zu erhalten. Ein Beispiel für eine Untersuchung, in der gleich eine ganze Klasse von derartigen Potentialen untersucht wurde, findet sich in [59]. Dort wird auch die verblüffende Übereinstimmung mit Wasser diskutiert, die mit derartigen Modellen trotz ihrer Einfachheit erzielt werden kann. Die Eigenschaften eines Soft-Core-Paarpotentials, die notwendig sind um die Anomalien von Wasser zu erhalten, werden in [60] weiter diskutiert.

Eine weitere Abstraktion stellt das Jagla-Modell dar, bei dem der Soft-Core durch eine lineare Rampe modelliert wird [61]. Dieses Modell wurde wegen seiner Einfachheit schon oft untersucht und auch als Unterstützung der LLCP-Hypothese herangezogen. So wurde beispielsweise ein Phasenübergang mit einem kritischen Punkt der 3D-Ising-Klasse für dieses Modell gefunden [62]. Ein Nachteil dieses Modells ist allerdings, dass bei der numerischen Untersuchung keine Ableitungen des Potentials gebildet werden können, da dieses nur stückweise stetig differenzierbar ist und Knicke aufweist. Eine Modifikation, die das Potential wieder für MD-Simulationen geeignet macht, ist das Fermi-Jagla-Potential, das verschiedene Anomalien und einen Flüssig-Flüssig-Übergang zeigt [63, 64].

Ebenfalls in diese Kategorie sphärisch symmetrischer Modelle fällt die Klasse der Repulsive-Shoulder-Potentiale²¹, die schon in den Siebzigern für Wasser eingeführt wurden [65] und bis heute in Bezug auf Phasenverhalten und Anomalien untersucht werden [66, 67, 68]. Dieser Typ von Modellen wird oft in drei Dimensionen, aber auch in zweidimensionaler Form untersucht [69]. Einen Vergleich über verschiedene Modelle findet man in einem Artikel von Buldyrev et al. [70], dort werden verschiedene Potentiale (z. B. das Jagla-Potential oder ein Rampenpotential) mit Monte-Carlo²² und MD-Simulationen verglichen und es gibt einen Überblick, welches Modell welche Eigenschaften zeigt (beispielsweise den Flüssig-Flüssig-Übergang, ein Dichtemaximum etc.).

Obwohl diese Modelle interessante Ergebnisse zeigen und insbesondere der Sondierung dienen, welche Eigenschaften ohne eine Tetraederstruktur erreicht werden können, ist ihre Untersuchung noch vergleichsweise kompliziert. Insbesondere sind stets Simulationen nö-

²⁰ Mit Soft-Core (weicher Kern) ist gemeint, dass das Potential nicht abrupt abstoßend wirkt, sondern in einem gewissen Abstand eine Stufe oder eine andere Modulation aufweist.

²¹ Zu deutsch etwa „Abstoßende-Schulter-Potentiale“, diese Potentiale sind ein Spezialfall der Soft-Core-Potentiale, bei denen die Abstoßung durch eine Stufe modelliert ist.

²² Bei Monte-Carlo-Simulationen (MC-Simulationen) wird der Zustandsraum mit stochastischen Methoden abgetastet.

tig, um die Gleichgewichtseigenschaften der modellierten Systeme zu erhalten. Insofern liegt es nahe, zu noch abstrakteren Modellen zu gehen, die einfachere und umfassendere Analysen erlauben.

Ein sehr erfolgreiches Modell wurde 1996 von Sastry [14] vorgeschlagen und 2002 von Franzese und Stanley [71] derart modifiziert, dass es einen Flüssig-Flüssig-Übergang und einen kritischen Punkt aufweist. Es handelt sich um ein Zellenmodell, bei dem Moleküle in benachbarten Zellen über eine allgemeine Anziehung und über „Wasserstoffbrückenbindungen“ miteinander wechselwirken. In einer Mean-Field-Näherung²³ können die thermodynamischen Eigenschaften des Modells durch eine einfache Minimierung des thermodynamischen Potentials nach zwei Variablen erhalten werden. Dieses Modell wird in Abschnitt 4.1.1 ausführlicher beschrieben und in den Kapiteln 4 und 6 diskutiert. Es ist eines der Modelle, auf denen diese Arbeit aufbaut.

Ein weiteres Modell, das in diese Klasse einfacher Modelle fällt, ist das zweidimensionale Mercedes-Benz-Modell [72]. Für dieses Modell wurde in verschiedenen Arbeiten bereits nachgewiesen, dass es einige relevante Eigenschaften von Wasser gut modellieren kann (beispielsweise die Temperaturabhängigkeit verschiedener Größen wie der Dichte oder der Wärmekapazität, siehe z. B. [73]). Tatsächlich konnten Truskett und Dill zeigen, dass sogar ein Mean-Field-Ansatz für dieses Modell, der zu einer analytisch lösbaren Zustandssumme führt, noch eine sehr gute Übereinstimmung mit echtem Wasser liefert [74, 75, 76]. Dieses Modell wird in Abschnitt 4.1.2 genauer erklärt und in Kapitel 4 diskutiert.

Im Bereich einfacher Modelle wurden sogar eindimensionale Modelle herangezogen, um die Anomalien und das Phasenverhalten von Wasser zu untersuchen. Ben-Naim stellte 2008 wohl das einfachste Modell auf, für das eine analytische Zustandssumme aufgestellt werden kann und das die Anomalien von Wasser reproduziert, sowie einen HDL-LDL-Crossover aufweist [18]. Die Wechselwirkung benachbarter Teilchen wird dabei über ein Stufenpotential modelliert und es wird keine Interaktion mit größerer Reichweite zugelassen. Auf dieses Modell wird näher im folgenden Kapitel 3 eingegangen, in dem eine Erweiterung des Modells vorgeschlagen wird. Das erweiterte Modell wird in Kapitel 4 mit den beiden zuvor genannten Modellen verglichen.

In den folgenden Kapiteln wird aufbauend auf den genannten drei Modellen diskutiert, wie einfach ein abstraktes Wassermodell sein kann, welche Eigenschaften die verschiedenen Wassermodelle gemeinsam haben und was die wesentlichen Bestandteile eines einfachen

²³ Mit dem Ausdruck Mean-Field (zu deutsch auch Molekularfeld) ist eine Betrachtung gemeint, bei der das System als homogen angenommen wird und jedes Teilchen nur einen gemittelten Effekt der anderen Teilchen spürt.

Wassermodells sind. Zudem wird auf das bisher mehrfach untersuchte Zellenmodell [14, 71] näher eingegangen und es wird gezeigt, dass für dieses Modell in einer anderen Formulierung neue Resultate erhalten werden.

Während diese drei Modelle im Fokus dieser Arbeit stehen, soll nicht verschwiegen werden, dass es zahlreiche weitere Modelle gibt, die in die Kategorie einfacher Wassermodele fallen²⁴. Da aber mit den genannten Modellen bereits ein breites Spektrum an Modelltypen²⁵ abgedeckt wird und sie eine ausreichende Verbreitung in der Forschungsgemeinde haben, kann die Auswahl und Beschränkung auf diese Modelle gut begründet werden.

2.3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Der Fokus liegt in dieser Arbeit auf einfachen Modellen für Wasser, die in Hinblick auf ihr Phasenverhalten und ihre Anomalien untersucht werden. Daher werden im Folgenden kurz die Konzepte der Gibbs-Energie und der relevanten thermodynamischen Größen erläutert, die in den nachfolgenden Kapitel wiederholt gebraucht werden.

2.3.1 Gibbs-Energie

Die Gibbs-Energie $G(T, p, N)$ ist das fundamentale thermodynamische Potential im TpN -Ensemble, also dem Ensemble, bei dem die Temperatur T , der Druck p und die Teilchenzahl N festgehalten werden. In der vorliegenden Arbeit wird fast immer²⁶ $G(T, p, N)$ als Potential verwendet, um die gesuchten thermodynamischen Größen zu bestimmen. Es kann durch folgende Zugänge gewonnen werden:

1. Wenn für ein System von Teilchen die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\{x_i, p_i\})$ bekannt ist, die von den Orten $\{x_i\}$ und Impulsen $\{p_i\}$ der Teilchen abhängt, so kann zunächst die Zustandssumme des kanonischen Ensembles (mit den Variablen T, V, N) über das Integral

$$Z_F(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{\delta N}} \int_V \prod_i dx_i \int_{-\infty}^{\infty} \prod_i dp_i e^{-\beta H(\{x_i, p_i\})}$$

²⁴ Eine vollständige Liste vereinfachter Wassermodele anzugeben, ist kaum möglich. Eine gute Darstellung verschiedener einfacher Modelle findet sich beispielsweise in [7].

²⁵ Da die Modelle in den genannten Abschnitten genauer erklärt werden, soll hier nur kurz vorweggegriffen werden, dass die drei Modelle beispielsweise im Ort kontinuierliche und diskrete Modelle umfassen und verschiedene Dimensionen sowie explizite und effektive Wechselwirkungen abdecken.

²⁶ Es wird gelegentlich auch die Freie Energie $F(T, V, N)$ verwendet, an den Stellen wird dies aber gesondert kommentiert.

bestimmt werden²⁷. Wenn $\mathcal{H}(\{x_i, p_i\}) = T(\{p_i\}) + U(\{x_i\})$ gilt und der Beitrag der Impulse nur durch die kinetische Energie $T(\{p_i\}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ kommt, kann das Integral über die Impulse auch direkt ausgeführt werden und es ergibt sich

$$Z_F(T, V, N) = \frac{1}{N! \lambda^{\delta N}} \int_V dx_1 \dots dx_{\delta N} e^{-\beta U(\{x_i\})}$$

mit der thermischen Wellenlänge $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. Hieraus folgt die Gibbs-Zustandssumme Z_G durch

$$Z_G(T, p, N) = \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV Z_F(T, V, N) e^{-\beta p V},$$

wobei V_0 ein beliebiges Volumen ist. Aus dieser Zustandssumme kann dann die Gibbs-Energie berechnet werden durch

$$G(T, p, N) = -\log Z_G(T, p, N).$$

2. Wenn das Volumen V als Funktion der Orte $\{x_i\}$ geschrieben werden kann²⁸, so kann die Zustandssumme Z_G direkt über das Integral

$$Z_G(T, p, N) = \frac{1}{N! \lambda^{\delta N}} \int_{-\infty}^\infty dx_1 \dots dx_{\delta N} e^{-\beta [U(\{x_i\}) + pV(\{x_i\})]}$$

bestimmt werden. Hieraus folgt dann wie zuvor die Gibbs-Energie

$$G(T, p, N) = -\log Z_G(T, p, N).$$

Dieser Zugang wird zum Beispiel beim eindimensionalen Modell in Abschnitt 3.1 gewählt.

3. Sind statt kontinuierlicher Funktionen $U(\{x_i\})$ und $V(\{x_i\})$ hingegen diskrete Zustände mit Werten für U_i und V_i bekannt, kann die zugehörige Zustandssumme $Z_G(T, p, N)$ berechnet werden mit

$$Z_G(T, p, N) = \sum_i \Omega(U_i, V_i) e^{-\beta (U_i + pV_i)},$$

wobei $\Omega(U_i, V_i)$ die Anzahl mikroskopischer Zustände angibt, die zu einer Energie U_i und einem Volumen V_i gehören, und die Summe über alle möglichen Kombinationen von U_i und V_i

²⁷ Gemeint ist mit dieser Schreibweise, dass alle δN Koordinaten jeweils über das ganze zugängliche Volumen V (bzw. den zur Koordinate zugehörigen Anteil davon) und alle Impulse jeweils von $-\infty$ bis ∞ integriert werden. Dabei ist δ die Dimension des Systems. Die Variable β steht in dieser Arbeit, wie allgemein üblich, für $\beta = 1/(k_B T)$ mit der Boltzmann-Konstanten k_B .

²⁸ Diese Bedingung erscheint ungewöhnlich, findet aber beim eindimensionalen Modell in Kapitel 3 Anwendung.

geht²⁹. Die Zustandssumme kann auch umgeschrieben werden zu

$$\begin{aligned} Z_G(T, p, N) &= \sum_i e^{-\beta(U_i - TS_i + pV_i)} \\ &= \sum_i e^{-\beta G_i}, \end{aligned}$$

wobei S_i die Multiplizität des Zustands i beinhaltet über den Zusammenhang $S = k_B \log \Omega$. G_i kann dann als Gibbs-Energie des Zustands i (mit bestimmten Werten der Energie U_i , der Entropie S_i und des Volumens V_i) bezeichnet werden. Dieser Zugang wird zum Beispiel beim 3S3W-Modell in Abschnitt 4.1.2 gewählt.

4. Durch den Ansatz $G = U - TS + pV$ kann ebenfalls die Gibbs-Energie bestimmt werden, wenn die Energie U , die Entropie S und das Volumen V bekannt sind. Oft hängen in dem Fall diese drei Größen noch von einem oder mehreren Parametern ab, nach denen die Gibbs-Energie minimiert werden muss. Dieser Zugang wird zum Beispiel bei der Mean-Field-Beschreibung des Zellenmodells verwendet, die in Abschnitt 4.1.1.2 vorgestellt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird meist die Gibbs-Energie pro Teilchen, $g = G/N$ betrachtet. Ebenso gibt es andere korrespondierende, „spezifische“ Größen u_i , s_i und v_i (spezifische Energie, Entropie und spezifisches Volumen), die alle pro Teilchen zu verstehen sind. Deshalb wird auch oft die Abhängigkeit von N weggelassen und die Notation $g(T, p)$ verwendet.

Aus der Gibbs-Energie ergibt sich die gesamte thermodynamische Information. So können das Volumen, die Entropie und weitere Größen über die partiellen Ableitungen³⁰ bestimmt werden, wie z. B.

$$\begin{aligned} s(T, p) &= \frac{\partial g}{\partial T}, \\ v(T, p) &= \frac{\partial g}{\partial p}, \\ \kappa_T(T, p) &= -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2}, \\ c_p(T, p) &= -T \frac{\partial s}{\partial T} = T \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}. \end{aligned} \tag{2.1}$$

²⁹ Je nach Definition der Zustände und deren Besetzung kann ein Faktor $1/N!$ nötig sein oder nicht.

³⁰ In dieser Arbeit hängen die behandelten Funktionen fast immer von der Temperatur T und dem Druck p ab. Mit der Schreibweise $\partial g/\partial x$ ist dann stets gemeint, dass die jeweils andere Variable konstant gehalten wird, also beispielsweise $\partial g/\partial T \equiv \partial g/\partial T|_p$.

Durch die Auswertung dieser Größen kann das Phasenverhalten erfasst werden, da ein Phasenübergang erster Ordnung mit einem Knick in g (und einem Sprung in den ersten Ableitungen von g) einhergeht. Ein kontinuierlicher Phasenübergang, wie er an einem kritischen Punkt auftritt, schlägt sich ebenfalls in den Ableitungen von g nieder, da in diesem Fall die ersten Ableitungen stetig sind, aber die zweiten Ableitungen (wie z. B. κ_T) eine Unstetigkeit aufweisen.

Das Auftreten von Anomalien kann ebenfalls aus der Analyse von g und den partiellen Ableitungen erhalten werden, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird.

2.3.2 Thermodynamische Eigenschaften der Anomalien

Die Dichteanomalie des Wassers besteht in einem Anwachsen der Dichte bis zu einem Maximum, das bei Atmosphärendruck bei ca. 4 °C liegt. Das Maximum der Dichte kann auch als Minimum des (spezifischen) Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur $v(T)$ (bei konstantem Druck) dargestellt werden. Da das Volumen aus der Gibbs-Energie erhalten werden kann über $v = \partial g / \partial p$, kann dies somit als Anomalie der Gibbs-Energie aufgefasst werden. Hier wird grundsätzlich der Bereich, in dem $v(T)$ eine negative Steigung hat (also das Volumen mit steigender Temperatur abnimmt) als anomal betrachtet. Äquivalent dazu ist es, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad (2.2)$$

zu untersuchen. Wenn dieser negativ ist, nimmt das Volumen mit steigender Temperatur ab, was eine Signatur der Anomalie ist.

Analog können für mehrere Anomalien äquivalente Beschreibungen durch die Gibbs-Energie formuliert werden, wie zum Beispiel

$$v(T) = \frac{\partial g}{\partial p} \text{ nimmt ab bzw. hat ein Minimum,} \quad (2.3)$$

$$\kappa_T(T) = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \text{ nimmt ab bzw. hat ein Minimum,} \quad (2.4)$$

$$c_p(T) = T \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \text{ nimmt ab bzw. hat ein Minimum.} \quad (2.5)$$

In Bezug auf die Bereiche, in denen die Funktionen eine anomale Steigung haben, können hier die Bedingungen

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p} < 0, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial \kappa_T}{\partial T} = -\frac{1}{v} \frac{\partial^3 g}{\partial T \partial p^2} < 0, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial T} = T \frac{\partial^3 g}{\partial T^3} < 0 \quad (2.8)$$

aufgestellt werden. Diese Ungleichungen werden in den folgenden Kapiteln überprüft, wenn die Modelle in Hinblick auf Anomalien analysiert werden.

In diesem Kapitel soll ein möglichst einfaches Modell aufgestellt werden, das wesentliche Eigenschaften von Wasser reproduziert³¹. Der hier verfolgte Ansatz besteht darin, nicht von einer detaillierten Beschreibung der Moleküle auszugehen, sondern umgekehrt nach den *minimalen* Bestandteilen eines Modells zu fragen, die nötig sind, um die Eigenschaften von Wasser reproduzieren zu können. Ben-Naim hat 2008 ein eindimensionales Modell (im Folgenden: Ben-Naim-Modell oder BN-Modell) vorgestellt, das wichtige Anomalien von Wasser (wie die Dichteanomalie sowie die Anomalien der isothermen Kompressibilität und der Wärmekapazität, vgl. Abschnitt 2.1.1) aufweist, und außerdem einen HDL-LDL-Crossover³² zeigt [18]. Da das BN-Modell bereits ein denkbar einfaches Modell für die genannten Eigenschaften darstellt, soll hier (ausgehend von diesem Modell) ein möglichst einfaches erweitertes Modell aufgestellt werden, das ebenfalls wichtige Anomalien von Wasser reproduzieren kann, und zudem einen Flüssig-Gas-Übergang sowie einen Flüssig-Flüssig-Übergang beinhaltet. In Hinblick auf die Phasenübergänge wird daher als ergänzender Bestandteil das einfachste Modell für den Flüssig-Gas-Übergang gewählt: das Van-der-Waals-Gas. Auf Basis des neuen Modells soll anschließend untersucht werden, wie generisch ein zweiter Phasenübergang bei tiefen Temperaturen auftritt und inwieweit die Existenz von Anomalien davon beeinflusst wird.

Vorab ist anzumerken, dass die Ausdrücke „Flüssig-Gas-Übergang“ und „HDL-LDL-Übergang“ angelehnt an echtes Wasser verwendet werden. Diese Übergänge finden im Rahmen des beschriebenen Modells zwischen den darin vorkommenden Phasen statt, die durch eine bestimmte mittlere Dichte und einen typischen Abstand nächster Nachbarn charakterisiert sind und über diese Eigenschaften als HDL, LDL oder Gas interpretiert werden können.

3.1 MODELL

Das Modell, das im Folgenden entwickelt und untersucht wird, setzt sich aus zwei bekannten Modellen zusammen. Das eindimensionale Modell mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung, das von Ben-Naim vorgestellt und diskutiert wurde [18], bildet den Ausgangspunkt. Als

³¹ Die Ergebnisse dieses Kapitels sind zu großen Teilen in einem Artikel im Journal of Chemical Physics [77] veröffentlicht.

³² Mit Crossover ist hier eine Veränderung der Eigenschaften gemeint, die stetig ist (auch in allen Ableitungen), aber einen steilen, markanten Verhaltenswechsel darstellt.

Erweiterung wird hier eine globale Anziehung eingeführt³³, welche analog zur Anziehung im Van-der-Waals-Gas [78] gewählt ist. Da Jagla [79] nach Kenntnis der Autorin erstmals eine Anziehung dieser Art in einem Wassermodell einführte, das sonst nur kurzreichweitige Wechselwirkungen beinhaltet, wird das kombinierte Modell in dieser Arbeit BNJ-Modell (Ben-Naim-Jagla-Modell) genannt. Im Folgenden werden zunächst die beiden Bestandteile einzeln erläutert, bevor das kombinierte Modell vorgestellt wird.

3.1.1 *Das Ben-Naim-Modell - das einfachste Wassermodell mit drei wichtigen Anomalien und einem HDL-LDL-Crossover*

Das eindimensionale BN-Modell, das als Ausgangspunkt für das BNJ-Modell dient, wurde ursprünglich von Bell 1969 vorgeschlagen [80]. Später griff Ben-Naim das Wechselwirkungspotential auf und zeigte, dass dieses einfache Potential bereits auf ähnliche Eigenschaften führt, wie sie echtes Wasser aufweist [18]. Weiterhin wurde gezeigt, dass das BN-Modell auch zur Untersuchung von Wasserlösungen dienen kann. Dabei wurde es zur Erklärung der negativen Exzessentropie bei einfachen Lösungen herangezogen [81, 82].

Das Modell beschreibt eindimensionale Teilchen, die sich entlang einer Linie aufhalten können (vgl. Abbildung 3.1a) und über ein Paarpotential mit ihren nächsten Nachbarn wechselwirken. Dieses Potential hängt von der Distanz der Mittelpunkte der beiden Teilchen $r_i = |x_i - x_{i-1}|$ ab und ist definiert über

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < \sigma_1 \\ \epsilon & \text{für } \sigma_2 \leq r < \sigma_2 + \delta \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.1)$$

Die Funktion $U(r)$ ist in Abbildung 3.1b gezeigt, in der auch die Bedeutung der Parameter σ_1 , σ_2 , δ und ϵ veranschaulicht ist. Bei sehr kurzen Abständen liegt eine Abstoßung vor, die das Eigenvolumen σ_1 der Teilchen modelliert³⁴. In einem Abstand $\sigma_2 > \sigma_1$ existiert ein Bereich günstigster Energie der Breite δ , der eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Teilchen beschreibt. Alle anderen Abstände sind energetisch indifferent.

Da das Wechselwirkungspotential als Stufenfunktion beschreibbar ist, kann für dieses Modell die Zustandssumme im Gibbs-Ensemble

³³ Diese Anziehung ist notwendig, um Phasenübergänge zu beobachten.

³⁴ Da die Teilchen eindimensional sind, ist das Volumen gleich dem Durchmesser der Teilchen.

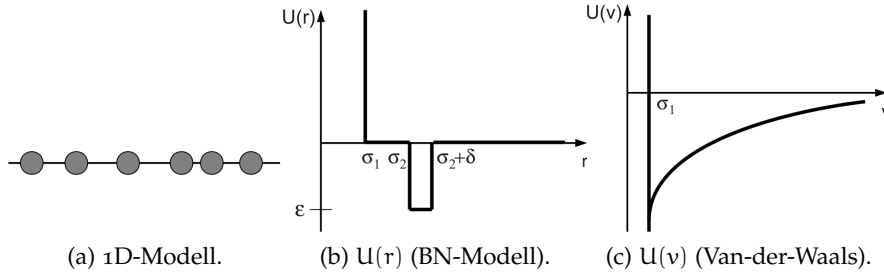


Abbildung 3.1: Die Bausteine des eindimensionalen BNJ-Modells. Im BNJ-Modell haben Teilchen nur einen Freiheitsgrad - die Position auf der Geraden (a). Gezeigt ist außerdem das kurzreichweitige Wechselwirkungspotential zwischen nächsten Nachbarn im BN-Modell (b) und die globale Van-der-Waals-Anziehung $U(v) \propto -a/v$ (c).

analytisch berechnet werden, wie im Folgenden dargelegt wird. Die Hamiltonfunktion und die Zustandssumme sind gegeben durch

$$H_{\text{BN}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \tilde{U}(x_1, \dots, x_N) \quad (3.2)$$

$$Z_{\text{BN}}(T, p, N) = \frac{1}{N! h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots dx_N dp_1 \dots dp_N e^{-\beta(H_{\text{BN}} + pV)},$$

wobei die Integration über alle Ortskoordinaten x_i und Impulse p_i der Teilchen ausgeführt wird (vgl. Abschnitt 2.3.1) und das Gesamtpotential \tilde{U} alle Wechselwirkungen umfasst. Aufgrund der Form des Wechselwirkungspotentials in Gleichung (3.1) lässt sich das Gesamtpotential als Summe schreiben

$$\begin{aligned} \tilde{U}(x_1, \dots, x_N) &= U(|x_1 - x_0|) + \dots + U(|x_N - x_{N-1}|) \\ &= \sum_{i=1}^N U(r_i), \end{aligned}$$

wobei x_0 ein virtuelles Teilchen beschreibt, das als linker Nachbar von Teilchen 1 fungiert. Das Volumen, das in der Zustandssumme in Gleichung (3.2) in der Kombination $-\beta pV$ auftritt, berechnet sich aus

$$\begin{aligned} V(x_1, \dots, x_N) &= x_N - x_0 \\ &= (x_1 - x_0) + (x_2 - x_1) + \dots + (x_N - x_{N-1}) \\ &= \sum_{i=1}^N r_i. \end{aligned}$$

Mit diesen Überlegungen kann jetzt das Integral für Z_{BN} in Gleichung (3.2) berechnet werden. Dazu werden die Teilchen geordnet und es wird eine Koordinatentransformation $x_i \rightarrow r_i$ durchgeführt,

wodurch das Integral wegen $r_i > 0$ nur noch halbseitig ausgeführt werden muss und ein Faktor $N!$ entsteht

$$\frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots dx_N \rightarrow \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} dr_1 \dots dr_N.$$

Die entstehenden Integrale über die Variablen r_i sind alle identisch und unabhängig voneinander. Somit ergibt sich (mit der thermischen Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$) die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_{\text{BN}}(T, p, N) &= \frac{1}{N! \lambda^N} \int_{-\infty}^{\infty} \prod_i dx_i e^{-\beta U(x_1, \dots, x_N) - \beta p V(x_1, \dots, x_N)} \\ &= \frac{1}{\lambda^N} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dr_1 e^{-\beta U(r_1) - \beta p r_1} \right)^N \\ &= \frac{1}{\lambda^N} \left(\frac{e^{-\beta p \sigma_1} + e^{-\beta p \sigma_2} (e^{-\beta \epsilon} - 1) (1 - e^{-\beta p \delta})}{\beta p} \right)^N. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die spezifische Gibbs-Energie (pro Teilchen) hat somit (vgl. Abschnitt 2.3.1) die Form

$$g_{\text{BN}}(T, p) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\beta p \lambda}{e^{-\beta p \sigma_1} + e^{-\beta p \sigma_2} (e^{-\beta \epsilon} - 1) (1 - e^{-\beta p \delta})} \right). \quad (3.4)$$

Aus diesem Ausdruck für g lassen sich, wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, alle anderen thermodynamischen Größen berechnen. In Hinblick auf das erweiterte Modell sei hier explizit das spezifische Volumen mit

$$v_{\text{BN}}(T, p) = \left. \frac{\partial g_{\text{BN}}}{\partial p} \right|_T \quad (3.5)$$

genannt. Dieses (bisher unveränderte) Modell zeigt bereits die Anomalien von ρ , κ_T und c_p (vgl. Abschnitt 2.1.1). Interessante Ergebnisse wurden aber auch für das Phasenverhalten des Modells beobachtet, da bei tiefen Temperaturen ein Crossover von einem weniger dichten zu einem hochdichten Material stattfindet. Da es sich um ein eindimensionales Modell mit kurzer Wechselwirkungsreichweite handelt, können hier allerdings keine echten Phasenübergänge auftreten [83]. Nur bei $T = 0$ wird der Crossover zu einem Phasenübergang, an dem alle Teilchen von einem Abstand σ_1 zu einem Abstand σ_2 wechseln. Der Druck, bei dem dieser Übergang stattfindet, kann bestimmt werden, indem die Gibbs-Energie $g = u + pv$ für beide Phasen aufgestellt und gleichgesetzt wird³⁵. Da das BN-Modell keinen HDL-LDL-Phasenübergang bei endlicher Temperatur und auch keinen Flüssig-Gas-Übergang zeigt, liegt es nahe, das Modell geeignet zu erweitern.

³⁵ Bei $T = 0$ muss am Übergang gelten, dass $p\sigma_1 = \epsilon + p\sigma_2$ ist, und somit kann die Beziehung $p = |\epsilon|/(\sigma_2 - \sigma_1)$ aufgestellt werden. Hierbei ist zu beachten, dass ϵ negativ ist.

3.1.2 Das Van-der-Waals-Gas - das einfachste Modell für einen Flüssig-Gas-Phasenübergang

Das Fehlen eines Flüssig-Gas-Übergangs im reinen BN-Modell lässt sich durch die Einbeziehung der Van-der-Waals-Gleichung als komplementärer Baustein „beheben“. Die Van-der-Waals-Gleichung, das einfachste Modell für den Flüssig-Gas-Übergang, wurde von Johann Diderik van der Waals im Jahr 1873 in seiner Doktorarbeit entwickelt [78]. Sie stellt eine Weiterentwicklung des idealen Gasgesetzes dar, bei der zusätzlich ein Eigenvolumen der Teilchen und eine Anziehung zwischen den Teilchen berücksichtigt wird, die den Druck des Gases verringert. Es existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen und Lehrbucheinträgen, die sich mit der Van-der-Waals-Gleichung befassen. Die folgende Beschreibung findet sich beispielsweise in [84]. Die thermische Zustandsgleichung für ein Van-der-Waals-Gas mit den Variablen Druck p , Temperatur T und spezifisches Volumen v lautet

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T, \quad (3.6)$$

wobei der Parameter a die Anziehung (und damit einhergehende Druckerniedrigung) durch die Moleküle und b das Eigenvolumen eines Teilchens beschreibt. Eine andere Darstellung besteht in der Freien Energie pro Teilchen (ohne additive Konstanten)

$$f(T, v) = -k_B T \log(v - b) - \frac{a}{v}, \quad (3.7)$$

was durch $p = -\partial f / \partial v|_T$ und Umstellen der Gleichung überprüft werden kann. Im Vergleich zur entsprechenden Gleichung für das ideale Gas wurde in der Freien Energie das Volumen v durch $v - b$ ersetzt und ein energetischer Beitrag $U(v) = -a/v$ hinzugefügt. Letzterer ist in Abbildung 3.1c dargestellt, wobei das Eigenvolumen hier, analog zum BN-Modell, mit σ_1 bezeichnet wird. Ein Van-der-Waals-Gas zeigt einen Phasenübergang 1. Ordnung zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas, der in einem kritischen Punkt endet³⁶. Dieser liegt bei

$$T_c = 8a/(27k_B b), \quad p_c = a/(27b^2) \quad \text{und} \quad v_c = 3b. \quad (3.8)$$

Wenn $a \neq 0$ und $b \neq 0$ ist, kann die Zustandsgleichung auch parameterunabhängig formuliert werden, indem reduzierte Variablen $\tilde{v} = v/v_c$, $\tilde{T} = T/T_c$, $\tilde{p} = p/p_c$ eingeführt werden. Mit diesen neuen Variablen liegt der kritische Punkt bei $\tilde{v} = \tilde{p} = \tilde{T} = 1$ und die Van-der-Waals-Gleichung lautet

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right)(3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T}. \quad (3.9)$$

³⁶ Die Ursache für den Phasenübergang ist in Appendix A ausführlicher beschrieben.

Abgesehen vom bereits erwähnten Flüssig-Gas-Übergang weist das Phasendiagramm dieses Modells keine weiteren wasserspezifischen Eigenschaften (wie Anomalien oder Hinweise auf einen zweiten Phasenübergang) auf.

3.1.3 Modell mit globaler Anziehung

In diesem Abschnitt sollen die beiden beschriebenen Modelle kombiniert werden. So wird ein eindimensionales Modell aufgestellt, bei dem die Teilchen über das Potential in Abbildung 3.1b wechselwirken und zudem eine globale Anziehung analog zum Van-der-Waals-Gas (vgl. Abbildung 3.1c) existiert, die ein kleines Volumen energetisch begünstigt.

Die globale Anziehung hat eine Erniedrigung des Druckes zur Folge, was auf die Ersetzung $p \rightarrow (p + a/v^2)$ führt³⁷. Für v_{BNJ} und g_{BNJ} ergibt sich nun aus den Gleichungen (3.5) und (3.4)

$$v(T, p) \equiv v_{\text{BNJ}}(T, p) = v_{\text{BN}}(T, p + \frac{a}{v^2}) \quad (3.10)$$

$$g(T, p) \equiv g_{\text{BNJ}}(T, p) = g_{\text{BN}}(T, p + \frac{a}{v^2}) - \frac{2a}{v}. \quad (3.11)$$

Die erste Gleichung stellt eine implizite Gleichung für v dar, die numerisch gelöst werden kann³⁸. Als Ergebnis werden bis zu drei³⁹ mögliche Werte für v erhalten, die dann wiederum in die zweite Gleichung eingesetzt werden können. Der Wert für v , der g minimiert, ist das im Gleichgewicht angenommene spezifische Volumen. Die resultierenden Visualisierungen $v(T, p)$ werden im Folgenden als Volumenprofile bezeichnet.

Um die Zahl der Parameter zu reduzieren, können wie beim Van-der-Waals-Gas reduzierte Variablen eingeführt werden. Hierfür werden wieder die kritischen Werte der Variablen (T, p, v) aus Gleichung (3.8) verwendet. Neben den Zustandsvariablen $\tilde{p} = p/p_c$, $\tilde{T} = T/T_c$ und $\tilde{v} = v/v_c$, die wie oben gewählt werden, existieren weitere reduzierte Variablen

$$\tilde{\sigma}_1 = \sigma_1/v_c, \quad \tilde{\sigma}_2 = \sigma_2/v_c, \quad \tilde{\delta} = \delta/v_c, \quad \tilde{\epsilon} = \epsilon/k_B T_c, \quad \tilde{g} = g/k_B T_c.$$

Für $\epsilon = 0$, das reine Van-der-Waals-Gas, liegt der kritische Punkt bei $\tilde{v} = \tilde{T} = \tilde{p} = 1$. Längen (bzw. Volumina) werden somit in Einheiten des kritischen Volumens v_c bei $\epsilon = 0$ gemessen. Da die reduzierte Variable $\tilde{\epsilon}$ nun sowohl ϵ als auch a enthält⁴⁰, misst sie das Verhältnis

³⁷ Die Herleitung dieser Modifikation aus dem Van-der-Waals-Gas ist in Appendix A.1 ausführlicher dargestellt.

³⁸ Die numerische Untersuchung dieses Modells und der Modelle in den folgenden Kapiteln ist in Appendix B ausführlicher dargestellt.

³⁹ Im Koexistenzbereich zweier Phasen gibt es mehr als eine Lösung.

⁴⁰ Die kritische Temperatur T_c ist nach Gleichung (3.8) proportional zu a .

der Potentialtiefe ϵ zur Stärke der globalen Anziehung a , es gilt also $\tilde{\epsilon} \propto \epsilon/a$. Der Parameter a kommt nicht mehr separat vor, ebenso wenig das Eigenvolumen b . Da die kurzreichweitige Abstoßung bei $b = \sigma_1$ liegt, gilt $\tilde{\sigma}_1 = 1/3$ und der Parameter $\tilde{\sigma}_1$ ist nicht mehr frei wählbar. Das so angepasste Modell hat nun noch die drei freien Parameter $\tilde{\epsilon}$, $\tilde{\sigma}_2$ und $\tilde{\delta}$.

Um die Schreibweise zu vereinfachen wird ab hier und für den Rest der Arbeit auf die Tilde an den Variablen verzichtet, es gilt also $\tilde{x} \equiv x$ für die Variablen $x = T, p, v, \sigma_1, \sigma_2, \delta, \epsilon, g$. Nur wenn $a = 0$ gesetzt wird und somit das reine BN-Modell untersucht wird, können keine reduzierten Variablen verwendet werden. In diesem Fall werden die Parameter nochmals gesondert aufgeführt.

Als weitere Auswertungsgrößen werden die isotherme Kompressibilität und die isobare Wärmekapazität untersucht, die direkt aus dem spezifischen Volumen v und der Gibbs-Energie g (Gleichungen (3.10) und (3.11)) gewonnen werden können (vgl. Abschnitt 2.3.1). Zusätzlich wird die Wahrscheinlichkeitsdichte $q(r)$ für einen bestimmten Abstand r zwischen nächsten Nachbarn berechnet. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte entspricht dem Gewicht in der Zustandssumme und berechnet sich (in reduzierten Einheiten) aus

$$q(r) = \alpha e^{-\frac{u(r)}{T}} e^{-\frac{3(p+3/v^2)}{8T} r}. \quad (3.12)$$

Hierbei ist α ein Normierungsfaktor, der dafür sorgt, dass für das Integral $\int_0^\infty q(r) dr = 1$ gilt.

3.2 ERGEBNISSE

Wenn nicht anders angegeben, sind die Parameter so gewählt, dass das Verhältnis der Längenskalen σ_2 und δ mit dem von Ben-Naim [18] gewählten Verhältnis übereinstimmt. Wegen $\sigma_1 = 1/3$ gilt also $\sigma_2 = 2/3$ und $\delta = 1/10$. Dies soll eine Vergleichbarkeit mit den von Ben-Naim erzielten Ergebnissen gewährleisten. Der Parameter ϵ (die Potentialtopftiefe, gemessen relativ zur globalen Anziehung) hingegen wird von 0 bis -10 variiert.

3.2.1 Phasendiagramm

In diesem Abschnitt wird das resultierende Phasendiagramm des Modells genauer untersucht. Dazu werden zunächst das Volumen und die Koexistenzbereiche metastabiler Phasen in der p - T -Ebene ausgewertet, bevor auf die Abstandsverteilung und die HDL-LDL-Linie genauer eingegangen wird.

3.2.1.1 Volumenprofile und Koexistenzbereiche

Als erste fundamentale Größe, die gleichzeitig Hinweise auf Phasenübergänge liefern kann, wird das spezifische Volumen in der p-T-Ebene untersucht.

Der Bereich, in dem mehrere Phasen (zum Teil metastabil) koexistieren, ist ebenfalls von Interesse, um das Phasendiagramm zu erstellen und die Größe des Koexistenzbereichs zu erfassen. Deshalb wird in Regionen, in denen zwei Volumina v_1 und v_2 koexistieren, die Größe $\Delta g = |g(v_1) - g(v_2)|$ ausgewertet. In Abbildung 3.2 sind die Volumenprofile, die Koexistenzregionen (bzw. Δg) und die Phasendiagramme des Modells für verschiedene Werte des Parameters ϵ gezeigt. Dabei wird von oben nach unten $\epsilon = 0, -1, -3, -5, -10, -\infty$ gewählt⁴¹. Die unterste und die oberste Zeile entsprechen zwei Extremfällen, die im Folgenden zunächst besprochen werden, bevor die intermediären Fälle diskutiert werden.

Reines BN-Modell

Die unterste Zeile entspricht dem reinen BN-Modell mit $\sigma_1 = 1/3$, $\sigma_2 = 2/3$, $\delta = 1/10$ und $\epsilon = -5$. Hier erkennt man die aus dem Artikel von Ben-Naim [18] bereits bekannten Ergebnisse: Bei niedrigen Drücken und Temperaturen wird wegen $g = u - Ts + pv \approx u$ die energetisch günstigste Phase angenommen. Somit ist $v \approx 0.67$ und nächste Nachbarn gehen bevorzugt „Wasserstoffbrückenbindungen“ ein. Wird der Druck bei niedriger Temperatur erhöht, so gilt $g = u - Ts + pv \approx u + pv$. In diesem Fall kollabiert das System bei einem bestimmten Druck und das spezifische Volumen erniedrigt sich zu $v \approx 1/3$. Bei $T = 0$ wird dieser Übergang zu einem Phasenübergang, der bei $p = -\epsilon/(\sigma_2 - \sigma_1) = 15$ auftritt⁴².

Reines Van-der-Waals-Modell

In der obersten Zeile von Abbildung 3.2, in der $\epsilon = 0$ gilt, lassen sich die bekannten Ergebnisse des reinen Van-der-Waals-Gases wieder finden: Es gibt einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase, die durch eine hohe bzw. niedrige Dichte charakterisiert sind. Der Dichteunterschied zwischen den beiden Phasen wird entlang der Phasengrenzlinie mit wachsender Temperatur bzw. mit wachsendem Druck immer kleiner, bis der Phasenübergang in einem kritischen Punkt endet. Es gibt allerdings keinen zweiten (HDL-LDL-)Übergang und das spezifische Volumen

⁴¹ In reduzierten Einheiten ist $\tilde{\epsilon} = \epsilon/a$. Somit entspricht $a = 0$ einem Wert von $\tilde{\epsilon} = -\infty$ oder dem reinen BN-Modell.

⁴² Dies lässt sich, wie schon in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, leicht durch Gleichsetzen der den beiden Konfigurationen entsprechenden Gibbs-Energien erhalten. Wenn man in $u_1 + pv_1 = u_2 + pv_2$ die Werte $u_1 = 0$, $u_2 = -5$, $v_1 = 1/3$ und $v_2 = 2/3$ einsetzt, folgt direkt obiges Ergebnis.

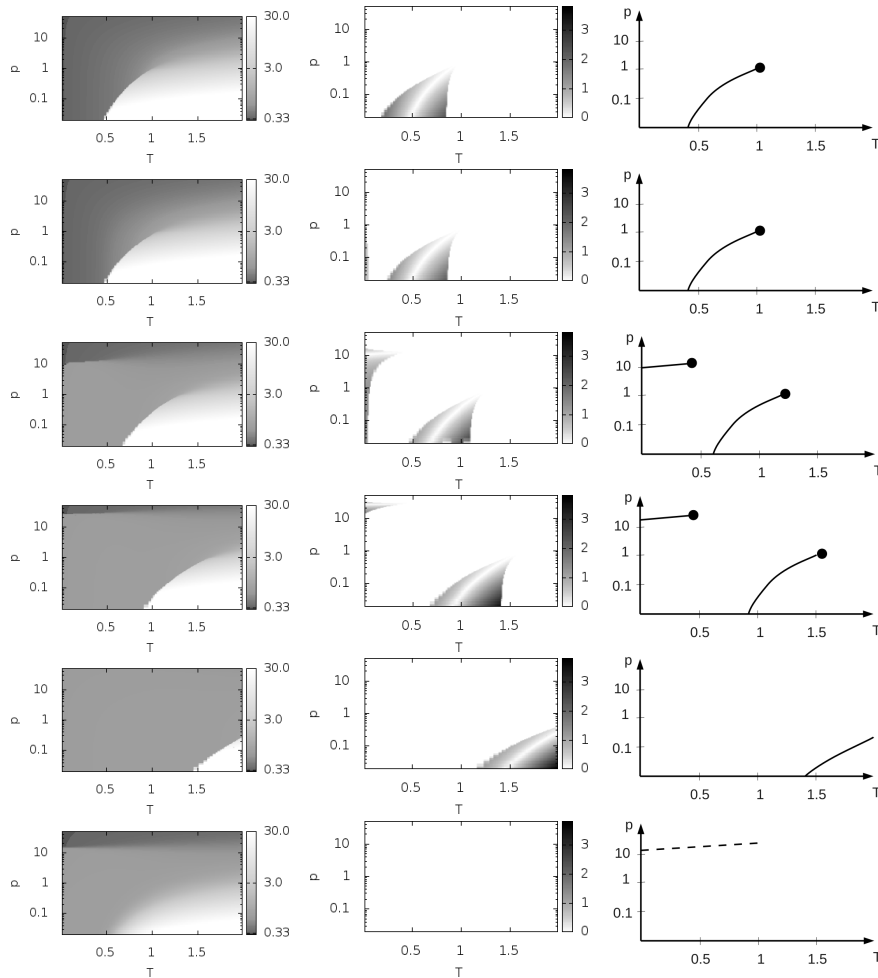


Abbildung 3.2: Volumenprofile (links), Koexistenzbereiche (Mitte) und Phasendiagramme (rechts) für verschiedene Werte der (relativ zur globalen Anziehung gemessenen) Energie im Potentialtopf ϵ im BNJ-Modell: Von oben nach unten wurde in verschiedenen Zeilen jeweils $\epsilon = 0, -1, -3, -5, -10, -\infty$ gewählt. Das spezifische Volumen (links) ist in Graustufen codiert dargestellt, ebenso wie der Absolutwert der Differenz der Gibbs-Energien Δg , wobei in Bereichen, in denen nur eine Phase vorliegt, $\Delta g = 0$ gewählt wurde. Im untersten Fall ($\epsilon = -\infty$) wurde das reine BN-Modell untersucht. Da hier $\alpha = 0$ ist, können keine reduzierten Parameter gewählt werden und p und T werden in anderen Einheiten gemessen als in den anderen Fällen. Dieses Modell zeigt keinen Phasenübergang, weshalb hier die Lage der stärksten Änderung des Volumens als gestrichelte Linie gezeigt ist.

wird mit wachsendem Druck kontinuierlich geringer.

BNJ-Modell

Nachdem die beiden ursprünglichen Modelle (und gleichzeitig die Extremfälle $\epsilon = -\infty$ und $\epsilon = 0$) betrachtet wurden, werden nun die mittleren Abbildungen diskutiert, die zu intermediären Werten von ϵ gehören. Hier ist erkennbar, dass zwei Phasenübergänge auftreten können: Während der Flüssig-Gas-Übergang bereits aus dem reinen Van-der-Waals-Gas bekannt ist, kann zusätzlich der Crossover aus dem reinen BN-Modell zu einem echten Phasenübergang werden (vgl. die mittleren beiden Zeilen in Abbildung 3.2). Hierfür sind aber bestimmte Voraussetzungen nötig: Wenn ϵ zu klein ist, tritt zwar eine metastabile Phase mit einem größeren spezifischen Volumen auf, sie wird aber für keinen Punkt im Zustandsraum zur stabilen Phase. Der Übergang vom Auftritt der metastabilen Phase zur Bildung eines echten Phasenübergangs ist in Abbildung 3.3 anhand der Gestalt der Koexistenzbereiche bei verschiedenen Werten von ϵ gezeigt. Hier wird ϵ zwischen -1 und -1.75 variiert, dabei ist bei $\epsilon = -1.25$ die metastabile Phase bereits deutlich erkennbar (vgl. Abbildung 3.3c). Bei $\epsilon \approx -1.5$ wird die weniger dichte LDL-Phase zum ersten Mal stabil.

Es stellt sich die Frage, warum $|\epsilon|$ oberhalb eines Schwellwertes liegen muss, damit ein HDL-LDL-Phasenübergang bei niedrigen Temperaturen auftreten kann. Dies kann für die Temperatur $T = 0$ folgendermaßen begründet werden: Die Gibbs-Energie pro Teilchen hat die Form $g = u - Ts + pv = u + pv$ und ist in der HDL- bzw. LDL-Phase gegeben durch

$$g_{\text{HDL}} = p\sigma_1 - a/\sigma_1$$

$$g_{\text{LDL}} = \epsilon + p\sigma_2 - a/\sigma_2.$$

Da $p\sigma_1 < p\sigma_2$ und $-a/\sigma_1 < -a/\sigma_2$ ist, gilt für $\epsilon = 0$ stets die Relation $g_{\text{HDL}} < g_{\text{LDL}}$. Damit die Gibbs-Energie der weniger dichten Phase g_{LDL} kleiner werden kann als g_{HDL} , ist ein hinreichend negativer Wert von ϵ notwendig.

Mit sinkendem ϵ erkennt man in Abbildung 3.2, dass die Lage der Phasenübergänge sich verändert. Der Flüssig-Gas-Übergang verschiebt sich zu höheren Temperaturen, während der HDL-LDL-Übergang zu höheren Drücken verschoben wird. Bei $\epsilon = -10$ liegt der Phasenübergang bereits außerhalb des betrachteten Gebiets der p-T-Ebene.

3.2.1.2 Abstandsverteilung

Um genauer zu verstehen, wie das System sich in den beiden Phasen verhält und welche mikroskopischen Eigenschaften es aufweist, wird in diesem Abschnitt die Gleichgewichtsverteilung der Abstände zwischen benachbarten Teilchen für den Fall $\epsilon = -3$ ausgewertet. Bei die-

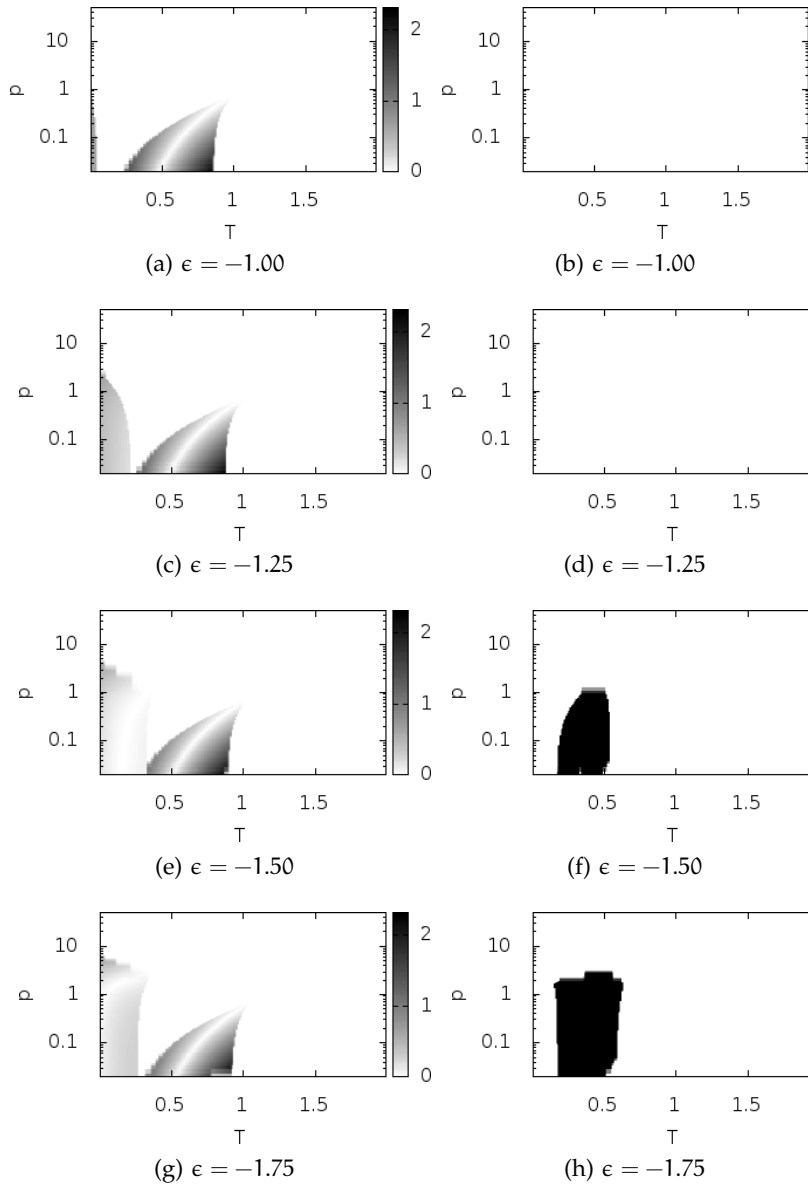


Abbildung 3.3: Koexistenzbereiche (linke Spalte) und Anomalieeregionen (rechte Spalte) für das BNJ-Modell bei verschiedenen Werten von ϵ . Es wurde $\epsilon = -1, -1.25, -1.5, -1.75$ von oben nach unten gewählt, alle anderen Parameter haben ihre Standardwerte.

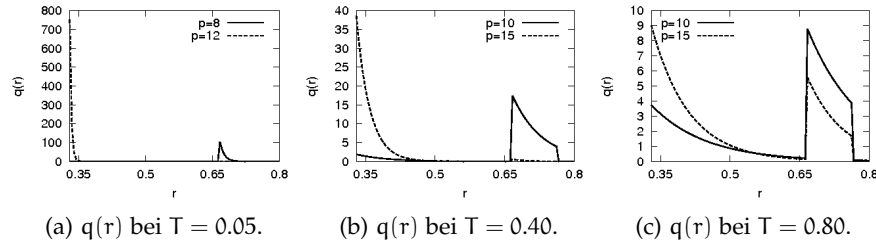


Abbildung 3.4: Wahrscheinlichkeitsverteilung $q(r)$ für einen Abstand r zwischen zwei benachbarten Teilchen im BNJ-Modell für die Potentialtopftiefe $\epsilon = -3.0$. Gezeigt sind die Verteilungen für $T = 0.05$ (a), $T = 0.40$ (b) und $T = 0.80$ (c), wobei jeweils zwei Druckwerte gewählt wurden, die je knapp oberhalb und unterhalb des HDL-LDL-Phasenübergangs liegen.

sem Wert sind beide Phasenübergänge (HDL-LDL und Flüssig-Gas) ausgeprägt vorhanden.

In Abbildung 3.4 ist die Verteilung $q(r)$ (wie in Gleichung (3.12) angegeben) für verschiedene Drücke und Temperaturen dargestellt, die zu Zuständen oberhalb und unterhalb des HDL-LDL-Phasenübergangs gehören. Durch den Faktor $\exp(-C(T, p)r)$ in Gleichung (3.12) gibt es innerhalb der Bereiche konstanten Potentials eine exponentielle Abnahme von $q(r)$. Die Verteilung wird mit wachsender Temperatur (vgl. Abbildung 3.4a bis 3.4c) immer breiter und die Wahrscheinlichkeiten, einen Abstand innerhalb des Potentialtopfes oder einen kleineren Abstand zu haben, werden immer ähnlicher.

Abbildung 3.5 stellt den Anteil der Teilchen dar, die zu ihrem Nachbarn einen bestimmten Abstand haben: In Abbildung 3.5a findet sich der Anteil der Teilchenpaare mit einem Abstand $r \in [\sigma_1, \sigma_2]$, in Abbildung 3.5b der Anteil mit $r \in [\sigma_2, \sigma_2 + \delta]$ und in Abbildung 3.5c der Anteil mit einem größeren Abstand. Diese drei Anteile variieren mit Druck und Temperatur und ergeben in der Summe (also für einen festen Zustand (T, p) summiert über alle drei Abbildungen 3.5a bis 3.5c) stets 1. Es ist erkennbar, dass bei niedrigem Druck und hoher Temperatur nächste Nachbarn einen großen Abstand (wie in einem Gas) aufweisen, während für niedrigen Druck und tiefe Temperaturen die Teilchen bevorzugt einen Abstand einnehmen, der dem Potentialtopf entspricht. Bei hohem Druck und niedrigen Temperaturen wird der kleinstmögliche Abstand bevorzugt. Diese Tendenzen sind konsistent mit dem jeweiligen Gewicht der Summanden in der Gibbs-Energie $g = u + pv - Ts$. Im folgenden Kapitel wird in Abschnitt 4.2.3 auf diese Verteilungen nochmals eingegangen.

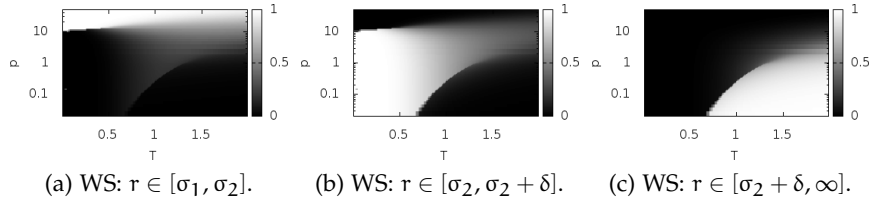


Abbildung 3.5: Wahrscheinlichkeit (WS) $q_{\text{int}}(r \in [r_1, r_2]) = \int_{r_1}^{r_2} q(r) dr$ dafür, dass im BNJ-Modell (bei gegebenem T und p) benachbarte Teilchen einen Abstand $r \in [r_1, r_2]$ einnehmen. Die Bereiche sind gegeben durch $r \in [\sigma_1, \sigma_2]$ (a), $r \in [\sigma_2, \sigma_2 + \delta]$ (b) und $r \in [\sigma_2 + \delta, \infty]$ (c), wobei $\epsilon = -3.0$ gewählt wurde.

3.2.1.3 Steigung der HDL-LDL-Linie

Schließlich soll in diesem Abschnitt die Steigung der HDL-LDL-Übergangslinie diskutiert werden. Da bisher die Parameter proportional zu denen im Artikel von Ben-Naim [18] gewählt wurden, um eine direkte Vergleichbarkeit zu gewährleisten, war auch die Steigung der HDL-LDL-Linie vorgegeben. Allerdings hat das Modell mit diesen Parametern die Eigenschaft, dass die Phasengrenzlinie des HDL-LDL-Übergangs eine positive Steigung hat, während für den vermuteten HDL-LDL-Übergang in echtem Wasser eine negative Steigung vorhergesagt wird.

Diese Unstimmigkeit lässt sich beheben, indem die zu den Distanzen gehörenden Variablen σ_1 , σ_2 und δ verändert werden. Durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung hängt die Steigung der Phasengrenzlinie mit der Differenz des spezifischen Volumens v und der spezifischen Entropie s der beiden angrenzenden Phasen zusammen über

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}.$$

Wird die Breite des Potentialtopfes verkleinert, so kann die Entropie des zugehörigen (LDL-)Zustands verändert werden. Je weniger „Freiheit“ im Potentialtopf vorliegt, desto kleiner ist die Entropie der energetisch günstigsten Phase und desto kleiner wird die Steigung, die auch durchaus negative Werte annehmen kann. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.6 gezeigt, in der die Volumenprofile für drei verschiedene Werte von δ dargestellt sind⁴³.

Es ist bemerkenswert, dass diese einfache Anpassungsmöglichkeit aus der eindimensionalen Natur des Modells herrührt. In höherdimensionalen Modellen kann die Antikorrelation zwischen Volumen und Entropie eine schwierig zu implementierende Bedingung an ein Wassermodell darstellen (vgl. Abschnitt 3.3.2).

⁴³ Hier sei bereits angemerkt, dass in Kapitel 4 ein kleinerer Wert von δ verwendet wird, um ein realitätsnäheres Modell zu erhalten.

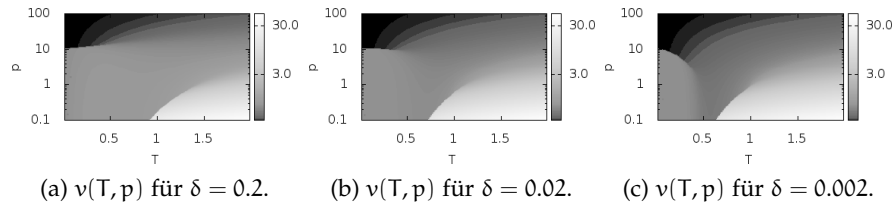


Abbildung 3.6: Volumenprofile im BNJ-Modell für verschiedene Werte der Potentialtopfbreite δ . Die gewählten Werte sind $\delta = 0.2$ (a), $\delta = 0.02$ (b) und $\delta = 0.002$ (c). In allen drei Fällen gilt $\epsilon = -3.0$.

3.2.2 Anomalien

Dieser Abschnitt ist drei Anomalien⁴⁴ gewidmet, für die Wasser bekannt ist. Es werden die Anomalien der Dichte, der isothermen Kompressibilität und der isobaren Wärmekapazität (vgl. Abschnitt 2.1.1 und 2.3.2) diskutiert. Ben-Naim hat in seinem Artikel [18] bereits gezeigt, dass die drei erwähnten Anomalien alle im BN-Modell auftreten. In diesem Abschnitt wird nun dargelegt, dass sie auch im (erweiterten) BNJ-Modell bei Vorliegen einer globalen Anziehung weiterhin beobachtet werden können. Dabei wird wieder als Verhältnis der Energieskalen $\epsilon = -3.0$ gewählt, da in diesem Fall beide Phasenübergänge auftreten.

3.2.2.1 Dichteanomalie

Die Dichteanomalie liegt vor, wenn das spezifische Volumen $v(T)$ als Funktion der Temperatur einen Abschnitt mit negativer Steigung und ein lokales Minimum aufweist, bei dem die Dichte maximal ist. Ein Beispiel für dieses Verhalten im BNJ-Modell ist in Abbildung 3.7a gezeigt, in der Kurvenausschnitte der Funktion $v(T)$ für verschiedene Druckwerte abgebildet sind. Es ist erkennbar, dass über eine größere Druckspanne hinweg ein Bereich negativer Steigung beobachtet werden kann und ein Minimum in $v(T)$ auftritt. Mit wachsendem Druck wird das Volumen insgesamt kleiner, was zu erwarten war.

Für eine globale Untersuchung, in welchem Bereich die Dichteanomalie zu beobachten ist, wird der thermische Ausdehnungskoeffizient α_p untersucht (vgl. Abschnitt 2.3.2). Der Bereich in der p - T -Ebene, in dem $\alpha_p < 0$ auftritt, ist in Abbildung 3.7b gezeigt. Es ist erkennbar, dass dieser Bereich mit steigendem Druck immer breiter wird. Die Hochtemperaturgrenze der Region negativer Steigung entspricht einem lokalen Maximum der Dichte (Minimum des spezifischen Volumens), während die Tieftemperaturgrenze einem lokalen Dichteminimum entspricht. Somit werden im BNJ-Modell sowohl ein Dichtema-

⁴⁴ Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 bemerkt, ist dies keine erschöpfende Diskussion der Anomalien und die Zahl der Anomalien von Wasser weitaus größer.

ximum als auch ein Dichteminimum über einen breiten Druckbereich hinweg beobachtet⁴⁵.

Interessant ist hier auch der Zusammenhang zwischen der Anomalie und dem Phasendiagramm: In Abbildung 3.3 ist in der rechten Spalte die Anomaliezone gezeigt, die zum Koexistenzbereich links in der gleichen Abbildung gehört. Hier ist erkennbar, dass die Dichteanomalie bei kleinen Werten von ϵ nicht beobachtet wird. Sie tritt erstmals auf, wenn ein HDL-LDL-Übergang beobachtet wird.

Die Dichteanomalie ist ausgehend von niedrigem Druck wie folgt zu verstehen: Bei tiefen T wird die energetisch günstigste Phase angenommen, die durch $v \approx \sigma_2$ gegeben ist. Bei leicht höheren Temperaturen wird die Abstandsverteilung innerhalb des Potentialtopfes ein wenig breiter, was zu einer etwas kleineren Dichte (also einem größeren Volumen) führt (vgl. auch Abbildung 3.4). Mit wachsender Temperatur nehmen die Teilchen eine noch breitere Verteilung an, wobei immer mehr Teilchenpaare eine Distanz $r < \sigma_2$ einnehmen. Dies führt zu einer Abnahme des Volumens. Erst wenn die Temperatur ausreichend hoch ist, wird es günstiger, eine noch breitere Verteilung und somit ein größeres Volumen einzunehmen.

Wenn der Druck zu hoch ist, verschwindet die Dichteanomalie, da dann bereits bei kleinen Temperaturen alle Teilchen einen engen Abstand haben, der durch Temperaturerhöhung nicht weiter abnehmen kann. Dieses Verhalten ist auch von echtem Wasser bekannt, das unter hohem Druck kein anomales Verhalten mehr zeigt [5].

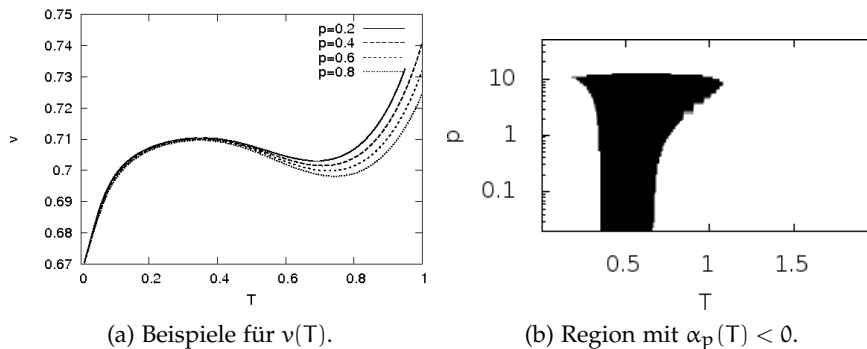


Abbildung 3.7: Dichteanomalie im BNJ-Modell für $\epsilon = -3.0$. In Abbildung (a) sind Kurven für $v(T)$ bei verschiedenen Druckwerten gezeigt. In (b) ist die Region in der p - T -Ebene gezeigt, in der der thermische Ausdehnungskoeffizient negativ ist, also $\alpha_p = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p < 0$ gilt.

⁴⁵ Während das Dichtemaximum eine bekannte Anomalie darstellt, wird auch ein Dichteminimum für unterkühltes Wasser vermutet [85, 86].

3.2.2.2 Anomalien der Kompressibilität und der Wärmekapazität

Die isotherme Kompressibilität κ_T und die isobare Wärmekapazität c_p , definiert über die Gleichungen (2.1), werden ebenfalls in der p - T -Ebene betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.8 gezeigt. Es sind Beispiele für die Temperatur- und Druckabhängigkeit der beiden Größen dargestellt, sowie die Regionen, in denen $\kappa_T(T)$ bzw. $c_p(T)$ eine negative Steigung aufweisen.

Zur Interpretation ist folgende Vorüberlegung hilfreich: Für ein einfaches System aus harten Kugeln würde man erwarten, dass $\kappa_T(T)$ eine monoton wachsende bzw. konstante Funktion ist, während $\kappa_T(p)$ monoton fallen sollte. Die Wärmekapazität sollte hingegen stets eine Konstante sein⁴⁶.

Im hier betrachteten BNJ-Modell hingegen ist für beide Größen in Abhängigkeit von der Temperatur ein Minimum bei niedrigem Druck beobachtbar, das für hohen Druck verschwindet (siehe Abbildungen 3.8a und 3.8b). Auch im reinen BN-Modell lassen sich diese Minima beobachten [18]. Die Singularitäten in den Kurven von $\kappa_T(T)$ und $c_p(T)$ für kleine p entsprechen dem Flüssig-Gas-Übergang. Für größere Drücke verschieben sich diese Singularitäten zu höheren Temperaturen und werden oberhalb des kritischen Punktes zu Maxima. Das Maximum für hohen Druck bei $T \approx 0.8$, das in beiden Größen erkennbar ist, entsteht durch die Widom-Line (vgl. Abschnitt 2.1.2) des HDL-LDL-Übergangs.

Auch in den Kurven $\kappa_T(p)$ und $c_p(p)$ (siehe Abbildung 3.8c und 3.8d) sind Maxima erkennbar. Diese werden durch den HDL-LDL-Übergang verursacht, wie man durch den Vergleich mit dem Phasendiagramm erkennt. Für die hohe Temperatur $T = 1.5$ wird zudem der Flüssig-Gas-Übergang gekreuzt, was zu Singularitäten bei $p \approx 2$ führt. Das Maximum von $\kappa_T(p)$ beim HDL-LDL-Übergang, das auch im ursprünglichen Modell beobachtet wurde [18], ist oberhalb des kritischen Punktes immer noch auf der Widom-Line zu sehen. Entlang des Phasenübergangs zeigt κ_T wie erwartet einen Sprung. Die Modulation von $c_p(p)$ nahe des Crossovers, die im ursprünglichen Modell beobachtet wurde (vgl. Abbildung 15 im Artikel von Ben-Naim [18]), ist in diesen Ergebnissen nicht erkennbar. Das Verhalten von $c_p(p)$ zeigt aber insgesamt, wie die anderen Kurven auch, Signaturen von beiden Phasenübergängen.

Um das Verhalten der Funktionen $\kappa_T(T)$ und $c_p(T)$ global zu verdeutlichen, sind in den Abbildungen 3.8e und 3.8f die Regionen gezeigt, in denen die Steigung dieser Funktionen jeweils negativ ist. Ähnlich wie bei der Dichteanomalie (Abbildung 3.7b) ist auch hier

⁴⁶ Diese Erwartungen kann man zum Teil mit dem idealen Gas begründen, bei dem $\kappa_T = 1/p$ und $c_p = \text{const}$ gilt. Für harte Kugeln ergibt sich für tiefe Temperaturen eine ansteigende Funktion $\kappa_T(T)$ (vgl. [18]).

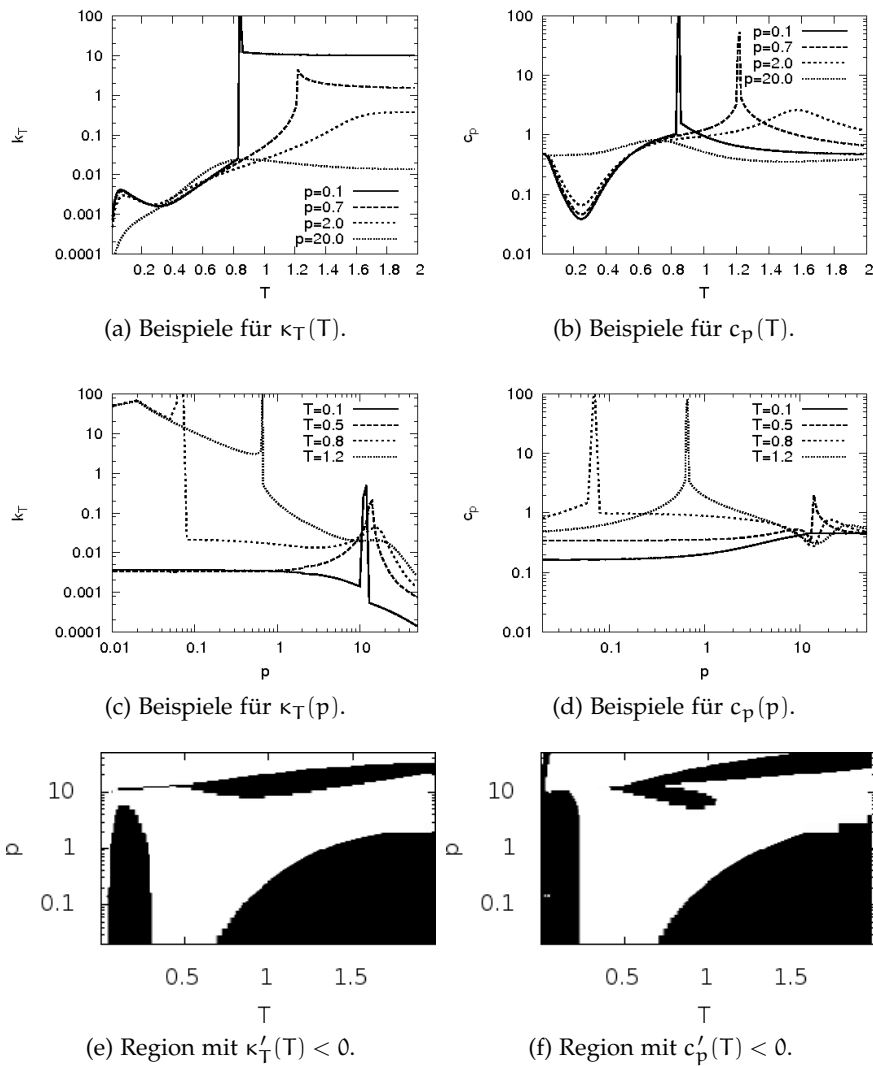


Abbildung 3.8: Anomalien der isothermen Kompressibilität und der isobaren Wärmekapazität im BNJ-Modell. In der linken Spalte ist die isotherme Kompressibilität κ_T als Funktion von T (a), als Funktion von p (c) und die Region, in der κ_T als Funktion von T eine negative Steigung hat (e), gezeigt. In der rechten Spalte ist die isobare Wärmekapazität c_p als Funktion von T (b) und als Funktion von p (d) dargestellt, sowie die Region, in der c_p als Funktion von T eine negative Steigung aufweist (f). Alle Abbildungen wurden mit den Standardparametern und $\epsilon = -3.0$ erzeugt.

erkennbar, dass für große Drücke keine Anomalie auftritt. Bei kleineren Drücken liegen drei Bereiche in der p - T -Ebene vor, bei denen eine negative Steigung beobachtet wird: Einerseits gibt es die Region nahe des HDL-LDL-Übergangs und der zugehörigen Widom-Line, bei der die beiden dichten Phasen vorliegen. Zweitens existiert ein Bereich oberhalb des Flüssig-Gas-Übergangs, in dem die Antwortfunktionen ebenfalls eine negative Steigung aufweisen. Diese beiden Bereiche waren zu erwarten, da die Funktionen $\kappa_T(T)$ und $c_p(T)$ ein Maximum bei bzw. oberhalb von Phasenübergängen haben und dementsprechend nach dem Maximum eine abfallende Flanke erwartet werden kann. Schließlich beobachtet man eine Region bei kleinen T und kleinen p , in der die Teilchen durch den Potentialtopf auf einem größeren Abstand festgehalten werden. Dies sorgt wie bei der Dichteanomalie für ein anomales Verhalten (vgl. Abschnitt 3.2.2.1).

Die Anomalien, die im BNJ-Modell gefunden und hier aufgezeigt wurden, ähneln somit denen von echtem Wasser, auch wenn selbstverständlich nicht alle Details der Anomalien von Wasser reproduziert werden können. Zwei Aspekte sind hier besonders interessant: Erstens ist die Region der Anomalien, sowohl für die Dichte als auch für $\kappa_T(T)$ und $c_p(T)$, auf kleinere Drücke beschränkt. Für hohen Druck verhält sich das System also normal, genau wie Wasser [5]. Zweitens sind die Anomalien nicht unabhängig von den Phasenübergängen. Für das Vorhandensein der Dichteanomalie ist ein Mindestwert von $|\epsilon|$ notwendig, ebenso wie für das Auftreten des HDL-LDL-Übergangs (vgl. Abschnitte 3.2.1.1 und 3.2.2.1). Wenn $|\epsilon|$ jedoch groß genug ist, dass beide Besonderheiten auftreten, wird die Dichteanomalie auch noch oberhalb des kritischen Punktes (also für $T > T_c$) beobachtet und stellt somit eine Signatur des bei tieferen Temperaturen liegenden Phasenübergangs dar. Dieses Ergebnis unterstützt die Hypothese, dass die Anomalien von Wasser auf einen Phasenübergang im unterkühlten Bereich hinweisen, der aufgrund von spontaner Kristallisation nicht direkt beobachtet werden kann.

3.3 DISKUSSION

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Kapitels nochmals zusammengefasst und es werden mögliche Erweiterungen und Verallgemeinerungen diskutiert.

3.3.1 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Es wurde ein eindimensionales Wassermodell vorgestellt, das zwei Phasenübergänge reproduzieren kann und drei typische Anomalien von Wasser aufweist. Das vorgestellte BNJ-Modell enthält zwei wesentliche Bestandteile:

- 1.) Es gibt eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, die zwei Längenskalen beinhaltet und analog zum BN-Modell gewählt ist. Diese Wechselwirkung erzeugt eine Antikorrelation von Volumen und Energie, sowie eine Antikorrelation von Volumen und Entropie in der Flüssigkeit.
- 2.) Eine langreichweitige Wechselwirkung bevorzugt energetisch ein kleineres Gesamtvolumen, analog zur globalen Anziehung im Van-der-Waals-Gas.

Diese beiden Eigenschaften liegen auch in echtem Wasser vor. Das kurzreichweitige Potential zwischen benachbarten Wassermolekülen erlaubt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die eine Antikorrelation zwischen Volumen und Energie sowie Volumen und Entropie erzeugen⁴⁷. Zusätzlich gibt es durch Van-der-Waals-Kräfte eine langreichweitige Anziehung zwischen Molekülen, die ein kleineres Volumen bevorzugt.

Im Gegensatz zum reinen BN-Modell, das nur kurzreichweitige Wechselwirkungen beinhaltet und keine Phasenübergänge zeigt, existieren im BNJ-Modell zwei Phasenübergänge erster Ordnung, die als Flüssig-Gas-Übergang und HDL-LDL-Übergang interpretiert werden können. Als treibender Parameter hierfür wurde das Verhältnis der kurz- und langreichweitigen Energieskalen identifiziert, also das Verhältnis der Energie des Potentialtopfes zu der Energie der globalen Anziehung. Nur wenn dieses Verhältnis ausreichend groß ist, kann ein HDL-LDL-Phasenübergang auftreten.

Das Verhältnis der relevanten Energien in Hinblick auf Wasser wurde bereits in anderen Publikationen untersucht. Beispielsweise wurde die relative Wichtigkeit von Van-der-Waals-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen in Bezug auf Eis diskutiert [87]. In diesem Fall scheint der relative Beitrag beider Energien vom Druck abzuhängen. Auch für ein eindimensionales Gittermodell wurde diskutiert, dass eine Mean-Field-Anziehung und die kurzreichweitige Wechselwirkung in einem bestimmten Verhältnis stehen müssen, um ein Phasendiagramm ähnlich zu dem von Wasser zu erhalten [88].

Nach den Ergebnissen des BN-Modells [18] und des BNJ-Modells dieses Kapitels müssen zwei Längenskalen (bzw. mikroskopische Abstände) vorliegen, um die thermodynamischen Anomalien von Wasser zu erzeugen. Die Notwendigkeit zweier charakteristischer Abstände für Wassermodelle wurde bereits von anderen Autoren festgestellt und diskutiert [60]. Auch für die Hierarchie von verschiedenen Anomalien scheint das Verhältnis der beiden Längenskalen relevant zu sein [89].

Die genaue Form des Potentials ist hingegen weniger wichtig, da die wassertypischen Anomalien auch bei einem Potential mit einer re-

⁴⁷ Dieser Antikorrelation liegt zugrunde, dass über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene Moleküle einen größeren Abstand bei kleinerer Bewegungsfreiheit und bei günstiger Energie aufweisen.

pulsiven Stufe statt einer anziehenden Potentialmulde auftreten [60]. In jedem Fall muss aber das Wechselwirkungspotential so gestaltet sein, dass eine höhere Dichte mit einer höheren Energie korreliert ist. Dies wird in den folgenden Kapiteln noch näher diskutiert werden.

Schließlich ist zu bemerken, dass das BNJ-Modell auch für andere Materialien interessant sein könnte, die ebenfalls Anomalien aufweisen. Die Anomalien von Silica (Siliziumdioxid) [90] und anderen tetraederartigen Materialien wie Berylliumfluorid (BeF_2) [9] werden zum Beispiel auch im Vergleich mit Wasser diskutiert und ein Vergleich zwischen Wasser und anderen tetraedrischen Materialien wie Silizium und Germanium wurde für ein anderes eindimensionales Modell bereits diskutiert [88]. Auch in diesem Kontext kann das eindimensionale Modell einen Mehrwert bieten, da keine wasserspezifischen Annahmen getroffen wurden.

Selbstverständlich kann ein eindimensionales Modell ein komplexes Fluid wie Wasser nicht erschöpfend modellieren und für quantitative Vorhersagen müssen detailliertere Modelle herangezogen werden. Dennoch kann ein derart einfaches Modell dabei helfen, die Mechanismen zu verstehen, die zu den besonderen Eigenschaften von flüssigem Wasser führen. Da die Zustandssumme analytisch angegeben werden kann, ist die Evaluation und Analyse viel einfacher als bei komplexen Simulationen. Damit kann eine Untersuchung eines einfachen Modells auch hilfreich sein, um die Bildung von detaillierteren Modellen voranzutreiben [73].

Im nächsten Abschnitt soll dennoch diskutiert werden, wie das Modell und seine Ergebnisse verallgemeinert werden können. Dabei wird insbesondere auf die Erweiterung auf höhere Dimensionen eingegangen.

3.3.2 Verallgemeinerung

Da das Wechselwirkungspotential zwischen benachbarten Teilchen im eindimensionalen Fall die Antikorrelation von Volumen und Energie, bzw. von Volumen und Entropie beinhaltet, sollte ein mehrdimensionales Modell dies auch berücksichtigen. Diese Eigenschaft ist gerade bei der Volumen-Entropie-Beziehung eine Herausforderung. Setzt man das Wechselwirkungspotential in Gleichung (3.1) als sphärisch symmetrisches Potential in drei Dimensionen an, so sind Wasserstoffbrückenbindungen auf einer Kugelschale möglich, was zu einer positiven Steigung des HDL-LDL-Übergangs in der p-T-Ebene führt (vgl. Abschnitt 3.2.1.3). Dieser Effekt wurde beispielsweise bei Untersuchungen des Jagla-Potentials in drei Dimensionen beobachtet [91].

Um diese entropischen Effekte in höheren Dimensionen auszugleichen, gab es schon mehrere Ansätze, winkelabhängige Potentiale zu

untersuchen. Bei starken, tetraederartigen Wechselwirkungen wurde etwa eine Widom-Linie mit negativer Steigung gefunden [92]. Der Nachteil dieses Ansatzes besteht jedoch darin, dass man in diesem Fall schon recht nahe an einer detaillierten Modellierung des Moleküls ist, bei dem die tetraederartige Geometrie durch die beiden Wasserstoffatome induziert wird (vgl. Abschnitt 2.2.2). Insofern bietet der Ansatz nicht viele Vorteile gegenüber einer Modellierung der drei Atome eines H_2O -Moleküls, die mit einem hohen Rechenaufwand einhergeht. Zudem ist in diesem Zusammenhang wichtig, ob die vier Wasserstoffbrückenbindungen unabhängig voneinander gebildet werden können, oder ob es eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Bindungsstellen gibt. Nach den Erkenntnissen von Predota et al. scheint die Annahme unabhängiger Wasserstoffbrückenbindungen, die in vielen Modellen implizit getroffen wird⁴⁸, durchaus gültig zu sein [93].

Die Beziehung zwischen den Dimensionen eines Wassermodells, den auftretenden Anomalien und den Phasenübergängen wurde von Buldyrev et al. diskutiert [94]. Dabei wurde ein Doppelstufen-Potential in einer, zwei und drei Dimensionen untersucht. Während die Autoren zu dem Schluss kommen, dass die Dichteanomalie und der HDL-LDL-Übergang unabhängig voneinander sind, kann dies durch die Ergebnisse des BNJ-Modells nicht bestätigt werden (vgl. Abschnitt 3.2.2). Übereinstimmung herrscht jedoch in Hinblick auf die Funktion $T_{\rho, \max}(p)$, die die Temperatur maximaler Dichte als Funktion des Druckes beschreibt und sowohl beim Doppelstufen-Potential als auch im BNJ-Modell ein Maximum aufweist.

Abschließend ist zu bemerken, dass die langreichweitige Wechselwirkung, die im BNJ-Modell explizit eingeführt wurde, in höheren Dimensionen nicht unbedingt in dieser Form nötig ist, um Phasenübergänge zu erhalten⁴⁹. Umgekehrt kann aber gerade dieses zusätzliche Element im BNJ-Modell als Kompensation für die eindimensionale Modellierung verstanden werden, die das Modell somit näher an höherdimensionale (und somit realistischere) Modelle heranbringt.

⁴⁸ Im BNJ-Modell erhöht eine Wasserstoffbrückenbindung nicht die Wahrscheinlichkeit, dass die beteiligten Teilchen weitere Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Dies ist vielen anderen Wassermodellen ebenfalls der Fall.

⁴⁹ Die Ergebnisse von [83] bezogen sich auf eindimensionale kurzreichweitige Modelle.

VERGLEICH VERSCHIEDENER EINFACHER WASSERMODELLE

Das in Kapitel 3 vorgestellte BNJ-Modell reproduziert einige der interessanten Eigenschaften von Wasser, wie mehrere Anomalien und auch das vermutete Phasenverhalten nach dem LLCP-Szenario mit einem zweiten Phasenübergang. Es existieren jedoch auch andere einfache Wassermodelle, welche die gleichen oder ähnliche Eigenschaften aufweisen, obwohl sie mikroskopisch völlig anders motiviert sind. Damit stellt sich die Frage, inwieweit sich diese einfachen Modelle voneinander unterscheiden und welche gemeinsamen Wurzeln sie haben, die zu so ähnlichen Ergebnissen führen können. Diesen Fragen soll in diesem Kapitel nachgegangen werden⁵⁰.

4.1 DREI EINFACHE WASSERMODELLE

In diesem Abschnitt werden zunächst zwei andere einfache Wassermodelle, das Zellenmodell und das $3S_3W$ -Modell, vorgestellt, mit denen später das in Kapitel 3 eingeführte BNJ-Modell verglichen werden soll. Am Ende wird noch kurz auf das BNJ-Modell eingegangen, da in diesem Kapitel andere Parameterwerte gewählt werden, um eine bessere Vergleichbarkeit herzustellen.

4.1.1 *Zellenmodell*

Das Zellenmodell (engl. cell model) ist ein Gittermodell, das in d Dimensionen aufgestellt werden kann. Im Folgenden wird kurz der Hintergrund des Modells beschrieben, bevor auf die mathematischen Details eingegangen wird.

4.1.1.1 *Hintergrund*

Das Zellenmodell wurde ursprünglich von Sastry 1996 [14] vorgestellt, um das SF-Szenario⁵¹ für unterkühltes Wasser zu motivieren und zu untermauern. 2002 wurde es von Franzese und Stanley [71] wieder aufgegriffen und um eine intramolekulare Wechselwirkung ergänzt. Eine Untersuchung des Modells mit einem Mean-Field-Ansatz zeigte, dass mit dieser Erweiterung ein zweiter kritischer Punkt auftritt. In einem weiteren Artikel von Franzese und Stanley 2002

⁵⁰ Hier ist anzumerken, dass einige Ergebnisse dieses und des nächsten Kapitels in einem Artikel [95] veröffentlicht sind.

⁵¹ Hier und im Folgenden werden wieder die Abkürzungen SF-Szenario, LLCP-Szenario etc. gebraucht, die in Abschnitt 2.1.2 erklärt wurden.

[96] wurde das gleiche Modell (mit der hinzugefügten Wechselwirkung) untersucht und es wurde gezeigt, dass die Einführung dieser speziellen Wechselwirkung ausreicht, um vom SF-Szenario zum LLC-CP-Szenario zu gelangen. Zudem wurde gefolgert, dass die Dichteanomalie ihren Ursprung in einem Flüssig-Flüssig-Phasenübergang hat. Das Modell wurde 2007 nochmals von Franzese und Stanley [33] in einer Mean-Field-Betrachtung in Hinblick auf die Widom-Line des Flüssig-Flüssig-Übergangs untersucht, wobei auch vorgeschlagen wurde, durch Extrapolation der Maxima verschiedener Antwortfunktionen den genauen Ort des kritischen Punktes zu bestimmen. 2009 wurde das gleiche Modell von Mazza et al. in der Mean-Field-Näherung untersucht und mit Monte-Carlo-Simulationen eines leicht abgewandelten Modells verglichen [97]. 2010 zeigten Stokely et al., dass in diesem Modell alle vier vermuteten Szenarien⁵² auftreten können, wenn die Parameter geeignet gewählt werden [98]. Zudem wurde dieses Modell mehrfach in abgewandelter Form für Monte-Carlo-Simulationen verwendet, beispielsweise für eine unterkühlte Wasserschicht zwischen zwei hydrophoben Platten [99, 100]. Das Modell ist somit schon in vielen vorangegangenen Arbeiten in Hinblick auf unterkühltes Wasser untersucht worden und stellt daher einen interessanten und relevanten Vergleichspunkt dar.

4.1.1.2 Mathematische Formulierung

Das Modell geht von einem System mit N Zellen aus, die von je einem Molekül besetzt werden können. Die Besetzungszahl jeder Zelle $n_i \in \{0, 1\}$ gibt an, ob eine Zelle besetzt ist (1) oder nicht (0) (vgl. Abbildung 4.1a). Wenn zwei benachbarte Zellen besetzt sind, wird die Energie durch eine intermolekulare Anziehung ϵ erniedrigt. Jedes Molekül i weist zudem eine interne Struktur auf: Vier „Arme“ weisen in die Richtungen der Nachbarzellen und jeder Arm ist mit einer Potts-Variable⁵³ (bzw. einem Spin) σ_{ij} assoziiert, die q verschiedene Werte ($0, \dots, q - 1$) annehmen kann. Wenn die beiden Variablen der aufeinanderzuweisenden Arme zweier benachbarter Moleküle⁵⁴ im gleichen Zustand sind (also $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ gilt), wird dies als Wasserstoffbrückenbindung gewertet und die Energie wird um J erniedrigt (vgl. Abbildung 4.1b). Dieses Modell entspricht der Form, in der es Sastry als Untermauerung des SF-Szenarios vorgestellt hat [14].

Franzese und Stanley erweiterten dieses Modell um einen kooperativen Effekt: In diesem Fall gibt es zusätzlich eine kooperative Wech-

⁵² Siehe hierzu Abschnitt 2.1.2.

⁵³ Der Begriff „Potts-Variable“ bezieht sich auf das Potts-Modell [101, 102], das eine Verallgemeinerung des Ising-Modells darstellt, bei der ein Spin mehr als zwei Einstellungen einnehmen kann. Somit ist hier eine spinartige Variable gemeint, die durch eine Wechselwirkung mit ihren nächsten Nachbarn die Energie des Systems verändert, wenn die benachbarten Variablen gleich ausgerichtet sind.

⁵⁴ Damit sind zwei Moleküle in benachbarten Zellen gemeint, die somit beide besetzt sein müssen.

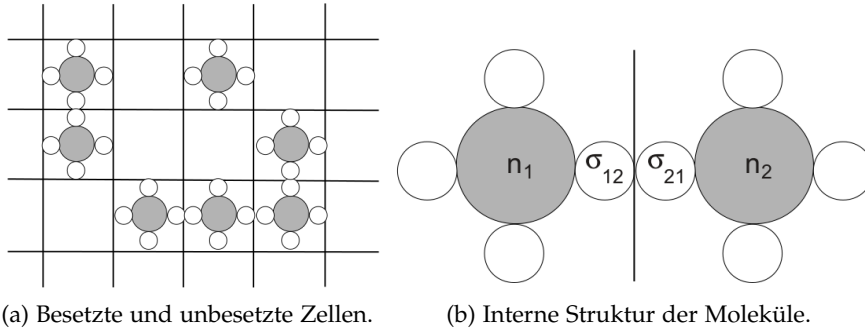


Abbildung 4.1: Visualisierung des Zellenmodells: Die N Zellen können mit Molekülen besetzt sein oder nicht (a), zusätzlich hat jedes Molekül eine interne Struktur (b).

selwirkung, die eine gleiche Ausrichtung von Potts-Variablen innerhalb eines Moleküls bevorzugt. Wenn zwei Spins in einem Molekül gleich ausgerichtet sind (also $\sigma_{ij} = \sigma_{ik}$ für $j \neq k$ gilt), wird die Energie zusätzlich um K erniedrigt. Mit diesen drei Energiebeiträgen hat die Hamilton-Funktion die Form

$$H = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j - J \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} - K \sum_i n_i \sum_{(jk)_i} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ik}}. \quad (4.1)$$

Für das Volumen des Systems werden zwei Komponenten berücksichtigt. Einerseits gibt es ein Standardvolumen v_0 pro Zelle. Andererseits gehen Wasserstoffbrückenbindungen mit einem größeren Volumen einher. Daher wird das Volumen beschrieben durch

$$V = Nv_0 + v_{\text{HB}} \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}}, \quad (4.2)$$

wobei v_{HB} das zusätzliche Volumen darstellt, das durch eine Wasserstoffbrückenbindung entsteht.

Im Folgenden soll das Modell in einer Mean-Field-Näherung betrachtet werden, die auch z. B. von Mazza et al. [97] oder Stokely et al. [98] verwendet wurde. Hierbei wird die Gibbs-Energie $G(T, p)$ durch effektive Variablen⁵⁵ ausgedrückt, nach denen G minimiert wird (vgl. Abschnitt 2.3.1). Zunächst werden die Summen in der Hamilton-Funktion genähert durch die Ausdrücke

$$\sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j = 2Nn^2, \quad (4.3)$$

$$\sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} = 2Nn^2 p_\sigma, \quad (4.4)$$

$$\sum_i n_i \sum_{(jk)_i} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ik}} = 6Nnp_\sigma. \quad (4.5)$$

⁵⁵ Diese Variablen werden die mittlere Besetzungszahl der Zellen (n) und ein Ordnungsparameter für die Gleichausrichtung der Potts-Variablen (m) sein.

Dabei ist $n = \langle n_i \rangle$ die mittlere Besetzungszahl der Zellen und p_σ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass zwei benachbarte Potts-Variablen im gleichen Zustand sind, also $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ gilt⁵⁶. Die geordnete Phase ist mit einer Vorzugsorientierung verknüpft, die ohne Beschränkung der Allgemeinheit zu $\sigma_{ij} = 0$ gewählt werden kann. Mit n_σ wird der Anteil der Potts-Variablen bezeichnet, der in diesem bevorzugten Zustand ist, und es kann ein Zusammenhang zwischen n_σ und p_σ aufgestellt werden durch

$$p_\sigma = n_\sigma^2 + \frac{(1 - n_\sigma)^2}{q - 1}. \quad (4.6)$$

Die Gibbs-Energie $G = H - TS + pV$ kann nun auf Basis der Ausdrücke (4.1) bis (4.5) aufgestellt werden (vgl. den letzten Punkt in Abschnitt 2.3.1) mit

$$\begin{aligned} H &= -2[\epsilon n + (Jn + 3K)p_\sigma]nN, \\ V &= Nv_0 + 2Nn^2p_\sigma v_{HB}, \\ S &= S_n + S_\sigma \\ &= -k_B N \left[n \log n + (1 - n) \log(1 - n) \right. \\ &\quad \left. + 4n \left[n_\sigma \log n_\sigma + (1 - n_\sigma) \log \left(\frac{1 - n_\sigma}{q - 1} \right) \right] \right], \end{aligned}$$

wobei die Entropie S sich aus einer Besetzungsentropie S_n und einer Entropie durch ungleich ausgerichtete Potts-Variablen S_σ zusammensetzt⁵⁷. Im Folgenden soll die Größe $g = G/(\epsilon n N)$ betrachtet werden, die durch

$$\begin{aligned} g(T, p)[n, n_\sigma, p_\sigma] &= -2 \left[n + \left(\frac{J}{\epsilon} n + 3 \frac{K}{\epsilon} \right) p_\sigma \right] \\ &\quad + \frac{pv_0}{\epsilon} \left[\frac{1}{n} + 2np_\sigma \frac{v_{HB}}{v_0} \right] \\ &\quad + \frac{k_B T}{\epsilon} \left[\log n + \frac{(1 - n)}{n} \log(1 - n) \right. \\ &\quad \left. + 4 \left[n_\sigma \log n_\sigma + (1 - n_\sigma) \log \left(\frac{1 - n_\sigma}{q - 1} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (4.7)$$

gegeben ist. Dieser Ausdruck enthält neben T und p zusätzlich n , n_σ und p_σ als zu bestimmende Parameter. Ziel ist es nun, p_σ und n_σ durch einen Ordnungsparameter $m \in [0, 1]$ auszudrücken, der beschreibt, in welchem Ausmaß die Potts-Variablen den Vorzugswert

⁵⁶ Dies stellt eine Mean-Field-Näherung dar, da keine räumlichen Fluktuationen zugelassen sind und im ganzen System die gleichen Wahrscheinlichkeiten angenommen werden.

⁵⁷ Für beide Beiträge wird der Zusammenhang $S = -k_B \sum_i p_i \log p_i$ verwendet. Dabei werden bei S_n die Wahrscheinlichkeiten n (bzw. $(1 - n)$) für eine (Nicht-)Besetzung der Zelle verwendet. In S_σ treten die Wahrscheinlichkeiten n_σ für den Zustand 0 bzw. $(1 - n_\sigma)/(q - 1)$ für jeden Zustand $1, \dots, q - 1$ auf.

0 annehmen. In der hier verwendeten Mean-Field-Theorie [97, 98] erzeugt die Ordnung ein Feld, das eine Potts-Variable σ_{ij} von den anderen drei Variablen innerhalb des gleichen Moleküls spürt. Dieses Feld kann durch den Ausdruck

$$h = 3K \frac{1 + (q-1)m}{q} \quad (4.8)$$

beschrieben werden, der Werte zwischen $3K/q$ (bei zufälliger Orientierung der Spins) und $3K$ (bei kompletter Gleichausrichtung) annimmt. Der Wert für p_σ wird daraus bestimmt über eine Mittelung im Feld h der Form $p_\sigma = \langle \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \rangle_h$. Es ergibt sich

$$p_\sigma = \frac{e^{\frac{J+2h-pv_{\text{HB}}}{T}} + (q-1)e^{\frac{J-pv_{\text{HB}}}{T}}}{e^{\frac{J+2h-pv_{\text{HB}}}{T}} + (q-1)e^{\frac{J-pv_{\text{HB}}}{T}} + 2(q-1)e^{\frac{h}{T}} + (q-2)(q-1)}. \quad (4.9)$$

Dies kann mit dem Ausdruck in Gleichung (4.6) gleichgesetzt werden, was zu einer quadratischen Gleichung für $n_\sigma(m)$ führt, die Lösungen $n_\sigma \in \left[\frac{1}{q}, 1\right]$ besitzt. Der erhaltene Wert für n_σ wird dann in Gleichung (4.6) eingesetzt, um $p_\sigma(m)$ zu bestimmen. Eine zusätzliche physikalische Einschränkung ist $p_\sigma > 1/q$, die hier von Mazza et al. übernommen wird [97]⁵⁸. Somit sind $n_\sigma(m)$ und $p_\sigma(m)$ bekannt und können in Gleichung (4.7) eingesetzt werden. Dann wird der entstandene Ausdruck $g(T, p)[n, m]$ nach n und m minimiert und somit der Gleichgewichtswert $g(T, p)$ erhalten⁵⁹. Die freien Parameter des Modells werden wie im ursprünglichen Modell gewählt zu $J/\epsilon = 0.5$, $K/\epsilon = 0.05$, $q = 6$ und $v_{\text{HB}}/v_0 = 0.5$ [97, 98].

An dieser Stelle ist bereits in Hinblick auf Kapitel 6 bemerkenswert, dass die beschriebene Formulierung von $g(T, p)[n, m]$ keineswegs die einzig mögliche Behandlung des Modells darstellt. Da der Ordnungsparameter m mit den anderen Parametern n_σ und p_σ über

$$n_\sigma = \frac{1 + (q-1)m}{q}$$

und Gleichung (4.6) zusammenhängt, hätte man auch diese Ausdrücke direkt in Gleichung (4.7) einsetzen können. Allerdings führt diese Beschreibung, wie in Kapitel 6 und insbesondere Abschnitt 6.2.3 diskutiert wird, zu anderen Ergebnissen.

4.1.2 $3S_3W$ -Modell

Das $3S_3W$ -Modell ist ein zweidimensionales Modell, bei dem nur drei diskrete Zustände erlaubt sind. $3S_3W$ steht für „3 States 3 Water“, also

⁵⁸ Diese Einschränkung soll modellieren, dass die Ausrichtung der Spins zwischen kompletter Gleichausrichtung und völliger Zufälligkeit variieren kann, aber keine bevorzugt entgegengesetzte Ausrichtung (vergleichbar einem Antiferromagneten) auftreten kann. Diese Forderung ist nicht unbedingt notwendig, ist jedoch konsistent mit $m \in [0, 1]$ und wird übernommen um nahe am Originalmodell zu bleiben.

⁵⁹ Genauere Informationen zur Auswertung des Modells finden sich in Appendix B.

wörtlich übersetzt „3 Zustände 3 Wasser“. Wie zuvor wird zunächst der Hintergrund des Modells erläutert, bevor auf die mathematische Formulierung eingegangen wird.

4.1.2.1 *Hintergrund*

Das ursprüngliche, zweidimensionale Mercedes-Benz-Modell wurde 1971 von Ben-Naim [72] vorgeschlagen. Der Name Mercedes-Benz-Modell leitet sich aus der zweidimensionalen Darstellung des Modells ab, in der die Moleküle dem Mercedes-Benz-Logo ähneln (vgl. Abbildung 4.2). Dieses Modell wurde sehr oft mit Simulationen und verschiedenen Theorien untersucht, da es trotz seiner Einfachheit viele wasserspezifische Eigenschaften (z. B. mehrere Anomalien) aufweist. Für einen ausführlichen Literaturüberblick sei hier auf den Review von Dill et al. [73] und die enthaltenen Zitate verwiesen. Auch eine dreidimensionale Variante des Modells wurde vorgeschlagen und in Simulationen untersucht [103, 104].

Das $3S_3W$ -Modell wurde 2002 von Truskett und Dill eingeführt [74, 75, 76] und stellt eine Mean-Field-Variante des zweidimensionalen Mercedes-Benz-Modells dar. Die Autoren konnten zeigen, dass auch mit dieser vereinfachten Behandlung viele Eigenschaften von Wasser reproduziert werden können, wie verschiedene Anomalien und das Phasenverhalten. 2010 wurde noch eine andere Abwandlung dieses Modells von Urbic und Dill untersucht, bei der nur Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen betrachtet wurden [105]. Im Folgenden wird die Mean-Field-Theorie von Truskett und Dill dargelegt, die auch als Vergleichspunkt in dieser Arbeit verwendet wird.

4.1.2.2 *Mathematische Formulierung*

Das $3S_3W$ -Modell beschreibt zweidimensionale Teilchen, die als Scheiben mit drei Armen modelliert werden und über zwei verschiedene Wechselwirkungen miteinander interagieren. Einerseits liegt eine ungerichtete Wechselwirkung vor, die einer Van-der-Waals-Anziehung entspricht. Andererseits können zwei benachbarte Teilchen über zueinander ausgerichtete Arme eine Bindung eingehen. Während im ursprünglichen Mercedes-Benz-Modell die Teilchen kontinuierlich ihre Konfiguration ändern können, gibt es in der Mean-Field-Version nur drei mögliche Anordnungen, die von Gruppen von drei Teilchen eingenommen werden können. Hierbei werden Korrelationen zwischen verschiedenen Gruppen vernachlässigt.

Die drei möglichen Konfigurationen (oder Zustände) sind in Abbildung 4.2 gezeigt. Es gibt einen energetisch günstigen Zustand, der eine durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Anordnung modelliert (Wasserstoffbrückenbindungszustand, kurz HB für Hydrogenbonded). In diesem Zustand ist die Energie $-\epsilon_{HB}$, jedoch können leichte Abweichungen von der perfekten Konfiguration auftreten, so

dass die Arme nicht genau zueinanderweisen, sondern um einen Winkel θ verdreht sind. In dem Fall wird die Abweichung energetisch bestraft mit einem Beitrag proportional zu $k_s \theta^2$, sodass der Parameter k_s die Rolle einer Federkonstanten einnimmt. Weiterhin gibt es einen zweiten Zustand (dense bzw. dichter Zustand, kurz D), der mit der Energie $-\epsilon_d > -\epsilon_{HB}$ energetisch etwas ungünstiger ist und ein kleineres Volumen aufweist als HB. Schließlich kann ein dritter Zustand angenommen werden, der durch ein großes Volumen und eine hohe Energie ausgezeichnet ist (gas-like bzw. Gaszustand, kurz G).

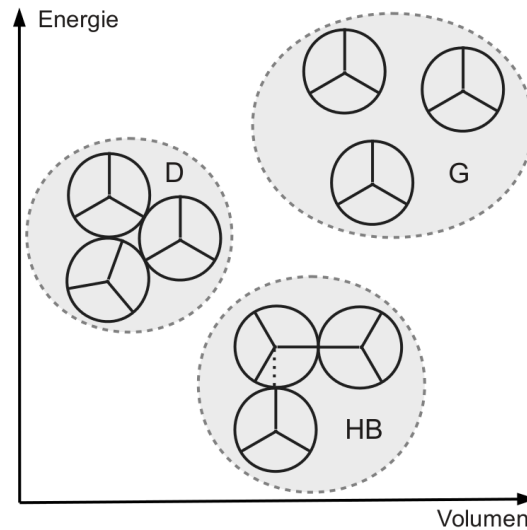


Abbildung 4.2: Die drei mikroskopischen Zustände im $3S_3W$ -Modell sind jeweils für drei Teilchen definiert und mit einer bestimmten Energie und einem bestimmten Volumen verknüpft.

Jeder dieser Zustände wird somit durch eine gewisse Energie und ein Volumen beschrieben, sowie durch ein Gewicht in der Zustandssumme, das als Entropie verstanden werden kann (vgl. Abschnitt 2.3.1). Die Herleitung der Ausdrücke in der Mean-Field-Näherung, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist in Teil II C des Artikels von Truskett und Dill [74] ausführlich beschrieben, weshalb hier direkt auf die Ergebnisse eingegangen wird.

Die Energie wird im Folgenden in Einheiten von ϵ_{HB} gemessen, während das Volumen in Einheiten des Quadrates des Scheibendurchmessers gemessen wird. Die Zustandssumme für drei benachbarte Teilchen setzt sich aus drei Summanden Δ_j (mit $j \in \{D, HB, G\}$ für die drei möglichen Zustände) zusammen, die durch

$$\Delta_j = \gamma_j e^{-\beta(u_j + p v_j)} \quad (4.10)$$

gegeben sind. Dabei haben die potentiellen Energien u_j und die Volumina v_j die Form

$$u_D = -\epsilon_d \quad (4.11)$$

$$u_{HB}(\beta) = -1 + \frac{1}{2\beta} - \frac{\sqrt{\frac{k_s\pi}{\beta}} \exp(-\frac{\beta k_s\pi^2}{9})}{3\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\beta k_s\pi^2}{9}}\right)} \quad (4.12)$$

$$u_G = 0 \quad (4.13)$$

$$v_D = \frac{2 + \sqrt{3}}{4} \quad (4.14)$$

$$v_{HB} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \quad (4.15)$$

$$v_G(\beta, p) = \frac{1}{\beta p} + \frac{2 + \sqrt{3}}{4}. \quad (4.16)$$

Die Faktoren γ_j entstehen aus der Integration über die Impulse und (für den HB-Zustand) über die Winkel

$$\gamma_D(\beta) = c(\beta) \quad (4.17)$$

$$\gamma_{HB}(\beta) = c(\beta) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta k_s\pi^2}{9}\right)}{\sqrt{e\beta k_s\pi}} \exp\left(-\frac{\sqrt{\beta k_s\pi} e^{-\frac{\beta k_s\pi^2}{9}}}{3\operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{\beta k_s\pi^2}{9}}\right)}\right) \quad (4.18)$$

$$\gamma_G(\beta, p) = \frac{1}{\beta p} c(\beta). \quad (4.19)$$

Hier ist $c(\beta)$ der zweidimensionale Impulsbeitrag zur Zustandssumme⁶⁰ $c(\beta) = \alpha/\beta$. Daraus ergibt sich die Zustandssumme und die Gibbs-Energie pro Teilchen

$$\Delta = \left(\sum_{j \in \{D, HB, G\}} \Delta_j \right)^N \quad (4.20)$$

$$g(\beta, p) = -\frac{1}{\beta N} \log \Delta. \quad (4.21)$$

In diesem Modell, wie es bisher beschrieben wurde, treten noch keine Phasenübergänge auf. Wie beim eindimensionalen Modell aus Kapitel 3 muss eine globale Anziehung hinzugefügt werden, die (wie dort) analog zur Van-der-Waals-Theorie gewählt wird (vgl. Abschnitte 3.1.2 und 3.1.3). Die Einbindung dieser Anziehung wird dadurch realisiert, dass zunächst $v(\beta, p) = \partial g / \partial p|_\beta$ im Formalismus ohne Anziehung

⁶⁰ Dabei handelt es sich um den Translationsanteil der Zustandssumme. Da der Faktor in allen drei Beiträgen zu Zustandssumme auftaucht, ist er zwar für die Absolutwerte von g und anderen Größen relevant, nicht aber für das qualitative Verhalten des Modells.

berechnet wird und dann auf der rechten Seite der Gleichung die Ersetzung $p \rightarrow p + a/v^2$ gemacht wird⁶¹. Dies ergibt eine implizite Gleichung für das spezifische Volumen v , die numerisch gelöst werden kann und auf eine bis drei Lösungen für v führt. Diese müssen dann in eine modifizierte spezifische Gibbs-Energie $g(\beta, p + a/v^2) - 2a/v$ eingesetzt werden. Das spezifische Volumen v , das g minimiert, stellt den Gleichgewichtswert dar⁶².

Das Modell hat in reduzierten Einheiten (die hier direkt verwendet wurden) drei freie Parameter, die in der Originalarbeit zu $k_s = 10^5$, $\epsilon_a = 0.15$ und $a = 0.295$ gewählt wurden. Truskett und Dill führten in ihrer Arbeit [74] zudem zwei kristalline Phasen ein, die jeweils durch einen separaten Ansatz für die Gibbs-Energie beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings nur die flüssige Phase untersucht.

4.1.3 BNJ-Modell

Da das eindimensionale BNJ-Modell bereits in Kapitel 3 ausführlich vorgestellt wurde, sollen hier lediglich die Unterschiede dargestellt werden. Das BNJ-Modell weist mit den Standardparametern des Artikels von Ben-Naim [18] einen HDL-LDL-Übergang mit positiver Steigung auf. Da die anderen beiden Modelle einen Übergang mit negativer Steigung zeigen, wird in diesem Kapitel der Abstand, die Breite und die Tiefe des Potentialtopfs angepasst, um eine bessere Vergleichbarkeit zu schaffen. Dafür werden in diesem Kapitel die Parameter $\sigma_2 = 5/9$, $\delta = 0.005$ und $\epsilon = -2.5$ gewählt.

4.2 ERGEBNISSE

Im Folgenden sollen die Gemeinsamkeiten der drei Modelle diskutiert werden. Dabei ist zur Auswertung zu bemerken, dass (wie im vorherigen Kapitel) der Zustandsraum nur auf einem Gitter in der p - T -Ebene ausgewertet wurde (vgl. Appendix B). Insofern können die Werte für den kritischen Endpunkt nur als Näherung verstanden werden. Für die qualitativen Ergebnisse spielt diese Diskretisierung keine Rolle.

4.2.1 Phasendiagramm

In Abbildung 4.3 sind die Phasendiagramme und, in Graustufen codiert, das spezifische Volumen für alle drei Modelle dargestellt. Hierbei wurden Temperatur und Druck jeweils so skaliert, dass der kriti-

⁶¹ Wie auch schon in Kapitel 3 sei an dieser Stelle auf Appendix A in dieser Arbeit verwiesen.

⁶² Nähere Informationen zur numerischen Auswertung werden in Appendix B gegeben.

sche Punkt des Flüssig-Gas-Übergangs bei $T_c^{LG} = p_c^{LG} = 1$ liegt (siehe auch Appendix B). Es ist erkennbar, dass alle drei Modelle ein sehr

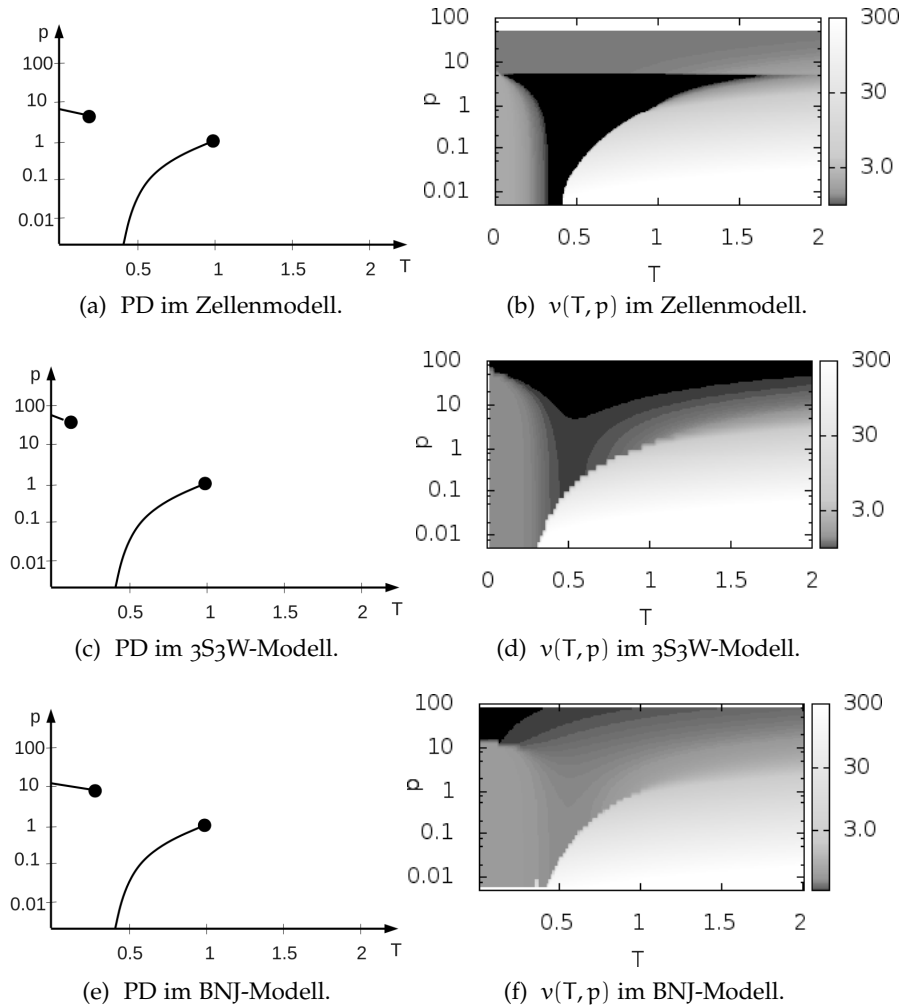


Abbildung 4.3: Phasendiagramm (PD) und Volumenprofil (spezifisches Volumen $v(T,p)$) in den drei verschiedenen Modellen: Zellenmodell (oben), $3S_3W$ -Modell (Mitte) und BNJ-Modell (unten). In allen drei Modellen wurden Temperatur und Druck so skaliert, dass der kritische Punkt des Flüssig-Gas-Übergangs bei $T_c^{LG} = 1 = p_c^{LG}$ vorliegt. Mit diesen Einheiten liegt der kritische Punkt des Flüssig-Flüssig-Übergangs dann bei $T_c^{LL} = 0.061$ und $p_c^{LL} = 4.22$ im Zellenmodell, bei $T_c^{LL} = 0.048$ und $p_c^{LL} = 55.34$ im $3S_3W$ -Modell und bei $T_c^{LL} = 0.248$ und $p_c^{LL} = 10.12$ im BNJ-Modell. Das Zellenmodell zeigt bei hohen Drücken ein abweichendes Verhalten dadurch, dass $p_\sigma \geq 1/q$ gefordert wird.

ähnliches Phasenverhalten zeigen. Es treten stets zwei Phasenübergänge erster Ordnung auf, die als Flüssig-Gas- und Flüssig-Flüssig-Übergang interpretiert werden können. Beide Phasenübergänge enden in einem kritischen Punkt.

Während die Koexistenzlinie des Flüssig-Gas-Übergangs eine positive Steigung im p-T-Diagramm aufweist, zeigt die Phasengrenzlinie des Flüssig-Flüssig-Übergangs in allen drei Modellen eine negative Steigung. Diese beträgt im Zellenmodell ungefähr⁶³ -40 , im $3S_3W$ -Modell -181 und im BNJ-Modell -16 . Die Steigung der HDL-LDL-Linie kann jedoch ebenso wie die Lage der Linie in den drei Modellen durch verschiedene Parameter verändert werden, wie im Folgenden diskutiert wird.

4.2.1.1 Steigung der HDL-LDL-Linie

Die Steigung der Phasengrenzlinie hängt über die Clausius-Clapeyron-Gleichung mit der Differenz in Entropie und Volumen der beiden benachbarten Phasen über den Ausdruck

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (4.22)$$

zusammen. Die Steigung der HDL-LDL-Grenzlinie kann somit geändert werden, indem die relativen Werte von Entropie und Volumen in den beiden angrenzenden Phasen angepasst werden.

Im Zellenmodell kann die Steigung durch den Wert von q (die Anzahl mikroskopischer Zustände der Potts-Variablen σ_{ij}) verändert werden. Wenn beispielsweise $q = 4$ und $q = 12$ verglichen werden (gezeigt in Form von entsprechenden Volumenprofilen in den Abbildungen 4.4a und 4.4b), wird der Verlauf der Grenzlinie für den größeren Wert steiler, da hier der Übergang von der LDL-Phase (alle σ_{ij} nehmen den gleichen Wert an) zur HDL-Phase (ungeordnet) mit einer größeren Entropiedifferenz verknüpft ist.

Im $3S_3W$ -Modell beeinflusst der Parameter k_s , der die Rückstellkraft bei nicht perfekter Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindungen angibt, die Steigung der HDL-LDL-Linie. Ein größerer Wert der Federkonstanten lässt weniger Spielraum in der über Wasserstoffbrückenbindungen zusammenhängenden Konfiguration zu. Dies verursacht somit eine kleinere Entropie der LDL-Phase und eine negativere (steilere) Steigung. Der Einfluss von k_s ist in den Abbildungen 4.4c und 4.4d anhand von Volumenprofilen exemplarisch für zwei verschiedene Werte von k_s veranschaulicht.

Im eindimensionalen BNJ-Modell kann die Breite des Potentialtopfs variiert werden, um die Steigung zu verändern. Dies wurde bereits in Abschnitt 3.2.1.3 diskutiert. Ein sehr schmaler Topf sorgt für eine kleine Entropie des LDL-Zustands und somit für eine steilere abfallende Kurve, während ein breiter Topf auch zu einer positiven Steigung führen kann, wie sie in Kapitel 3 mit den Originalwerten

⁶³ Diese Zahlen wurden durch einen linearen Fit an die gesamte Phasengrenzlinie in der p-T-Ebene erhalten, wobei jeweils die Einheiten für p und T gewählt wurden, die mit $T_c^{LG} = p_c^{LG} = 1$ kompatibel sind.

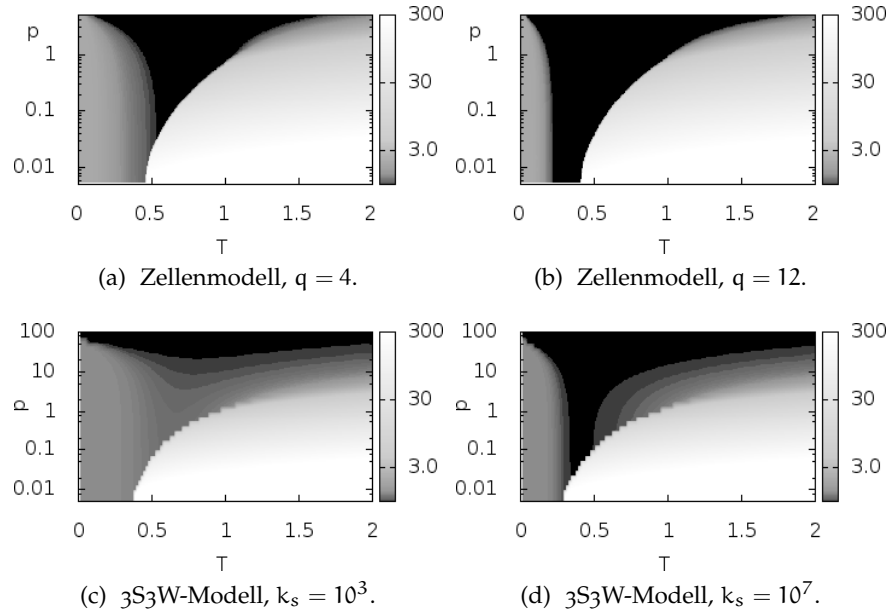


Abbildung 4.4: Oben: Dichteprofile ($v(T,p)$) im Zellenmodell für verschiedene Werte des Parameters q , der die Anzahl mikroskopischer Zustände der Variablen σ_{ij} angibt (kleiner Wert in (a), großer Wert in (b)). Unten: Dichteprofile ($v(T,p)$) im $3S3W$ -Modell für verschiedene Werte des Parameters k_s , der eine Federkonstante für den durch Wasserstoffbrücken gebundenen Zustand angibt (kleiner Wert in (c), großer Wert in (d)).

des Ben-Naim-Artikels erhalten wurde. Ein Beispiel für verschiedene Steigungen der HDL-LDL-Linie in diesem Modell findet sich in Abbildung 3.6.

4.2.1.2 Lage der HDL-LDL-Linie

Die drei Modelle weisen außerdem den Übergang an verschiedenen Stellen im p - T -Diagramm auf, was durch die Parameter in den Modellen festgelegt wird. Mit Lage ist hier der Achsenabschnitt auf der p -Achse (bei $T = 0$) und die Länge der Phasengrenzlinie gemeint. Die Lage des Übergangs bei $T = 0$ kann durch die relativen Werte von potentieller Energie u und spezifischem Volumen v der LDL-Phase festgelegt werden, da für $T = 0$ die Gibbs-Energie $g = u + pv - Ts \approx u + pv$ durch eine Konkurrenz dieser Werte festgelegt ist. Der Phasenübergang tritt somit bei $p = (u_{\text{HDL}} - u_{\text{LDL}})/(v_{\text{LDL}} - v_{\text{HDL}})$ auf. Im Zellenmodell entspricht diese Freiheit den Größen J und v_{HB} , im $3S3W$ -Modell den Größen u_{HB} und v_{HB} und im BNJ-Modell den Werten von ϵ und σ_2 . Eine stärkere Bindung im Wasserstoffbrückenzustand oder ein kleineres Volumen dieses Zustands verschieben den Übergang zu höheren Drücken p . Diese Variationsmöglichkeiten werden in Kapitel 5 (insbesondere Abschnitt 5.2.1) ausführlicher disku-

tiert.

In Bezug auf echtes Wasser bleibt zu bemerken, dass die genaue Lage und die Steigung der Linie nicht bekannt sind und noch rege diskutiert werden (vgl. Abschnitt 2.1.2), sodass hier keine „Übereinstimmung“ mit experimentellen Daten erreicht werden kann. Allerdings ist erkennbar, dass die Phasengrenzlinie in allen drei Modellen durch Variation bestimmter Parameter an eventuelle experimentelle Befunde angepasst werden kann.

4.2.2 Anomalien

Als prominenteste Anomalie von Wasser wird in diesem Abschnitt zunächst die Dichteanomalie analysiert, bevor danach auf die Anomalien der isothermen Kompressibilität und der spezifischen Wärmekapazität eingegangen wird.

4.2.2.1 Dichteanomalie

Die Dichteanomalie tritt in allen drei Modellen bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur auf. In Abbildung 4.5 sind in der linken Spalte die Regionen in der p - T -Ebene dargestellt, für die der thermische Ausdehnungskoeffizient α_p negativ ist, was einem anomalen Verhalten entspricht (vgl. Abschnitt 2.3.2). Außerdem sind Beispiele für den Verlauf von $v(T)$ bei drei verschiedenen Drücken dargestellt. Für die beiden niedrigeren Drücke sieht man einen deutlichen Sprung, der dem unstetigen Verlauf des Volumens am Flüssig-Gas-Übergang entspricht. Der höchste Druck liegt noch knapp unterhalb des kritischen Punkts, bei dem der Übergang kontinuierlich wird. In allen Fällen hat die Kurve $v(T)$ einen Abschnitt mit negativer Steigung, der der Dichteanomalie entspricht. Die Anomalie verschwindet bei hohen Drücken, wie man an den Anomalieregionen links in Abbildung 4.5 erkennt.

Alle drei Modelle enthalten somit Bestandteile, die zu einer Dichteanomalie bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur führen. Hierfür ist es notwendig, dass die Konfiguration mit niedrigster potentieller Energie einem spezifischen Volumen entspricht, das größer ist als das minimal mögliche, wie im Folgenden erklärt wird.

Bei tiefen Werten von T und p dominiert dieser niederenergetische Zustand, da die Gibbs-Energie $g = u + pv - Ts \approx u$ durch den Zustand niedrigster potentieller Energie minimiert wird. Im Zellenmodell entspricht dieser Zustand $n = 1$ und $m = 1$, im $3S_3W$ -Modell

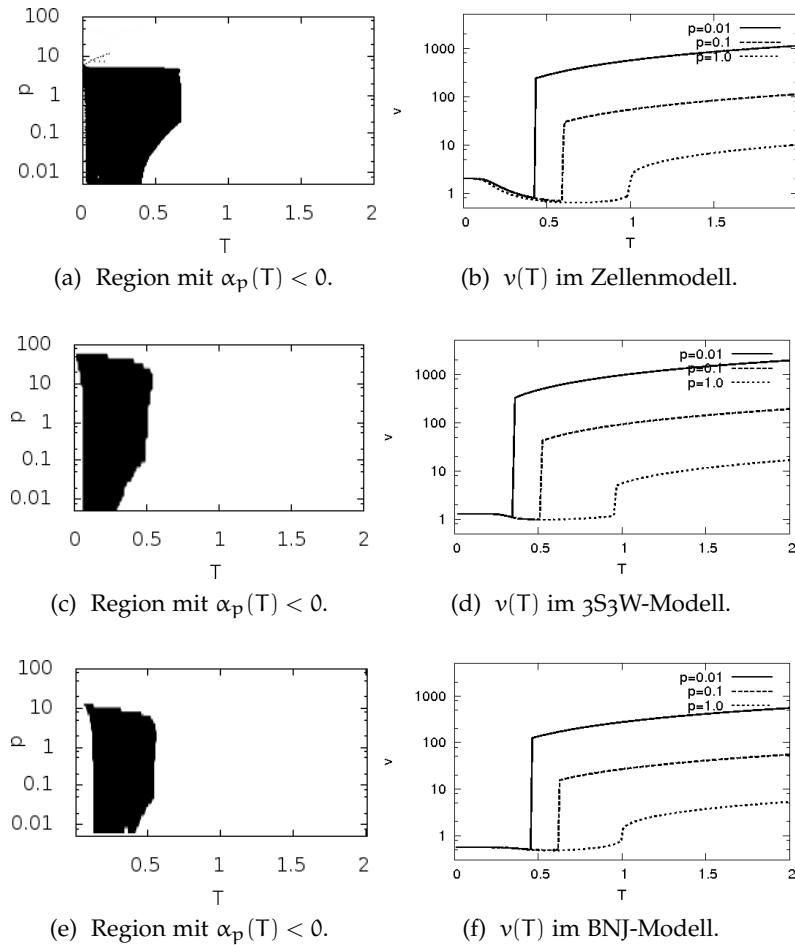


Abbildung 4.5: Regionen der p - T -Ebene, in denen der thermische Ausdehnungskoeffizient α_p negativ ist (links) und Beispiele für den Verlauf von Kurven $v(T)$ für drei verschiedene Drücke (rechts) im Zellenmodell (oben), im $3S_3W$ -Modell (Mitte) und im BNJ-Modell (unten). Bei den drei Werten des Drucks in den rechten Abbildungen wurde der größte Wert so gewählt, dass er knapp unterhalb des kritischen Punktes des Flüssig-Gas-Übergangs liegt, also $p \lesssim 1.0$.

dem Zustand niedrigster Energie (vgl. Abbildung 4.2) und im eindimensionalen BNJ-Modell der Konfiguration im Potentialtopf⁶⁴.

Wird nun die Temperatur bei konstantem Druck erhöht, so ist eine höhere Entropie günstig und es sind andere Konfigurationen möglich. Wenn unter den zugänglichen Konfigurationen eine Anordnung mit niedrigerem Volumen ist, kann diese nun durch Erhöhen der Temperatur vermehrt angenommen werden, was das Gesamtvolumen des Systems erniedrigt. Tatsächlich ist in allen drei Modellen eine derar-

⁶⁴ Auf die hier und im Folgenden beschriebenen Zustände wird in Abschnitt 4.2.3 nochmals eingegangen. Dort wird auch eine Veranschaulichung der Zustände für das Zellenmodell und das BNJ-Modell gegeben.

tige Konfiguration mit kleinerem Volumen vorhanden: Im Zellenmodell wird dies durch $n = 1$ und $m < 1$ realisiert, im $3S_3W$ -Modell durch den dichten Zustand (mit Index D) und im BNJ-Modell durch den Bereich $r \in [\sigma_1, \sigma_2]$ in Abbildung 3.1.

In jedem Fall wird es aber bei sehr hohen Temperaturen günstiger, das Volumen zu erhöhen und hierdurch die Entropie zu vergrößern, weshalb der Bereich, in dem der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_p < 0$ ist, nicht über ein endliches T hinausgeht. Auch bei sehr hohem Druck tritt die Dichteanomalie nicht mehr auf. Dies lässt sich wie folgt erklären: Bei $T \approx 0$ wird ab einem bestimmten Druck p die Gibbs-Energie $g = u - Ts + pv \approx u + pv$ nicht mehr durch die Konfiguration mit der kleinsten potentiellen Energie u , sondern durch das kleinstmögliche spezifische Volumen v minimiert. Somit nimmt das System bei $T = 0$ bereits das kleinstmögliche Volumen an, das durch Erhöhen der Temperatur nicht weiter verkleinert werden kann (vgl. auch Abschnitt 3.2.2.1).

4.2.2.2 Anomalien der Kompressibilität und der Wärmekapazität

Im Zellenmodell und im $3S_3W$ -Modell können wie auch im BNJ-Modell die Anomalien der isothermen Kompressibilität κ_T und der isobaren Wärmekapazität c_p (vgl. Abschnitt 2.1.1) beobachtet werden. In Abbildung 4.6 sind Beispiele für den Verlauf von $\kappa_T(T)$ und $c_p(T)$ im Zellenmodell und im $3S_3W$ -Modell gezeigt. Die hohen Peaks entsprechen dem Auschlagen der Antwortfunktionen am Flüssig-Gas-Übergang, der mit höheren Drücken bei immer höheren Temperaturen gekreuzt wird. Es ist zudem erkennbar, dass die Kurven $\kappa_T(T)$ und $c_p(T)$ jeweils in beiden Modellen ein Minimum aufweisen, das im flüssigen Bereich, also unterhalb des Flüssig-Gas-Übergangs, liegt. Das gleiche Verhalten wurde bereits für das BNJ-Modell beobachtet, wie in Abbildung 3.8 gezeigt ist⁶⁵. Somit stimmen die beiden Modelle auch hier qualitativ miteinander und mit dem BNJ-Modell überein.

Mikroskopisch ist für eine abnehmende Kompressibilität $\kappa_T(T)$ mit wachsender Temperatur eine dichtere Struktur notwendig, die eine Kompression erschwert und die relative Änderung des Volumens unter Druck verkleinert. Dies kann in den drei hier beschriebenen Modellen durch den gleichen Mechanismus wie die Dichteanomalie erklärt werden. Für eine kleiner werdende Wärmekapazität ist wegen $c_p = T\partial S/\partial T$ eine kleinere Änderung der Entropie mit wachsender Temperatur notwendig⁶⁶. Dies wird durch den HDL-LDL-Phasenübergang (bzw. die zugehörige Widom-Line) implementiert. Dort ist die Besetzung der beiden möglichen Zustände (HDL und LDL) gleich groß, während für höhere Temperaturen bevorzugt die HDL-Konfigu-

65 Die Bilder in Abbildung 3.8 wurden zwar mit leicht anderen Parametern für das BNJ-Modell erzeugt, sind aber qualitativ identisch.

66 Wenn $S(T) \propto \log T$ ist, entspricht dies gerade $c_p = \text{const.}$ Die Abhängigkeit $S(T)$ muss somit schwächer als logarithmisch sein.

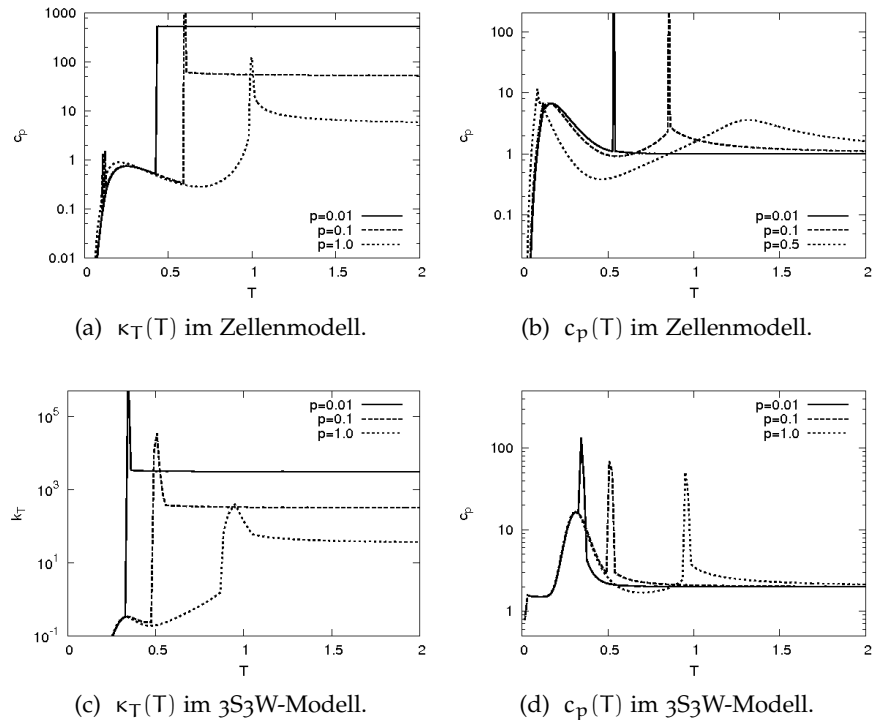


Abbildung 4.6: Die Anomalien der isothermen Kompressibilität (links) und der isobaren Wärmekapazität (rechts) im Zellenmodell (oben) und im 3S3W-Modell (unten). Gezeigt sind Beispiele für den Verlauf $\kappa_T(T)$ bzw. $c_p(T)$. Entsprechende Graphiken für das BNJ-Modell sind in Abbildung 3.8 gezeigt.

ration angenommen wird. Dies schränkt die Möglichkeiten ein und reduziert die Entropieänderung.

4.2.3 Definition und Besetzung dreier mikroskopischer Zustände

In diesem Abschnitt wird auf die mikroskopische Ursache der Gemeinsamkeiten der drei Modelle eingegangen. Dies wird zugleich die Überleitung zum nächsten Kapitel bilden. Das Phasendiagramm und die Anomalien konnten jeweils durch die mikroskopischen Bestandteile der Modelle erklärt werden. Die Basis bildete dabei die Erkenntnis, dass in jedem der drei Modelle drei mikroskopische Zustände existieren, die durch eine gewisse Anzahl benachbarter Teilchen besetzt werden können. Diese drei Zustände werden im Folgenden (wie im 3S3W-Modell) abgekürzt mit D (dense bzw. dicht), HB (Hydrogenbonded bzw. durch Wasserstoffbrückenbindung gebunden) und G (gas-like bzw. gasähnlich).

Es stellt sich die Frage, wie diese drei Zustände in den drei Modellen definiert sind. Am offensichtlichsten ist die Zuordnung im 3S3W-Modell. Hier sind die drei mikroskopischen Zustände gegeben durch die drei Zustände, wie sie in Abbildung 4.2 dargestellt sind. Im BNJ-

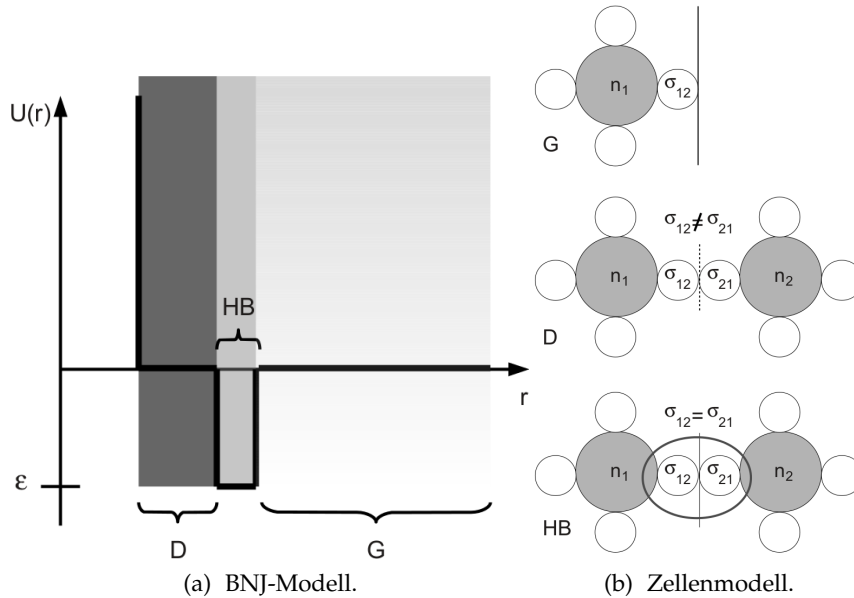


Abbildung 4.7: Visualisierung der drei Zustände D, HB und G im BNJ-Modell (a) und im Zellenmodell (b).

Modell können die drei Zustände durch die drei zugänglichen Bereiche des Wechselwirkungspotentials definiert werden: Es gibt demnach den Bereich nahe des ausgeschlossenen Volumens ($\simeq D$), den Potentialtopf ($\simeq HB$) und den äußeren Bereich ($\simeq G$) (vgl. Abbildung 4.7a). Im Zellenmodell können die drei Zustände durch die beiden Parameter p_σ und n ⁶⁷ definiert werden: Die Kombination $n = 1$ und $p_\sigma = 1/q$ entspricht einem ungeordneten, dichten Zustand (D). Hierbei sind benachbarte Zellen besetzt, aber die zugehörigen Spinvariablen sind im Allgemeinen nicht im gleichen Zustand, es gilt also $\sigma_{ij} \neq \sigma_{ji}$. Ein dichter, geordneter Zustand ($n = 1$ und $p_\sigma = 1$, $\simeq HB$) liegt vor, wenn benachbarte Zellen besetzt sind und $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ gilt. Der Gaszustand ist schließlich durch $n \approx 0$ und $p_\sigma = 1/q$ gegeben, hierbei sind benachbarte Zellen nicht beide besetzt. Die drei Zustände sind in Abbildung 4.7b zur Veranschaulichung graphisch dargestellt.

Dass diese Definition von „Zuständen“ tatsächlich wesentliche Eigenschaften der Modelle abbilden kann, wird in Abbildung 4.8 verdeutlicht. Hier ist die Besetzung der drei Zustände, wie sie oben definiert wurden, in der p - T -Ebene gezeigt. Offensichtlich ist die Verteilung der Nächste-Nachbar-Konfigurationen auf diese drei Zustände in allen drei Modellen sehr ähnlich und die verschiedenen Phasen (HDL, LDL und Gas) sind durch die Dominanz jeweils eines Zustands gekennzeichnet.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die drei Zustände in den Modellen jeweils mit einer bestimmten potentiellen Energie, spezifi-

⁶⁷ Alternativ ist auch die Parameterkombination aus m und n möglich.

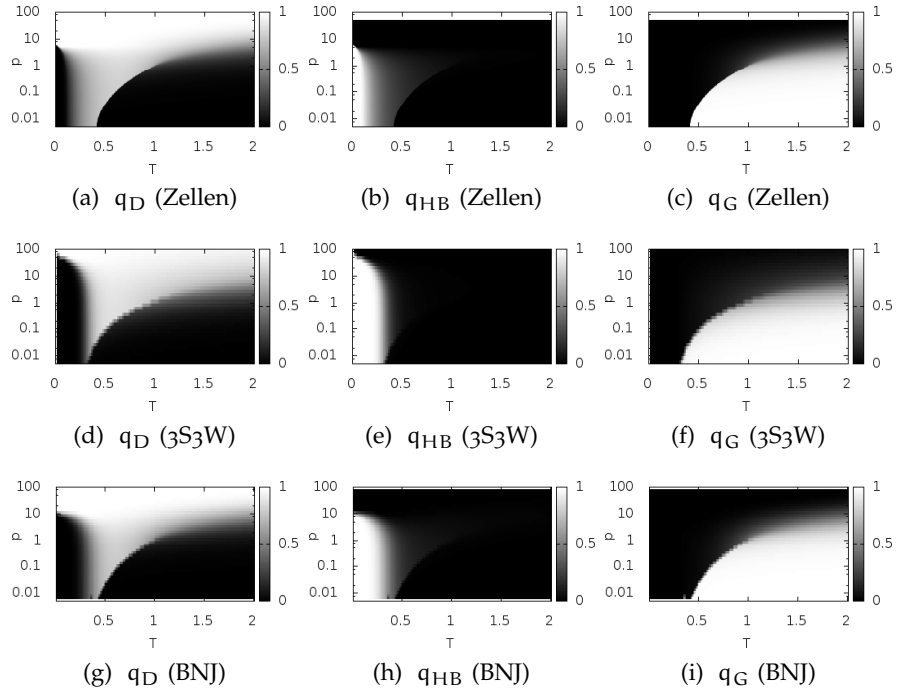


Abbildung 4.8: Besetzung der drei mikroskopischen Zustände D, HB und G (von links nach rechts, die Definition der Zustände ist im Text gegeben) im Zellenmodell (oben), im $3S3W$ -Modell (Mitte) und im BNJ-Modell (unten). Die Besetzung bestimmt sich im Zellenmodell durch $q_D = n(1 - \bar{p}_\sigma)$, $q_{HB} = n\bar{p}_\sigma$ und $q_G = (1 - n)$ mit $\bar{p}_\sigma = (qp_\sigma - 1)/(q - 1)$. Im $3S3W$ -Modell sind die drei Zustände durch die drei Konfigurationen in Abbildung 4.2 gegeben, die Besetzung bestimmt sich direkt aus der Zustandssumme. Im BNJ-Modell kann die Besetzung der drei Potentialregionen ebenfalls aus der Zustandssumme bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.2.1.2).

schen Entropie und einem bestimmten spezifischen Volumen assoziiert sind, die als Mittelwerte dieser Größen an einem bestimmten Punkt im Zustandsraum verstanden werden können (siehe auch Abschnitt 5.1.2). Selbstverständlich hängen diese Größen in den drei Modellen von Temperatur und Druck ab. Im folgenden Kapitel 5 wird der Frage nachgegangen, ob diese Abhängigkeit notwendig ist, um die speziellen Eigenschaften von Wasser zu modellieren.

4.3 DISKUSSION

Im Folgenden werden zunächst die Resultate dieses Kapitels zusammengefasst und diskutiert, bevor auf Limitationen der Untersuchungen eingegangen wird. Es werden zudem einige Anmerkungen in Bezug auf das Zellenmodell aufgeführt, die bereits auf die Untersuchungen in Kapitel 6 hinführen.

4.3.1 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden drei Modelle verglichen [71, 98, 74, 75, 18, 77], die alle mehrere charakteristische Eigenschaften von Wasser reproduzieren. Alle drei Modelle zeigen ein Phasendiagramm, das ähnlich zu dem von flüssigem Wasser im LLC-CP-Szenario ist. Es weist zwei Phasenübergänge auf, die mit einem Flüssig-Gas- und einem Flüssig-Flüssig-Übergang identifiziert werden können. Zudem treten in allen drei Modellen eine Dichteanomalie sowie die Anomalien der isothermen Kompressibilität und der isobaren Wärmekapazität auf. Die Fähigkeit dieser Modelle, die Eigenschaften von echtem Wasser zu reproduzieren, wurde verschiedentlich gewürdigt [98, 73, 77]. Allerdings wurde bisher nicht näher auf die Gemeinsamkeiten verschiedener Modellen eingegangen.

Die gezeigten Übereinstimmungen sind insofern überraschend, als dass die drei Modelle mikroskopisch sehr unterschiedlich motiviert sind. Während das Zellenmodell ein diskretes Gittermodell darstellt, handelt es sich beim $3S_3W$ -Modell um ein zweidimensionales Modell mit nur drei möglichen Zuständen für Dreiergruppen von nächsten Nachbarn. Das BNJ-Modell hingegen ist eindimensional und lässt kontinuierlich verschiedene Abstände zwischen benachbarten Teilchen zu.

Trotz dieser Unterschiede konnten in den drei Modellen korrespondierende Parameter identifiziert werden, die jeweils den gleichen Effekt verursachen. So gibt es in allen drei Modellen einen Parameter, der die Steigung der HDL-LDL-Linie festlegt. Dies ist jeweils der Parameter, der die Entropie der LDL-Phase (bzw. das Verhältnis dieser Entropie zur Entropie der HDL-Phase) definiert. Zudem gibt es in allen drei Modellen zwei charakteristische Abstände (bzw. mikroskopische Volumina), die einem dichten Zustand und einem etwas weniger dichten „Wasserstoffbrückenbindungszustand“ entsprechen. Die Notwendigkeit von zwei Längenskalen für die Existenz von Anomalien wurde bereits zuvor, beispielsweise von de Oliveira et al. [60], bei der Untersuchung verschiedener Wechselwirkungspotentiale herausgearbeitet. Dieser Bestandteil ist somit essentiell für wasserähnliches Verhalten.

Einen Hinweis auf den Ursprung der gemeinsamen Eigenschaften der drei Modelle liefert die Besetzung unterschiedlicher Zustände, die in Abschnitt 4.2.3 diskutiert wird. Hier ist erkennbar, dass in allen drei Modellen je drei Zustände definiert werden können, deren Besetzung mit den drei beobachteten Phasen gut übereinstimmt. Dieses Erkenntnis stellt die Motivation für das folgende Kapitel 5 dar.

Da die drei Modelle in ihrer hier untersuchten Form einen HDL-LDL-Übergang aufweisen, können sie auch in Hinblick auf andere Materialien mit diesem Übergang Anwendung finden, wie im vorher-

rigen Kapitel bereits andiskutiert wurde. Beispielsweise gibt es experimentelle [44] und simulationsbasierte [106, 107] Hinweise darauf, dass Silizium einen Flüssig-Flüssig-Übergang zeigt. Auch Phosphor gilt als Kandidat für einen Übergang zwischen zwei flüssigen Phasen [45]. Wenn für diese (oder andere) Substanzen der Verlauf der HDL-LDL-Linie bekannt ist, können die Modelle herangezogen werden, um Lage und Steigung der Phasengrenzlinie abzubilden. Die dafür nötigen Parameterwerte, die sich von Substanz zu Substanz unterscheiden werden, können dann Hinweise darauf liefern, welche effektiven mikroskopischen Unterschiede zwischen verschiedenen Materialien vorliegen.

4.3.2 *Limitationen*

Die vorgestellten einfachen Wassermodelle sind allesamt erfolgreich in der Reproduktion einiger charakteristischer Eigenschaften von Wasser. Selbstverständlich können die drei Modelle jedoch nicht alle Besonderheiten von Wasser erfassen und scheitern schon bei recht naheliegenden Eigenschaften, wie beispielsweise genaueren quantitativen Übereinstimmungen oder dem Mangel an festen Eisphasen. Hierfür sind komplexere Modelle notwendig, die mehr Details beinhalten und somit mehr Facetten der Substanz abdecken können. Jedoch ist es umgekehrt bemerkenswert, mit wie einfachen Mitteln charakteristische Eigenschaften von Wasser erhalten werden können. Obwohl die Behandlung aller drei Modelle in den hier beschriebenen Untersuchungen keine Simulationen erfordert, zeigen sie überraschend ähnliche Eigenschaften zu Wasser.

Zudem existieren zahlreiche weitere Modelle, die für Wasser vorgeschlagen wurden, auf die jedoch in diesem Kapitel nicht weiter eingegangen wurde. Allerdings wurde bei der Auswahl der Modelle eine Bandbreite von Modellen abgedeckt, die die Ergebnisse durchaus verallgemeinerbar macht. So beinhalten die drei Wassermodelle verschiedene Dimensionen, diskrete und kontinuierliche Konfigurationsänderungen sowie explizite und effektive Wechselwirkungen. Insofern sind die Ergebnisse dieses Kapitels durchaus relevant und diskussionsfähig für eine größere Klasse von Wassermodellen.

4.3.3 *Anmerkungen zum Zellenmodell*

Ein letzter Diskussionspunkt betrifft das Zellenmodell und soll die Untersuchungen in Kapitel 6 motivieren, in denen dieses Modell nochmals genauer untersucht wird. Wie oben beschrieben, wurde das Zellenmodell bereits mehrfach in Bezug auf Wasser untersucht und stellt somit auch in der Forschungsgemeinde ein Objekt von Interesse dar. Während der Untersuchung des Modells in dieser Arbeit fiel jedoch auf, dass es bisher nie in der ursprünglich formulierten

Form (nach Gleichungen (4.1) und (4.2)) untersucht wurde. Die Mean-Field-Theorie, die in Abschnitt 4.1.1.2 vorgestellt wird, weist neben der Mean-Field-Näherung an sich noch weitere Abweichungen auf. So werden die Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls über ein Feld dargestellt, während die Wechselwirkung zwischen den Armen zweier benachbarter Moleküle explizit behandelt wird (vgl. hierzu Abschnitt 6.2.3).

In verschiedenen Artikeln wurde das Modell auch mit Monte-Carlo-Methoden untersucht (z. B. [97, 98]). Jedoch wurde auch in diesem Fall ein abgewandeltes Modell implementiert, bei dem die allgemeine Van-der-Waals-Wechselwirkung durch ein Potential ersetzt wurde (vgl. auch Abschnitt 6.3). Diese Unklarheiten in Bezug auf ein so weit verbreitetes Modell haben die Untersuchungen in Kapitel 6 motiviert.

In diesem Kapitel wird ein weiteres, sehr einfaches Wassermodell vorgeschlagen und untersucht: ein Dreizustandsmodell für Wasser⁶⁸. Die Motivation für dieses Dreizustandsmodell hat sich aus dem Vergleich dreier Modelle in Kapitel 4 ergeben. In Abschnitt 4.2.3 wurde deutlich, dass das ähnliche Verhalten der drei Modelle aus einem gemeinsamen Bestandteil folgt, der in allen drei Modellen auf mehr oder weniger offensichtliche Art enthalten ist. Alle drei Modelle lassen für Nächste-Nachbar-Konfigurationen drei Zustände zu, die durch eine bestimmte potentielle Energie, eine Entropie und ein Volumen charakterisiert sind, wobei die Werte dieser drei Größen im Allgemeinen von Temperatur und Druck abhängen.

Eine weitere Gemeinsamkeit besteht darin, dass alle drei Modelle eine globale Anziehung beinhalten, die ein kleines Volumen bevorzugt. Dies ist im $3S_3W$ -Modell und im BNJ-Modell dadurch gegeben, dass die Ersetzungen

$$v(T, p) = v_{RM}(T, p + a/v^2) \quad (5.1)$$

$$g(T, p) = g_{RM}(T, p + a/v^2) - 2a/v \quad (5.2)$$

vorgenommen wurden, wobei der Index RM für „Reines Modell“ steht, also das Modell ohne langreichweitige Anziehung. Im Zellenmodell gibt es einerseits eine Anziehung zwischen nächsten Nachbarn, die über die Besetzungszahl n_i einen Flüssig-Gas-Übergang erzeugt. Andererseits führt der kooperative Term zu einem nichtlinearen Anwachsen der Bindungsenergie mit der Zahl gleich ausgerichteter Potts-Variablen, was zu einem HDL-LDL-Übergang führt. Die Entstehung des HDL-LDL-Übergangs im Zellenmodell und das Auftreten eines zweiten kritischen Punktes werden in Kapitel 6 ausführlich besprochen.

Nachdem alle drei in Kapitel 4 vorgestellten Modelle drei Zustände und eine globale Anziehung aufweisen, stellt sich die Frage, ob diese Bestandteile bereits ausreichen, um das wasserähnliche Verhalten zu erzeugen.

5.1 MODELL

In diesem Abschnitt wird ein Dreizustandsmodell für Wasser eingeführt, das nur zwei Bestandteile aufweist: Es enthält drei mikroskopische Zustände, die temperatur- und druckunabhängig sind, und zu-

⁶⁸ Wie bereits in Kapitel 4 angemerkt, sind einige Ergebnisse dieses und des vorherigen Kapitels in [95] veröffentlicht.

sätzlich existiert eine globale Anziehung. Im Folgenden wird die mathematische Beschreibung des Modells erläutert, bevor beispielhaft auf den Zusammenhang mit einem der drei Modelle aus Kapitel 4 eingegangen wird.

5.1.1 Modellbeschreibung

Im Dreizustandsmodell werden drei Zustände vorgegeben, die jeweils durch eine bestimmte spezifische potentielle Energie u_i , spezifische Entropie s_i und ein spezifisches Volumen v_i charakterisiert sind, wie in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Diese Zustände können jeweils von einer kleinen Anzahl benachbarter Teilchen besetzt werden. Dabei wird angenommen, dass jede Teilchengruppe ihren Zustand unabhängig vom Zustand der benachbarten Gruppen annimmt. Die unabhängigen Mengen von Teilchen, die die drei Zustände annehmen, werden im Folgenden auch „Teilchensets“ genannt. Beispielsweise kann das Modell eindimensional sein, in diesem Fall entsprechen Paare von Teilchen diesen unabhängigen Mengen. Die Dimension des Systems und die genaue Anzahl von Teilchen ist allerdings nicht entscheidend. Es kann zum Beispiel auch ein zweidimensionales Modell betrachtet werden, analog zum 3S3W-Modell, in dem die Dimension zwei und die Anzahl von Teilchen in einem Set drei ist⁶⁹. Nun soll angenommen werden, dass die Teilchensets die drei Zustände (u_j, s_j, v_j) mit $j \in \{D, HB, G\}$ unabhängig voneinander annehmen. Für jede unabhängige Teilchenmenge gibt es also drei verschiedene Möglichkeiten und hierfür je einen Beitrag zur Zustandssumme Δ_1 (für ein Set) mit

$$\Delta_1 = \sum_{j \in \{D, HB, G\}} e^{-\beta(u_j - Ts_j + pv_j)} = \sum_j e^{-\beta g_j}. \quad (5.3)$$

Für N unabhängige Teilchenmengen wird diese Zustandssumme aufgrund der Unabhängigkeit zur N -ten Potenz genommen⁷⁰.

Die spezifische Gibbs-Energie $g = G/N$ kann dann über die gesamte Zustandssumme $\Delta = \Delta_1^N$ berechnet werden, wobei sie einem ex-

⁶⁹ Hier ist zu bemerken, dass die Größen u_i , s_i und v_i je nach Dimension und Teilchenzahl in einem Set eventuell verschieden interpretiert werden müssen. Im Fall einer Dimension und unabhängiger Paare ist das Volumen v_i der mittlere Abstand zweier Teilchen und die Größen u_i und s_i sind pro Teilchen zu verstehen. Im zweidimensionalen Fall und Dreiersets (wie im 3S3W-Modell) entspricht das Volumen der durchschnittlichen Fläche pro Teilchen im Set und auch hier sind u_i und s_i Größen pro Teilchen. Es sind jedoch auch Fälle denkbar, in denen u_i , s_i und v_i sich auf größere Teilchenmengen beziehen.

⁷⁰ Der Faktor $N!$ kann dadurch eliminiert werden, dass die Sets angeordnet werden (vgl. Abschnitt 3.1.1 oder auch Abschnitt II in [18]).

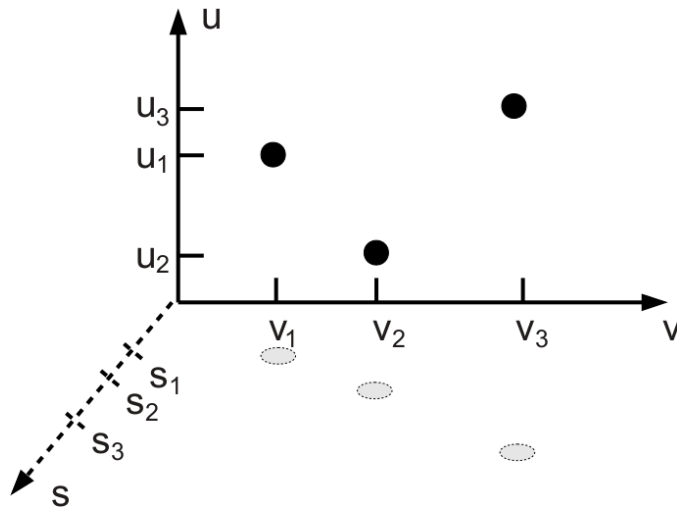


Abbildung 5.1: Veranschaulichung der drei Zustände im Dreizustandsmodell. Die drei Mikrozustände sind durch eine bestimmte spezifische potentielle Energie, eine spezifische Entropie und ein spezifisches Volumen charakterisiert. Die drei Zustände sind demzufolge Punkte im dreidimensionalen u - s - v -Raum.

ponentiellen Mittelwert der „mikroskopischen Gibbs-Energien“ entspricht (vgl. Abschnitt 2.3.1) mit

$$-\beta g(T, p) = \ln \Delta_1 = \ln \left(\sum_j e^{-\beta g_j} \right). \quad (5.4)$$

Hieraus können alle abgeleiteten Größen erhalten werden wie beispielsweise $v(T, p)$ (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Nun soll zusätzlich noch eine globale Anziehung berücksichtigt werden. Dies erfolgt analog zum BNJ-Modell und zum $3S_3W$ -Modell wieder durch eine Ersetzung

$$\begin{aligned} v(T, p) &\rightarrow v(T, p + \alpha/v^2) \\ g(T, p) &\rightarrow g(T, p + \alpha/v^2) - 2\alpha/v \end{aligned}$$

(vgl. Abschnitte 3.1.3 und 4.1.2). Damit kann die Gibbs-Energie für jeden Zustand (T, p) berechnet werden, womit das ganze thermodynamische Verhalten bekannt ist. Im nächsten Abschnitt wird kurz auf den Zusammenhang zwischen dem Dreizustandsmodell und den ursprünglichen Modellen eingegangen, bevor die Ergebnisse des Modells vorgestellt und diskutiert werden.

5.1.2 Beispiel: Das $3S_3W$ -Modell als Dreizustandsmodell

Da das $3S_3W$ -Modell dem Dreizustandsmodell in der Formulierung recht ähnlich ist, soll hier erläutert werden, wie eine Übertragung der Parameter des $3S_3W$ -Modells in das Dreizustandsmodell erfolgen könnte. Die erhaltenen Parameter haben jedoch im Allgemeinen

für jeden Zustand (T, p) einen anderen Wert, wie im Folgenden dargestellt wird.

Im 3S3W-Modell gibt es drei mögliche Konfigurationen, die von einem Teilchenset aus drei Teilchen angenommen werden können (vgl. Abbildung 4.2). Die drei Zustände sind durch eine bestimmte Energie, Entropie und ein Volumen charakterisiert (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die Werte dieser Größen sind durch die Ausdrücke (4.11) bis (4.19) gegeben⁷¹, die neben den drei Parametern k_s , ϵ_d und a (für die die Standardwerte aus Abschnitt 4.1.2.2 eingesetzt werden können) noch von T und p abhängen. Für eine bestimmte Kombination von T und p können somit die konkreten Werte dieser Parameter ausgerechnet werden. Beispielsweise ergeben sich für $T = 1 = p$ die Werte

$$\begin{array}{lll} u_D = -0.15 & s_D = 0 & v_D = 0.93 \\ u_{HB} = -0.5 & s_{HB} = -5.83 & v_{HB} = 1.30 \\ u_G = 0.0 & s_G = 0 & v_G = 1.93. \end{array}$$

Wird hingegen beispielsweise der Druck auf 0.1 verkleinert, so ändern sich die Werte $s_G = 2.30$ und $v_G = 10.93$, alle anderen Werte bleiben gleich⁷². Somit ist erkennbar, dass in diesem Modell eine Entsprechung zu den Größen im 3S3W-Modell gefunden werden kann, dass aber die genauen Werte der neun Parameter von Druck und Temperatur abhängen. Diese Abhängigkeit wird im Dreizustandsmodell nicht mehr zugelassen.

5.2 ERGEBNISSE

Das Dreizustandsmodell wird nun zunächst in Hinblick auf das Phasendiagramm und Volumenprofil untersucht, bevor auf die Anomalien und die vier Szenarien eingegangen wird, die für Wasser diskutiert werden.

5.2.1 Phasendiagramm

Um das Phasendiagramm des Modells zu analysieren, werden die 10 Parameter a , u_j , s_j und v_j variiert⁷³, wobei $j \in \{D, HB, G\}$. Ein Para-

⁷¹ Die Entropie ergibt sich aus $s_j = k_B \log \gamma_j$.

⁷² Mit Variation der Temperatur ergeben sich weitere Änderungen der Parameter, wobei in diesem Modell u_D , u_G , v_D und v_{HB} stets den gleichen Wert annehmen.

⁷³ Zur Anzahl der Parameter ist zu bemerken, dass nicht alle neun Parameter u_j , s_j und v_j unabhängig voneinander variiert werden müssen, um das volle Verhalten des Modells zu erhalten. Der Nullpunkt der Energie, des Volumens und der Entropie sind beliebig wählbar in dem Sinne, dass sie kein anderes Gewicht der drei Zustände untereinander erzeugen. Zudem kann die Wahl der Einheiten des Volumens oder der Entropie durch eine andere Wahl der Einheiten von Temperatur und Druck wieder ausgeglichen werden. Da aber die Angabe der neun Werte im dreidimensionalen u - s - v -Raum nicht kompliziert ist, werden hier stets diese Werte angegeben.

metersatz, mit dem ähnliche Ergebnisse wie in den drei Modellen aus Kapitel 4 erzielt werden können, besteht aus den Werten $a = 2$ und

$$\begin{array}{lll} u_D = 0 & s_D = 3 & v_D = 1 \\ u_{HB} = -2 & s_{HB} = 1 & v_{HB} = 1.5 \\ u_G = 0 & s_G = 5 & v_G = 5. \end{array}$$

Diese sind auch als „Standardwerte“ in Tabelle 5.1 aufgeführt. Das entsprechende Phasendiagramm und das Volumenprofil finden sich in Abbildung 5.2a und 5.2b. Der Vergleich mit Abbildung 4.3 zeigt,

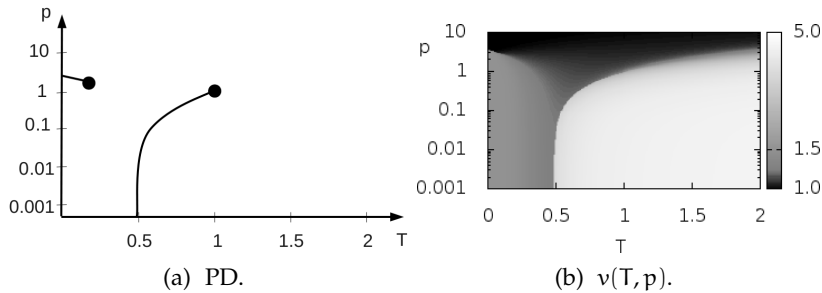


Abbildung 5.2: Das Phasendiagramm (a) und das Volumenprofil (spezifisches Volumen $v(T, p)$) (b) im Dreizustandsmodell. Der kritische Punkt des Flüssig-Flüssig-Übergangs mit den Standardwerten der Parameter liegt ungefähr bei $T_c = 0.12$ und $p_c = 2.23$.

dass die Ergebnisse für das Dreizustandsmodell sehr ähnlich zu den zuvor erhaltenen Resultaten für die drei Modelle sind. Es werden zwei Phasenübergänge beobachtet, die anhand des Volumenprofils als Flüssig-Gas- und HDL-LDL-Übergang verstanden werden können. Beide Phasenübergänge enden in einem kritischen Punkt. Der Flüssig-Gas-Übergang ist dabei ein Übergang von einem niederentropischen zu einem hochentropischen Zustand mit wachsender Temperatur. Er tritt in dieser Form nur auf, wenn der Zustand G eine hohe Entropie aufweist. Ist G hingegen mit einer ähnlich hohen Entropie wie die anderen beiden Zustände verbunden, so findet nur eine Verteilung auf alle drei Zustände mit hoher Temperatur statt⁷⁴.

Des Weiteren wird der Einfluss verschiedener Parameter auf das Phasendiagramm untersucht. Dabei zeigt sich, dass der HDL-LDL-Übergang nur auftritt, wenn u_{HB} ausreichend klein ist (bezogen auf den Wert von u_D), wie in Abbildung 5.3 beispielhaft gezeigt ist. In der linken Spalte sind Koexistenzbereiche zweier Phasen dargestellt, wobei von 5.3a nach 5.3m der Wert von u_{HB} von -3 auf -1 verändert wird. Die zugehörigen Volumenprofile sind in den Abbildungen 5.3b bis 5.3n (mittlere Spalte) gezeigt.

⁷⁴ Auf diesen Effekt wird in Abschnitt 5.2.4 nochmals eingegangen, da er bereits bei zwei Zuständen auftreten kann.

Ein größerer Wert von u_{HB} verschiebt die HDL-LDL-Linie zu tieferen Drücken (genau wie kleinere Werte von u_D). Der Koexistenzbereich des Flüssig-Gas-Übergangs wächst, seine Lage bleibt aber gleich. Bei sehr großen Werten gibt es (wie auch bei sehr kleinen Werten von u_D) einen Flüssig-Gas-Übergang zwischen $v_D = 1$ und $v_G = 5$, das mittlere Volumen v_{HB} dominiert in dem Fall in keinem Bereich der p - T -Ebene. Beim größten gezeigten Wert $u_{HB} = -1$ in Abbildung 5.3m ist der HDL-LDL-Übergang nicht mehr beobachtbar. Bei sehr tiefen Energien u_{HB} hingegen gibt es keinen Flüssig-Gas-Übergang mehr, sondern einen kontinuierlichen Übergang einer LDL-Flüssigkeit zu einem Gas.

Die verschiedenen Effekte auf das Phasendiagramm, die durch Variation der Parameter hervorgerufen werden, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Darin ist jeweils der Einfluss einer Erhöhung eines Wertes auf das Phasendiagramm angegeben, wobei davon ausgegangen wird, dass alle anderen Parameter ihren Standardwert behalten. Analysiert wird eine Variation der Steigung der Flüssig-Flüssig-Übergangslinie sowie eine Änderung von Temperatur und Druck des kritischen Punkts des Flüssig-Flüssig- (bzw. Flüssig-Gas-) Übergangs. Zudem wird die Größe der Koexistenzregion entlang des Flüssig-Flüssig- (bzw. Flüssig-Gas-) Übergangs in der p - T -Ebene gemessen, in der zwei Phasen koexistieren⁷⁵.

Die Erhöhung der Variablen u_D , s_D , v_D hat in Hinblick auf den Flüssig-Flüssig-Übergang stets den entgegengesetzten Effekt zur Erhöhung der Variablen u_{HB} , s_{HB} , v_{HB} . In Hinblick auf den Flüssig-Gas-Übergang wirken die Parameter des dritten Zustands zumeist entgegengesetzt zu denen der ersten beiden Zustände. Beide Effekte sind plausibel, da an der Phasengrenzlinie stets die Gibbs-Energien und somit die Parameter der angrenzenden Phasen konkurrieren.

Was die Lage und Form der HDL-LDL-Übergangslinie betrifft, so wird in Abbildung 5.4 der Einfluss verschiedener Parameter visualisiert. Die Steigung des Übergangs variiert mit der Differenz der Entropie der beiden dichteren Zustände (D und HB) und sie wird negativ, wenn $s_D > s_{HB}$ gilt⁷⁶. Die Lage der Linie in der p - T -Ebene kann durch die relativen Werte von u_D und u_{HB} oder die relativen Werte von v_D und v_{HB} gesteuert werden. Erwartungsgemäß führen große relative Werte von u_{HB} und v_{HB} dazu, dass der Übergang nahe $T = 0$ bei kleinerem Druck stattfindet⁷⁷. Die Länge des Übergangs kann variiert werden, indem die Werte von u_D , u_{HB} , v_D und v_{HB}

⁷⁵ Für die Größe der Koexistenzregion wurde die Zahl der Gitterpunkte in der p - T -Ebene verglichen, bei der zwei Phasen koexistieren.

⁷⁶ Dies folgt wieder direkt aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung und ist in den vorherigen Kapiteln bereits diskutiert worden.

⁷⁷ Wie schon in den Abschnitten 3.2.1.1 und 4.2.1 in ähnlicher Form bemerkt, findet der Übergang für $T = 0$ bei $p = (u_D - u_{HB}) / (v_{HB} - v_D)$ statt.

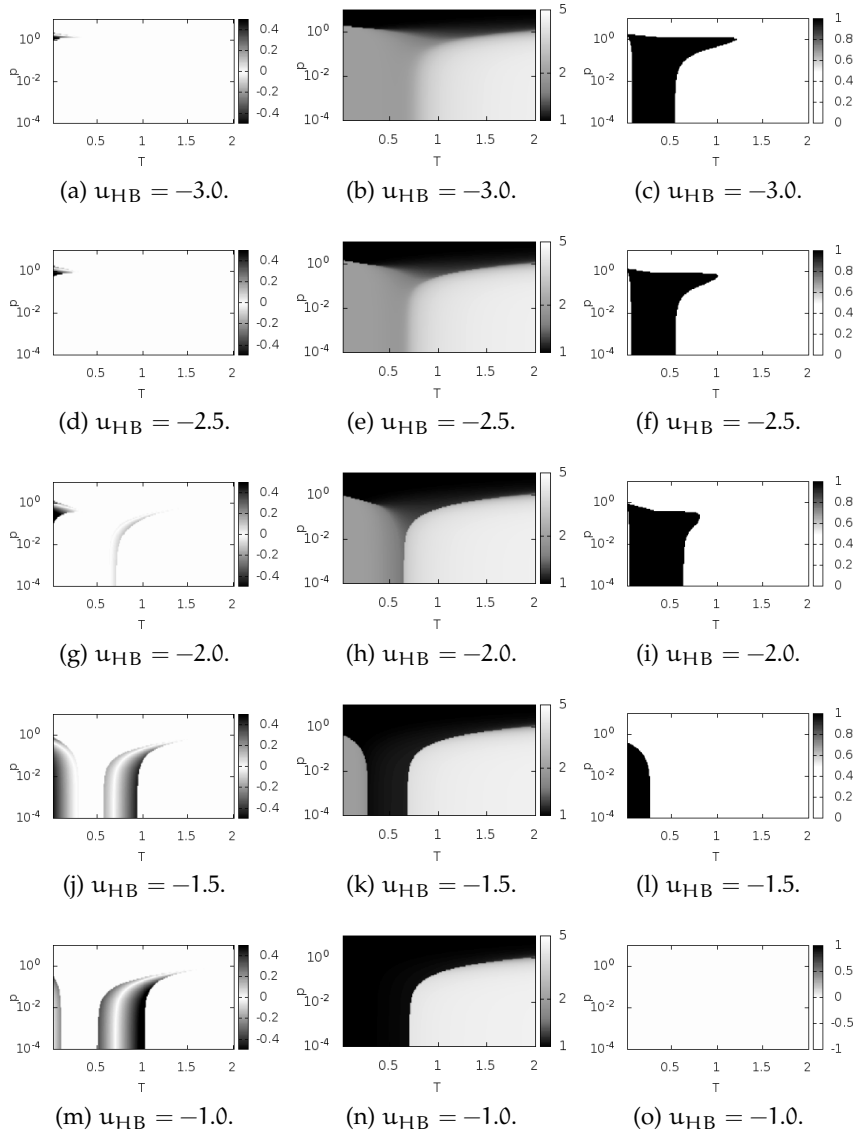


Abbildung 5.3: Koexistenzregionen (linke Spalte), Volumenprofile (Mitte) und Regionen mit $\alpha_T < 0$ (rechte Spalte) für verschiedene Werte von u_{HB} im Dreizustandsmodell. Die mittlere Reihe entspricht den Standardwerten der Parameter, bis auf $v_{HB} = 2$ (für eine bessere Unterscheidbarkeit von HDL und LDL im Volumenprofil).

simultan geändert werden. Allerdings wird dann auch die Lage des Flüssig-Gas-Übergangs beeinflusst. Die relative Lage beider Phasenübergänge kann beispielsweise durch s_G verändert werden.

Als weiteres interessantes Ergebnis kann beobachtet werden, dass durch eine Variation der Parameter nicht nur Lage und Steigung des HDL-LDL-Übergangs verändert werden kann. Durch diese Änderung ist es auch möglich, verschiedene Szenarien für Wasser zu erzeugen. Dies wird in Abschnitt 5.2.3 ausführlicher diskutiert.

Tabelle 5.1. Einfluss verschiedener Parameter auf das Phasendiagramm im Dreizustandsmodell. Für jeden Parameter (P) ist der Standardwert (SW) angegeben, sowie der Einfluss einer Erhöhung des Wertes auf das Phasendiagramm, wenn alle anderen Parameter ihren Standardwert annehmen. \tilde{s}_{LL} bezeichnet die Steigung der Flüssig-Flüssig-Übergangslinie, T_{LLCP} und p_{LLCP} (T_{LGCP} und p_{LGCP}) sind Temperatur und Druck beim kritischen Punkt des Flüssig-Flüssig- (bzw. Flüssig-Gas-) Übergangs, die steigen (\uparrow), sinken (\downarrow) oder unverändert bleiben (-) können, wenn der jeweilige Parameterwert erhöht wird. KR_{LL} (bzw. KR_{LG}) bezeichnet die Größe der Koexistenzregion entlang des Flüssig-Flüssig- (bzw. Flüssig-Gas-) Übergangs in der p-T-Ebene, in der zwei Phasen koexistieren. Die Größe der Region kann mit der Veränderung eines Parameters ebenfalls zunehmen oder abnehmen.

P	SW	\tilde{s}_{LL}	T_{LLCP}	p_{LLCP}	KR_{LL}	T_{LGCP}	p_{LGCP}	KR_{LG}
α	2	-	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
s_D	3	\downarrow	-	\downarrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\uparrow
s_{HB}	1	\uparrow	-	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
s_G	5	-	-	-	-	\uparrow	\uparrow	\uparrow
v_D	1	\downarrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
v_{HB}	1.5	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
v_G	5	-	-	-	-	\uparrow	\uparrow	\uparrow
u_D	0	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow
u_{HB}	-2	\downarrow	\uparrow	\downarrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
u_G	0	-	-	-	-	\downarrow	\downarrow	\downarrow

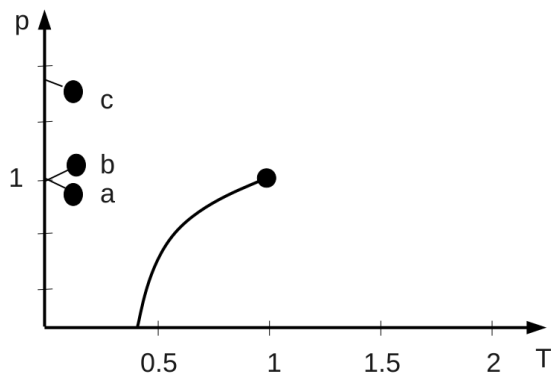


Abbildung 5.4: Qualitative Darstellung des Einflusses verschiedener Parameter auf die Lage und Steigung der HDL-LDL-Linie im Dreizustandsmodell. In **a** ist $s_D > s_{HB}$ gewählt, wobei $(u_D - u_{HB}) / (v_{HB} - v_D)$ klein ist. In **b** gilt $s_{HB} > s_D$, während in **c** $(u_D - u_{HB}) / (v_{HB} - v_D)$ sehr groß gewählt ist.

5.2.2 Anomalien

Hier soll zunächst auf die Dichteanomalie eingegangen werden, die im Dreizustandsmodell mit den Standardwerten der Parameter be-

obachtet werden kann. Beispiele für den Verlauf von $v(T)$ und die Anomaliezone sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Der Vergleich mit Abbildung 4.5 zeigt, dass auch hier ein ähnliches Verhalten wie in den drei Modellen aus Kapitel 4 auftritt. Die Dichteanomalie in Form einer abnehmenden Funktion $v(T)$ tritt in dem Bereich auf, in dem der LDL-Zustand dominiert und der Gaszustand weniger vorteilhaft ist als der dichte Zustand. Bei hohem Druck oder hohen Temperaturen verschwindet die Anomalie.

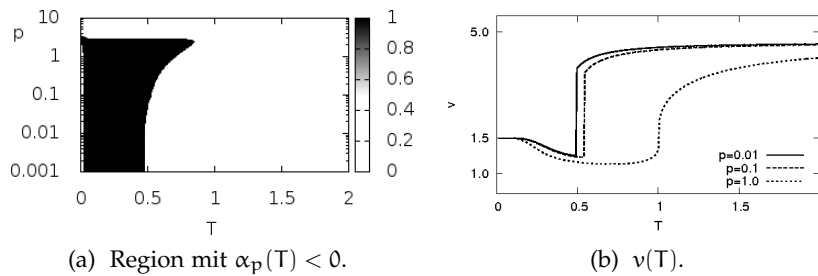


Abbildung 5.5: Die Dichteanomalie im Dreizustandsmodell. Gezeigt ist die Region, in der $\alpha_p(T) < 0$ gilt (a), sowie Beispiele für das spezifische Volumen $v(T)$ (b).

Um den Zusammenhang zwischen der Dichteanomalie und dem Phasendiagramm, das im letzten Abschnitt diskutiert wurde, näher zu beleuchten, wird hier nochmals auf Abbildung 5.3 eingegangen, die zum Teil schon im vorigen Abschnitt diskutiert wurde. Rechts neben den jeweiligen Koexistenzregionen (Abbildung 5.3a bis 5.3m) ist in der mittleren Spalte das Volumenprofil $v(T, p)$ (5.3b bis 5.3n) und ganz rechts die Region, in der $\alpha_p(T) < 0$ gilt (5.3c bis 5.3o), gezeigt. Es wurde bereits angesprochen, dass bei großen Werten von u_{HB} (genauso wie bei sehr kleinen Werten von u_D) ein Flüssig-Gas-Übergang zwischen $v_D = 1$ und $v_G = 5$ auftritt, das mittlere Volumen v_{HB} jedoch nie dominiert. In diesem Fall gibt es keine Dichteanomalie mehr, wie in Abbildung 5.3o erkennbar ist. Hier wird somit deutlich, dass die Dichteanomalie nur auftritt, wenn der Zustand HB bei tiefen p und T bevorzugt angenommen wird, was mit der Existenz eines HDL-LDL-Übergangs koinzidiert. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Resultat aus Abschnitt 3.2.2 für das BNJ-Modell überein.

Auch die Anomalien der isothermen Kompressibilität und der isobaren Wärmekapazität können im Dreizustandsmodell beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 5.6 exemplarisch gezeigt. Einerseits werden Maxima dort beobachtet, wo der Flüssig-Gas-Übergang auftritt. Durch den Flüssig-Flüssig-Übergang kommt es aber andererseits auch bei tiefen Temperaturen zu einem Anwachsen der Funktionen, und zwar umso stärker, je näher der Druck beim HDL-LDL-Übergang liegt. Bei den höheren der gezeigten Drücke sind bereits deutliche Maxima erkennbar.

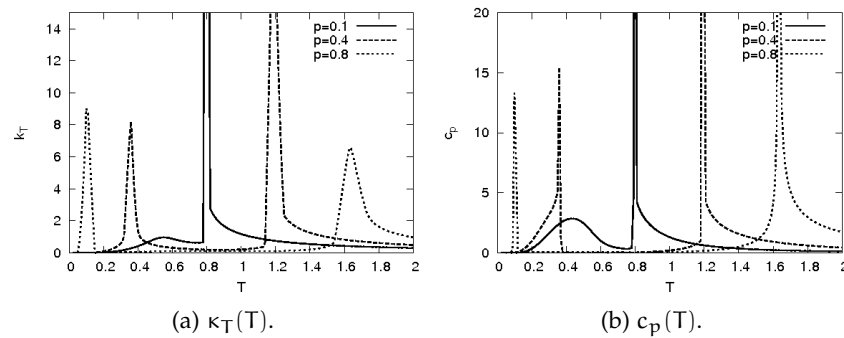


Abbildung 5.6: Beispiele für $\kappa_T(T)$ (a) und $c_p(T)$ (b) im Dreizustandsmodell. In beiden Fällen ist erkennbar, dass die Antwortfunktionen zu tieferen Temperaturen anwachsen. In diesen Abbildungen sind die Standardwerte der Parameter verwendet worden.

5.2.3 Vier Szenarien für unterkühltes Wasser

Wie in Abschnitt 2.1.2 dargelegt wurde, wurden vier verschiedene Szenarien vorgestellt, um das Verhalten von unterkühltem Wasser zu beschreiben [19]. Das Szenario, das bisher vorrangig betrachtet wurde, ist das LLCSP-Szenario, in dem es einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei Flüssigkeiten gibt, die sich in der Dichte unterscheiden. Dieser Übergang endet in einem kritischen Punkt. Die Ergebnisse des Dreizustandsmodells, die mit den Standardwerten der Parameter erhalten wurden, sind konsistent mit diesem Szenario. Die genaue Lage des kritischen Punktes hängt von der Wahl der Parameter ab und der kritische Punkt kann beispielsweise auch bei negativen Drücken liegen.

Da auch andere plausible Szenarien für das Verhalten von unterkühltem Wasser vorgeschlagen wurden, ist es naheliegend, die Frage zu stellen, ob auch diese Szenarien im Dreizustandsmodell auftreten können.⁷⁸ Im Folgenden soll deshalb gezeigt werden, dass in Bezug auf das Phasendiagramm zumindest drei der vier Szenarien beobachtet werden können. Dabei wird auf die vier Beschreibungen in Abschnitt 2.1.2 Bezug genommen.

1. Das LLCSP-Szenario ist das bisher betrachtete Szenario, das mit den Standardwerten der Parameter erhalten wird und mit dem die Ergebnisse der vorherigen beiden Abschnitte übereinstimmen. Das schematische Phasendiagramm zu diesem Szenario ist in Abbildung 5.7a dargestellt.

⁷⁸ Stokely et al. [98] haben gezeigt, dass im Zellenmodell alle vier Szenarien auftreten können, wenn die Parameter geeignet gewählt werden. Das ist bereits ein Hinweis darauf, dass die Szenarien nicht völlig unabhängig voneinander sind.

2. Im CPF-Szenario liegt ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei tiefen Temperaturen vor, der bis zur Flüssig-Gas-Spinodalen hinunterreicht und deshalb keinen kritischen Endpunkt aufweist [16]. Dieses Szenario tritt ebenfalls generisch im Dreizustandsmodell auf. Die HDL-LDL-Übergangslinie erstreckt sich bis zu $p < 0$, wenn $u_D - u_{HB}$ klein oder $s_D - s_{HB}$ groß ist, oder aber wenn $v_D - v_{HB}$ klein ist. In diesem Fall kann die Phasengrenzlinie die Flüssig-Gas-Spinodale schneiden (CPF) oder auch nicht (LLCP mit $p_c < 0$). Ein Beispiel für das CPF-Szenario ist in Abbildung 5.7b gezeigt, wo im Vergleich zu den Standardwerten der Parameter v_D verändert wurde zu 0.75 (vorher $v_D = 1.0$).
3. Das Singularitätsfreie (SF-) Szenario geht davon aus, dass das Anwachsen der Antwortfunktionen bei kleinen Temperaturen ohne Singularität geschieht [14]. Dies entspricht dem LLCP-Szenario im Grenzfall $T_c \rightarrow 0$. Dieses Szenario tritt im Dreizustandsmodell auf, wenn v_{HB} nur wenig größer als v_D ist. Ausgehend von den Standardwerten verschiebt sich die HDL-LDL-Linie zu höheren Drücken und der kritische Punkt wandert zu tieferen Temperaturen, wenn v_{HB} sich v_D annähert (siehe Abbildung 5.7c, dort ist $v_{HB} = 1.2 \gtrsim v_D = 1$). Der Grenzfall, in dem $T_c = 0$ ist, kann somit als SF-Szenario interpretiert werden.
4. Im Stability-Limit- (SL-) Szenario hat die Flüssig-Gas-Spinodale die Eigenschaft, dass sie bei kleinen Temperaturen vom Bereich negativen Drucks wieder hoch zu positiven Drücken verläuft. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, bemerkte Debenedetti [19], dass dieses Szenario mit einem zweiten kritischen Punkt des Flüssig-Gas-Übergangs einhergehen würde, auf den es keinerlei Hinweis gibt. Im Dreizustandsmodell können Fälle beobachtet werden, bei denen es eine direkte Verbindung vom HDL-LDL-Übergang zum Flüssig-Gas-Übergang gibt, diese könnten als teilweise Entsprechung des SL-Szenarios gewerten werden, können aber auch als CPF-Szenario verstanden werden. Es gibt auch Fälle, in denen die Flüssig-Gas-Spinodale ein Minimum aufweist⁷⁹.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass im Dreizustandsmodell je nach Wahl der Parameter verschiedene Szenarien enthalten sind. Insbesondere kann die Länge der HDL-LDL-Phasengrenzlinie so variiert werden, dass sie entweder die Flüssig-Gas-Spinodale schneidet (CPF-Szenario), ohne Schnittpunkt bei negativem oder positivem p endet (LLCP-Szenario) oder ihre Länge gegen 0 geht (SF-Szenario).

Ein weiteres interessantes Detail des Dreizustandsmodells besteht darin, dass es einen dritten Phasenübergang geben kann: Bei negati-

⁷⁹ Dies ist in Abbildung 5.7b für das CPF-Szenario mit der gestrichelten Linie für die Spinodale unterhalb des Flüssig-Gas-Übergangs angedeutet.

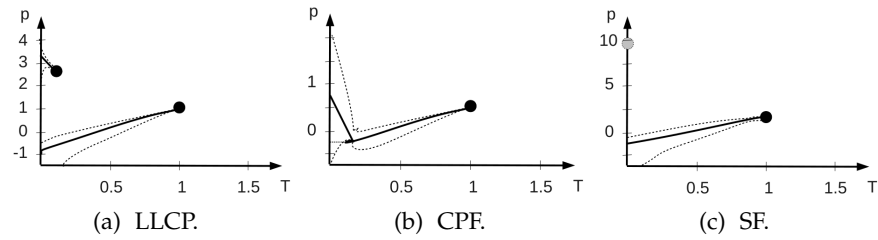


Abbildung 5.7: Beispiele für die verschiedenen Szenarien im Dreizustandsmodell. Die durchgezogenen Linien entsprechen Phasenübergängen, während gestrichelte Linien die Spinodalen darstellen. Das LLCP-Szenario ergibt sich mit den Standardwerten der Parameter (siehe Tabelle 5.1). Beim CPF-Szenario nimmt das Volumen des dichten Zustands den Wert $v_D = 0.75$ an. Für das SF-Szenario wurde $v_{HB} = 1.2 \gtrsim v_D = 1$ gesetzt.

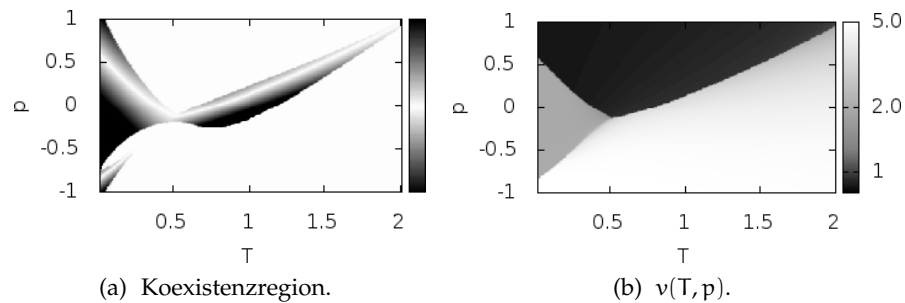


Abbildung 5.8: Beispiel für einen dritten Phasenübergang bei $p < 0$ im Dreizustandsmodell.

ven Drücken und tiefen Temperaturen kann ein LDL-Gas-Übergang auftreten. Hier wechselt bei der Minimierung von $g \approx u + pv$ die Dominanz einer kleinen Energie zu einem sehr großen Volumen bei noch kleineren p . Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Möglichkeiten für Phasendiagramme des Dreizustandsmodells sind somit trotz der einfachen Annahmen sehr vielseitig.

5.2.4 Zweizustandsmodell

Nachdem für das vorgestellte Modell gezeigt wurde, dass es die drei Phasen HDL-LDL-Gas mit entsprechenden Phasenübergängen erster Ordnung erzeugen kann und dass dieses Modell auch die charakteristischen Anomalien von Wasser aufweist, soll kurz auf ein noch einfacheres Modell eingegangen werden: ein Zweizustandsmodell. Das Modell ist analog zum Dreizustandsmodell definiert über die Gleichungen (5.3) und (5.4), mit der Änderung, dass nun nur zwei Zustände (D und HB) angenommen werden können. Dieses Modell kann nicht mehr die an echtem Wasser orientierten Phasenübergänge re-

produzieren. Es bietet jedoch dafür die Möglichkeit, eine Variation der Parameter leichter durchzuführen und die Bandbreite dieses Modells besser zu erfassen.

Im Folgenden wird näher auf die Variation der Parameter u_{HB} und s_{HB} eingegangen⁸⁰. Als Standardparametersatz wird hier $u_{\text{D}} = 0$, $s_{\text{D}} = 1$, $v_{\text{D}} = 1$ und $v_{\text{HB}} = 4$ gesetzt. Die Ergebnisse für eine Variation der beiden Parameter sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Mit wachsendem Wert von s_{HB} (von links nach rechts in Abbildung 5.9) ändert sich die Steigung des auftretenden Phasenübergangs von negativ zu positiv. Dies ist der bereits mehrmals zuvor beschriebene Effekt der relativen Entropien der beteiligten Phasen. Ein größerer Wert von u_{HB} (von oben nach unten in Abbildung 5.9) verschiebt den auftretenden Phasenübergang zu höheren Temperaturen. Zudem wird der Koexistenzbereich der beiden Phasen immer kleiner. Gilt $u_{\text{HB}} \geq u_{\text{D}}$ und $s_{\text{HB}} \leq s_{\text{D}}$, so gibt es wegen $v_{\text{HB}} > v_{\text{D}}$ keinen Bereich in der p - T -Ebene, in dem der zweite Zustand vorteilhaft wäre⁸¹. Somit tritt in dem Fall kein Phasenübergang auf (links unten in Abbildung 5.9).

Interessanterweise sind in Abbildung 5.9 (e) zwei Phasenübergänge erkennbar. Die zugehörigen Entropie- und Volumenprofile sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Bei niedrigen T und p stellt Zustand 2 den günstigsten Zustand dar. Bei etwas höheren Werten von T oder p wird Zustand 1 bevorzugt eingenommen. Bei noch höheren Temperaturen wird allerdings ein Mischzustand aus Zustand 1 und 2 am günstigsten, da dies die Entropie maximiert. Diese Art von Phasenübergang wurde auch schon im Dreizustandsmodell kurz angesprochen. Hier wird bestätigt, dass für diese Art von Phasenübergang bereits zwei Zustände ausreichen. In Bezug auf Wasser würde dieser Übergang zwischen einer HDL-Substanz und einem HDL-LDL-Mischzustand stattfinden. Auch wenn diese Möglichkeit interessant ist, scheint dieses Szenario in den betrachteten Modellen wenig generisch zu sein und es gibt bisher keinen Hinweis auf einen derartigen Übergang in Wasser.

5.3 DISKUSSION

Das ähnliche Verhalten der drei Modelle, die in Kapitel 4 vorgestellt und verglichen wurden, wurde in Abschnitt 4.2.3 auf die ähnliche Besetzung dreier Zustände zurückgeführt. Dieses Ergebnis motivierte die Einführung eines neuen, einfacheren Modells, des Dreizustandsmodells, das in diesem Kapitel untersucht wurde. Dieses lässt nur drei Mikrozustände zu, die unabhängig voneinander von einer Gruppe benachbarter Teilchen eingenommen werden können. Die Zustände sind charakterisiert durch eine spezifische potentielle Energie, ein

⁸⁰ Da $v_{\text{HB}} > v_{\text{D}}$ vorausgesetzt wird und die Nullpunkte von u und s beliebig sind, deckt diese Variation im Prinzip die ganze Vielfalt des Modells ab.

⁸¹ Es gilt dann wegen $g = u - Ts + pv$ stets $g_{\text{D}} < g_{\text{HB}}$.

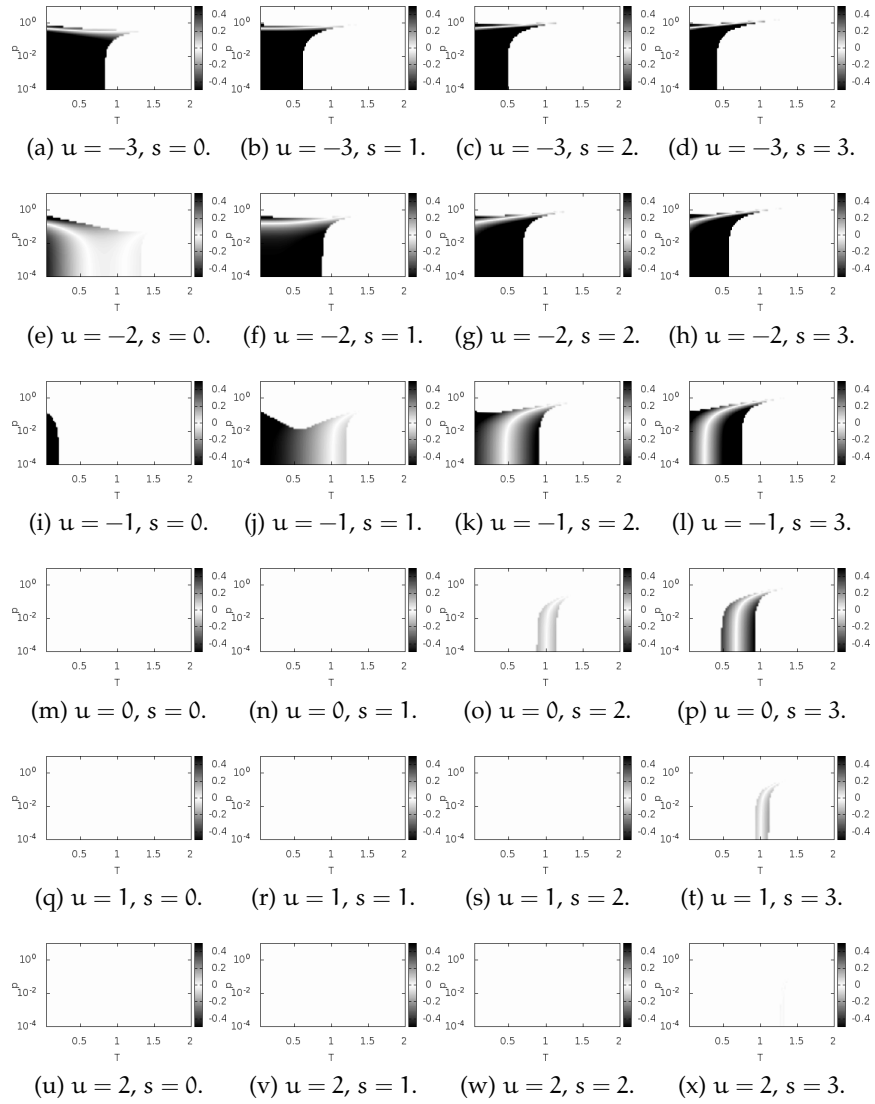


Abbildung 5.9: Koexistenzregionen im Zweizustandsmodell für verschiedene Werte von $u_{\text{HB}} \equiv u$ und $s_{\text{HB}} \equiv s$, wie in den Bildunterschriften angegeben. Die anderen Parameterwerte sind gegeben durch $u_{\text{D}} = 0$, $s_{\text{D}} = 1$, $v_{\text{D}} = 1$, $v_{\text{HB}} = 4$.

spezifisches Volumen und eine spezifische Entropie. Während diese Formulierung auch für das $3S_3W$ -Modell gewählt werden kann und dort die Werte für Energie, Volumen und Entropie von der Temperatur und vom Druck abhängen (vgl. Abschnitt 5.1.2), werden im Dreizustandsmodell die Größen unabhängig von T und p gewählt.

Auch wenn die Temperatur- und Druckabhängigkeit benutzt werden kann, um spezifische Eigenschaften von Wasser zu reproduzieren, zeigt sich in der Untersuchung des Dreizustandsmodells, dass diese Abhängigkeit nicht notwendig ist, um die qualitativen Ergebnisse wiederzugeben. Auch ohne T - und p -abhängige Größen kann das Phasendiagramm von Wasser, wie es im LLC-Modell vorher-

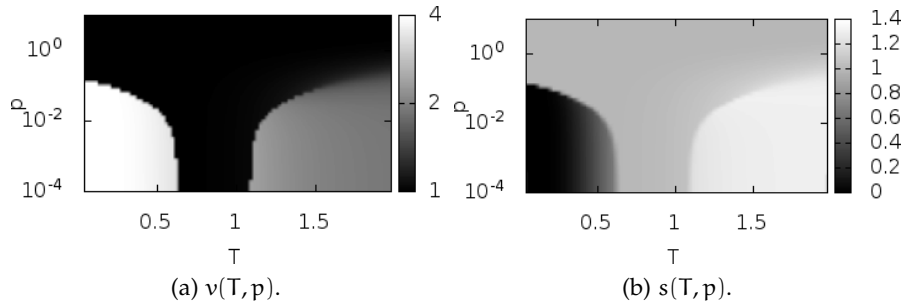


Abbildung 5.10: Dichteprofil und Entropieprofil im Zweizustandsmodell für $u_{\text{HB}} = -2$ und $s_{\text{HB}} = 0$. Die anderen Parameterwerte sind gegeben durch $u_{\text{D}} = 0$, $s_{\text{D}} = 1$, $v_{\text{D}} = 1$, $v_{\text{HB}} = 4$.

gesagt wird, ebenso wie die Dichteanomalie und die Anomalien der Kompressibilität und der Wärmekapazität erhalten werden.

5.3.1 Vergleich mit Wasser und anderen Modellen

Das Dreizustandsmodell bestätigt den schon mehrfach diskutierten Aspekt, dass eine Antikorrelation zwischen Energie und Volumen vorliegen muss, um einen HDL-LDL-Übergang zu erzeugen. Konsistent mit den Ideen und Ergebnissen von Ben-Naim [18] wurde in diesem Modell nur dann ein HDL-LDL-Übergang gefunden, wenn diese Antikorrelation gegeben war.

Die Steigung der HDL-LDL-Linie wird durch die relativen Werte der mikroskopischen Entropien s_{D} und s_{HB} festgelegt und ist in diesem Modell leicht variierbar. Die genaue Lage des Übergangs bei echtem Wasser wird, wie schon in den Abschnitten 2.1.2 und 4.2.1 angesprochen wurde, bis heute diskutiert und ist nicht bekannt. Insbesondere wird eine sehr steile HDL-LDL-Phasengrenzlinie (d.h. $p'(T) \ll 0$) mit der Tatsache in Verbindung gesetzt, dass der Phasenübergang entropiegetrieben sein könnte [108]. Wegen der großen Freiheit bei der Wahl der Parameter kann aus den Ergebnissen des Dreizustandsmodells an dieser Stelle keine Einschränkung gewonnen werden, die für echtes Wasser anwendbar wäre. Insbesondere tritt der HDL-LDL-Übergang in diesem Modell bei $T = 0$ stets als Konkurrenz zwischen Energie und Volumen der beiden Zustände auf. Da die Parameter alle unabhängig von Temperatur und Druck gewählt sind, unterscheiden sich HDL- und LDL-Zustand entlang der gesamten Phasengrenzlinie in ihrer Energie und ihrem Volumen. Hier besteht eine mögliche Verallgemeinerung für zukünftige Untersuchungen darin, die Parameter der Zustände mit wachsender Temperatur anzugleichen.

Eine weitere Bemerkung betrifft die Existenz zweier Phasenübergänge. Im Dreizustandsmodell gibt es einen Flüssig-Gas-Übergang

nur, wenn die Entropie des Gaszustands s_G ausreichend groß ist, dass es sich bei großen Temperaturen lohnt, bevorzugt diesen Zustand anzunehmen. Ist die Entropie vergleichbar mit der der anderen Zustände, so besteht der Zustand größter Entropie in einer Verteilung über alle drei Zustände. Dieser Mischzustand wurde auch im Zweizustandsmodell in Abschnitt 5.2.4 beobachtet, wo er als Übergang von HDL zu einem HDL-LDL-Mischzustand interpretiert wurde. Für Wasser scheint ein derartiger Phasenübergang zumindest keine naheliegende Option zu sein, da bereits die beiden separaten Phasen HDL und LDL, für die es bisher noch keinen Beweis gibt, als Grundlage vorhanden sein müssten.

Die Forderung nach einem eigenen Gaszustand mit hoher Entropie scheint für ein Modell, das echtes Wasser beschreiben soll, realistisch. Dieses Ergebnis stellt jedoch keine Restriktion für ein echtes höherdimensionales System dar. Da ein Zustand mit einem sehr großen Volumen stets mehr mikroskopische Realisierungen aufweist als ein dichter Zustand, bleibt der Gaszustand für echte dreidimensionale Systeme stets ein möglicher Zustand, der bei sehr hohen Temperaturen angenommen werden kann. Für abstraktere mathematische Modelle kann diese Forderung aber durchaus relevant sein.

5.3.2 *Verschiedene Szenarien für unterkühltes Wasser*

In Bezug auf die vier Szenarien (vgl. Abschnitt 2.1.2) wurde beobachtet, dass sie alle im Dreizustandsmodell auftreten können. Mit den Standardwerten der Parameter tritt das LLCP-Szenario auf. Bei der Variation der Parameter ergibt sich, dass die relativen Werte von u_D , u_{HB} , v_D und v_{HB} die relative Lage der beiden Phasenübergänge bestimmen. Die Übergänge können sich schneiden, wenn die Differenz $u_D - u_{HB}$ zu klein oder $v_{HB} - v_D$ zu groß ist, was als CPF- bzw. SL-Szenario verstanden werden kann. Dieses Ergebnis ist in Bezug auf u_D und u_{HB} konsistent mit den Ergebnissen von Poole et al. [109] für ein anderes einfaches WassermodeLL. Dort wurde gezeigt, dass das LLCP-Szenario nur auftritt, wenn die Wasserstoffbrückenbindungen stark genug sind. Sind sie zu schwach, so wechselt das Szenario in jener Arbeit zum SL-Szenario. Die Notwendigkeit einer niedrigen Energie u_{HB} für das Auftreten des LLCP-Szenarios wird auch durch die Ergebnisse aus Abschnitt 3.2.1.1 bestätigt. Die vier verschiedenen Szenarien für das Verhalten von unterkühltem Wasser wurden und werden alle lebhaft von der Forschungsgemeinschaft diskutiert. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass das LLCP-, CPF- und SF-Szenario bereits in einem sehr einfachen WassermodeLL auftreten können. Somit ist hier nicht festzustellen, dass eines der Szenarien ein generischeres Verhalten von Wasser darstellen könnte als die anderen. Wie schon in Kapitel 3 wurde jedoch deutlich, dass starke Was-

serstoffbrückenbindungen notwendig sind, damit das LLCP-Szenario auftreten kann.

Die Eigenschaften von Wasser bei negativem Druck sind bis heute nicht restlos geklärt [110, 111]. Es ist jedoch bekannt, dass Wasser bei negativem Druck Kavitation zeigt, also einen Phasenübergang von der Flüssigkeit zum Gas, mit einem gewissen Bereich, in dem Wasser metastabil existieren kann [112]. Ein derartiger Flüssig-Gas-Übergang wurde auch im Dreizustandsmodell beobachtet, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben wurde. Somit ist auch dieser Effekt bereits im Dreizustandsmodell enthalten, wobei zu bemerken ist, dass die Stabilität der Flüssigkeit in diesem Modell bis zu $p < 0$ reicht.

5.3.3 Verallgemeinerung

Da das Dreizustandsmodell keine spezifische Referenz zu Wasser aufweist, kann auch hier wieder der Vergleich mit anderen Materialien gezogen werden. Eine Idee, die hierzu in der Literatur diskutiert wird, besteht darin, dass die Eigenschaften durch das tetraederartige Netzwerk bedingt sind, das Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Tetraederartige Strukturen finden sich ebenso in monoatomaren Substanzen wie Kohlenstoff (C), Silizium (Si) und Germanium (Ge) [113]. Mit den Ergebnissen aus dem Dreizustandsmodell kann dies dahingehend verallgemeinert werden, dass drei Zustände notwendig sind, die in verschiedenen Bereichen der p - T -Ebene bevorzugt bevölkert sind. Die beiden Zustände, die mit einer hohen Dichte einhergehen, müssen eine Antikorrelation zwischen Volumen und Entropie sowie zwischen Volumen und Energie aufweisen. Dieses Prinzip kann beispielsweise durch die tetraedrische Anordnung der konstituierenden Teilchen realisiert werden, gilt aber allgemeiner.

Neben anderen realen Materialien gibt es, wie in den vorangegangenen Kapiteln besprochen, auch viele Modelle, die ähnliches Verhalten wie Wasser zeigen und für die die Ergebnisse des Dreizustandsmodells interessant sein können. Beispielsweise haben Stanley et al. gezeigt, dass Polyamorphismus und die Anwesenheit von Anomalien miteinander verknüpft sind und ein kritischer Punkt die Anomalien ebenfalls beeinflusst [114]. Dies ist insofern im Einklang mit den Ergebnissen des Dreizustandsmodells, dass eine LDL-Phase notwendig ist, um eine Dichteanomalie zu erzeugen (vgl. Abschnitt 5.2.2). Eine andere Untersuchung von Oliveira et al. [60] betraf verschiedene Potentiale, die Zwischenstufen zwischen einem Stufenpotential und einem Rampenpotential entsprechen. Hier fanden die Autoren heraus, dass Potentiale mit zwei Längenskalen ein grundsätzlicher Bestandteil von Modellen sind, die Wasseranomalien reproduzieren.

Die Ergebnisse des Dreizustandsmodells sind konsistent damit in der Hinsicht, dass es zwei dichte Zustände geben muss, die sich in zugehörigem Volumen und Energie unterscheiden und eine Antikorrelation aufweisen müssen.

Insgesamt lässt sich (wie schon in den vorangegangenen Kapiteln) feststellen, dass die Ergebnisse, die durch die Erforschung von Wasser motiviert waren, auch auf andere Materialien und Systeme übertragen werden können. Das Dreizustandsmodell ist somit auch für andere Systeme relevant, die einen vergleichbaren mikroskopischen Aufbau oder ein ähnliches Phasenverhalten bzw. gleichartige Anomalien wie Wasser aufweisen.

In diesem Kapitel wird das Zellenmodell, das in Kapitel 4 mit dem BNJ-Modell und dem $3S_3W$ -Modell verglichen wurde, genauer untersucht. In Abschnitt 4.3.3 wurde bereits diskutiert, dass die bisherigen Untersuchungen des Zellenmodells (z. B. [97, 98]) nie das Originalmodell (sondern stets Abwandlungen) im Fokus hatten, weshalb die generischen Eigenschaften bislang nicht analysiert wurden. Im Folgenden wird nun das Zellenmodell in seiner Originalform im Grenzfall hoher Dichte untersucht. Dafür wird eine andere Formulierung gewählt, mit der neue Erkenntnisse gewonnen werden können. So lässt sich zeigen, dass der kritische Punkt, der in vorherigen Publikationen gefunden wurde, nicht unbedingt ein generisches Szenario für das Modell darstellt.

6.1 MODELL

In diesem Abschnitt soll das Zellenmodell im Grenzfall hoher Dichte betrachtet und umformuliert werden. Zudem wird eine neue Sichtweise präsentiert, bei der statt der p - T -Ebene die Ebene der zwei effektiven Kopplungen betrachtet wird.

6.1.1 Umformulierung des Zellenmodells

Eine ausführlichere Beschreibung des Modells findet sich in Abschnitt 4.1.1.2, weshalb hier direkt von Gleichung (4.1) ausgegangen wird. Wie in Abschnitt 4.1.1.2 beschrieben wurde, hat die komplette Hamilton-Funktion die Form

$$H(\{n_i\}, \{\sigma_{ij}\}) = -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle_{NN}} n_i n_j - J \sum_{\langle i,j \rangle_{NN}} n_i n_j \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} - K \sum_i n_i \sum_{(j,k)_i} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ik}}.$$

Da nun der flüssige Bereich und vor allem der HDL-LDL-Übergang im Fokus steht, wird $n_i = 1$ gesetzt, was dem Grenzfall hoher Dichte (alle Zellen sind besetzt) entspricht. Das Modell wird damit vereinfacht und wird durch die Hamilton-Funktion

$$H(\{\sigma_{ij}\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle_{NN}} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} - K \sum_i \sum_{(j,k)_i} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ik}}$$

beschrieben, wobei additive Konstanten weggelassen wurden. Um die Gleichgewichtseigenschaften für dieses neue System zu erhalten,

sind die Zustandssumme Z , bzw. die Gibbs-Energie G (vgl. Abschnitt 2.3.1) zu bestimmen über

$$\begin{aligned} G &= -\frac{1}{\beta} \log Z \\ &= -\frac{1}{\beta} \log \sum_{\{\sigma_{ij}\}} \exp[-\beta[H + pV]({\sigma_{ij}})]. \end{aligned}$$

Das Volumen in diesem Ausdruck besteht, wie in anderen Publikationen [97, 98] und Kapitel 4, aus einem allgemeinen Volumen pro Teilchen v_0 und einem zusätzlichen Volumen für jede Wasserstoffbrückenbindung v_{HB} . Somit gilt

$$\begin{aligned} V(\{\sigma_{ij}\}) &= Nv_0 + v_{HB} \sum_{\langle i,j \rangle_{NN}} n_i n_j \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \\ &\equiv Nv_0 + v_{HB} \sum_{\langle i,j \rangle_{NN}} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}}. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Damit ergibt sich für den Exponenten in der Zustandssumme der Ausdruck

$$\begin{aligned} -\beta[H + pV]({\sigma_{ij}}) &= \beta(J - pv_{HB}) \sum_{\langle i,j \rangle_{NN}} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \\ &\quad + \beta K \sum_i \sum_{(j,k)_i} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ik}}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Führt man nun die reduzierten Kopplungen

$$\tilde{J}(p) = J - pv_{HB}, \quad J'(\beta, p) = \beta(J - pv_{HB}) \quad \text{und} \quad K'(\beta) = \beta K$$

ein, ergibt sich für die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\{\sigma_{ij}\}} \exp \left(-J' \sum_{\langle i,j \rangle_{NN}} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} - K' \sum_i \sum_{(j,k)_i} \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ik}} \right) \quad (6.3)$$

In diesem Ausdruck erkennt man die Zustandssumme eines Potts-Modells. Die Variablen σ_{ij} (also die Molekülarne) entsprechen dabei den Spins, die q verschiedene Werte annehmen können. Die Übertragung des Zellenmodells auf ein Potts-Modell ist in Abbildung 6.1a bis 6.1c gezeigt. Die Spins sind auf einem Gitter angeordnet, das für den zweidimensionalen Fall in Abbildung 6.1c gezeigt ist. Die gestrichelten Verbindungen repräsentieren die Wechselwirkung zwischen den Armen eines Moleküls mit der effektiven Kopplung K'^{82} . Die durchgezogenen Linien stellen die Bindungen zwischen verschiedenen Molekülen (mit der effektiven Kopplung J') dar, die den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Molekülen entsprechen.

82 In Bezug auf Abbildung 6.1 ist anzumerken, dass die Bindungen vom Typ K' sich in zwei Dimensionen überschneiden, während dies in höheren Dimensionen nicht mehr der Fall wäre. Beispielsweise würden die Bindungen innerhalb der Moleküle in drei Dimensionen Tetraeder formen.

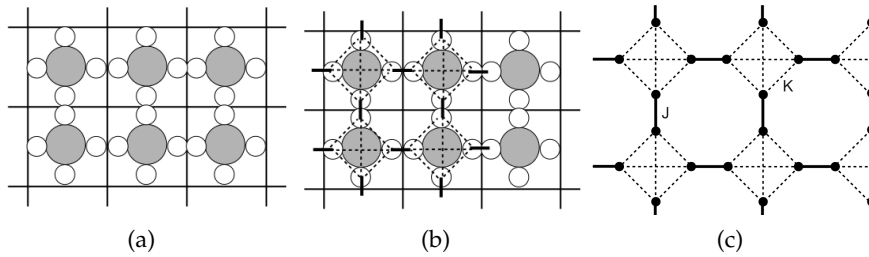


Abbildung 6.1: Die Übertragung des Zellenmodells im Grenzfall hoher Dichte auf ein Potts-Modell ist von Abbildung (a) nach (c) schematisch gezeigt. Das Zellen- bzw. Potts-Modell und das entsprechende Gitter sind in zwei Dimensionen dargestellt.

In diesem Abschnitt wurde somit das Zellenmodell im Grenzfall hoher Dichte ($n_i = 1$ für alle i) umformuliert, sodass sich ein Potts-Modell ergibt, das als Spinvariablen die „Arm-Variablen“ σ_{ij} beinhaltet. Eine Besonderheit besteht darin, dass dieses spezielle Potts-Modell zwei Kopplungen aufweist, J' und K' , und das zugrundeliegende Gitter nur dann zusammenhängend ist, wenn beide Kopplungen ungleich Null sind. Jeder Spin in diesem Modell besitzt vier nächste Nachbarn und interagiert mit einem von diesen über die Kopplung J' , mit den drei anderen über K' .

6.1.2 Formulierung in der Ebene der reduzierten Variablen

Um eine neue Sicht auf das Modell zu schaffen, wird nun die Ebene betrachtet, die von den beiden reduzierten Variablen J' und K' aufgespannt wird. Die Variation von Temperatur und Druck kann in eine Veränderung der effektiven Variablen übersetzt werden, wie in Abbildung 6.2 gezeigt ist. Die gesamte K' - J' -Ebene kann für fixe Werte von J und K (die ursprünglichen, nicht reduzierten Variablen) durch Veränderung von p und T erreicht werden. Die Variation der Temperatur T entspricht dabei einer diagonalen Bewegung in der Ebene, die Veränderung von p hingegen einer horizontalen Bewegung.

Das LLCP-Szenario, das mit diesem Modell erzeugt wurde, entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung in dieser Ebene, wie in Abbildung 6.3a dargestellt ist. Dies kann wie folgt interpretiert werden: Wenn J und K (die ursprünglichen, nicht reduzierten Variablen) fix sind, existiert ein Phasenübergang zwischen zwei Zuständen, die sich in Ordnung und Volumen unterscheiden. Der Phasenübergang endet in einem kritischen Punkt und ist bei zu hoher Temperatur oder zu niedrigem Druck nicht mehr beobachtbar. Das bedeutet, dass die effektive Variable K' einen Mindestwert annehmen muss, damit der Phasenübergang auftritt. Ein großer Wert von J' (also eine tiefe Temperatur bei kleinem Druck) hingegen führt nicht zu einem Phasenübergang.

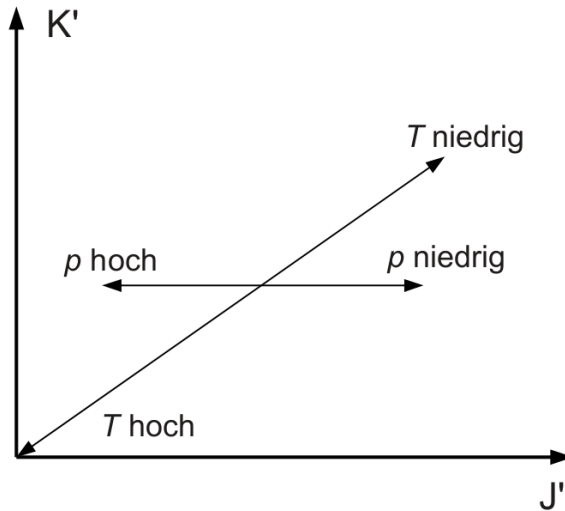


Abbildung 6.2: Die Ebene, die von den beiden reduzierten Variablen $J' = (J - p\nu_{HB})/(k_B T)$ und $K' = K/(k_B T)$ aufgespannt wird. Für feste Werte von J und K (die ursprünglichen Variablen) kann die ganze Ebene durch Variation von p und T erreicht werden: Eine Veränderung von T entspricht dabei einer Bewegung entlang einer Diagonale, während eine Veränderung von p einer horizontalen Bewegung entspricht.

In den nächsten Abschnitten wird diskutiert, ob dieses Szenario realistisch ist - hier sei das Ergebnis kurz vorweg genommen: Für das oben formulierte Potts-Modell stellt sich heraus, dass sich die Phasenübergangslinie über die ganze Ebene erstreckt und kein kritischer Punkt auftritt. Dieses Szenario ist in Abbildung 6.3b dargestellt und entspricht am ehesten dem CPF-Szenario (vgl. Abschnitt 2.1.2).

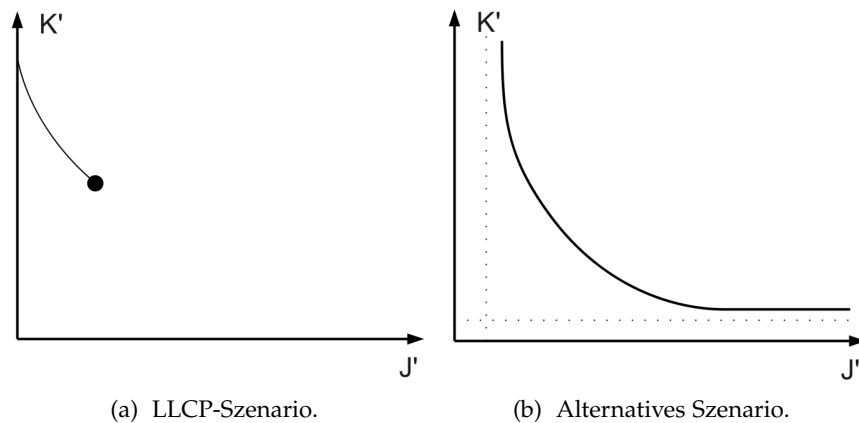


Abbildung 6.3: Das Phasendiagramm im LLCP-Szenario, das beispielsweise von Stokely et al. [98] für eine Mean-Field-Variante des Modells gefunden wurde (a), und in einem Szenario ohne kritischen Punkt, das nach den in diesem Kapitel vorgestellten Überlegungen für das Potts-Modell zutrifft (b).

6.2 ERGEBNISSE

Im Folgenden sollen verschiedene Argumente dafür präsentiert werden, dass das oben formulierte Potts-Modell keinen kritischen Punkt aufweisen sollte. Zudem soll detaillierter darauf eingegangen werden, wie die verschiedenen Ergebnisse vorangegangener Publikationen (insbesondere [97, 98]) zustande kommen.

6.2.1 Grenzfälle

In diesem Abschnitt werden zwei Grenzfälle diskutiert, die die These unterstützen, dass das Phasendiagramm des Potts-Modells die Gestalt wie in Abbildung 6.3b haben sollte.

6.2.1.1 1D-Modell

Als ein Grenzfall, in dem ein Renormierungsansatz exakt ausgeführt werden kann, soll hier ein eindimensionales Potts-Modell betrachtet werden, bei dem zwei verschiedene Kopplungskonstanten alternieren, wie in Abbildung 6.4 dargestellt ist. Die Spinvariablen σ_i können

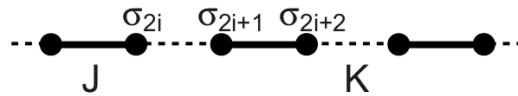


Abbildung 6.4: Das eindimensionale Potts-Modell mit zwei alternierenden Kopplungskonstanten.

q verschiedene Zustände annehmen und interagieren mit ihren beiden nächsten Nachbarn über zwei verschiedene Kopplungen, sodass die Hamilton-Funktion gegeben ist durch

$$H = - \sum_i (J\delta_{\sigma_{2i-1}, \sigma_{2i}} + K\delta_{\sigma_{2i}, \sigma_{2i+1}}) . \quad (6.4)$$

Dieses Modell hat mit dem komplexeren Modell gemein, dass es zwei unabhängige Kopplungen gibt und das System nur dann verbunden ist, wenn beide Kopplungskonstanten ungleich 0 sind.

Nun kann für dieses Modell ein Renormierungsschritt gemacht werden, indem die Spur über alle geraden Spins (also $\sigma_2, \sigma_4, \sigma_6$ etc.) gebildet wird. Hierzu wird in der Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\beta \sum_{i=1}^{N/2} (J\delta_{\sigma_{2i-1}, \sigma_{2i}} + K\delta_{\sigma_{2i}, \sigma_{2i+1}}) \right] \\ &= \sum_{\{\sigma_i\}} \prod_{i=1}^{N/2} \exp [\beta (J\delta_{\sigma_{2i-1}, \sigma_{2i}} + K\delta_{\sigma_{2i}, \sigma_{2i+1}})] \end{aligned}$$

überprüft, welcher Faktor durch die Summation über alle Einstellungen eines geradzahlig indizierten Spins entsteht. Für die Elimination von Spin σ_2 entsteht beispielsweise ein Faktor der Form

$$Z_2 = \sum_{\sigma_2=1}^q \exp [\beta (J\delta_{\sigma_1,\sigma_2} + K\delta_{\sigma_2,\sigma_3})],$$

der nun mit

$$Z_2 \equiv \exp(L + M\delta_{\sigma_1,\sigma_3})$$

gleichgesetzt wird. Die Parameter L und M können aus dieser Gleichung bestimmt werden. Dadurch ergibt sich eine neue Kopplungskonstante M, die nun die zuvor ungeraden Spins koppelt, und somit eine neue Hamilton-Funktion der Form

$$H = - \sum_i M\delta_{\sigma_{i-1},\sigma_i}, \quad \text{mit} \quad (6.5)$$

$$M = \log \left(\frac{q-1 + \exp[\beta(J+K)]}{q-2 + \exp(\beta J) + \exp(\beta K)} \right), \quad (6.6)$$

wobei hier die verbleibenden Spins bereits neu indiziert wurden. An dieser Stelle ist nun interessant, dass nur eine Kopplungskonstante verbleibt, die 0 ist, wenn eine der beiden zugrundeliegenden Kopplungskonstanten J oder K den Wert 0 annimmt. Bereits nach einem Renormierungsschritt ist also die mikroskopische Auflösung verschwunden und nur eine effektive Kopplungskonstante verbleibt. Es ist unmöglich, in einem weiteren Renormierungsschritt zurück zu den beiden separaten Kopplungskonstanten zu kommen. Für alle Effekte, die auf größeren Skalen beobachtet werden können (insbesondere kritisches Verhalten), sind somit beide Konstanten in gleicher Weise verantwortlich. Somit ist ein asymmetrisches Verhalten, das die beiden Kopplungskonstanten nicht symmetrisch berücksichtigt, in diesem Modell nicht beobachtbar.

6.2.1.2 Unendliche Kopplungskonstanten

In diesem Abschnitt wird nun wieder das mehrdimensionale Potts-Modell betrachtet. Wenn eine der beiden Kopplungskonstanten unendlich groß wird, haben alle Spins, die über diese Kopplung verknüpft sind, immer den gleichen Wert. Wenn $J = \infty$ ist, gilt also beispielsweise $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ für alle nächsten Nachbarpaare $\langle ij \rangle$. Daher kann jede dieser Spingruppen als ein effektiver Spin betrachtet werden, der wiederum q verschiedene Werte annehmen kann. Das resultierende Modell ist dann wieder ein Potts-Modell mit nur einer Kopplungskonstante K. Analog bildet im Fall $K = \infty$ jedes Molekül eine Spingruppe, die intern perfekt ausgerichtet ist und somit als effektiver Spin betrachtet werden kann. Die effektiven Spins sind in

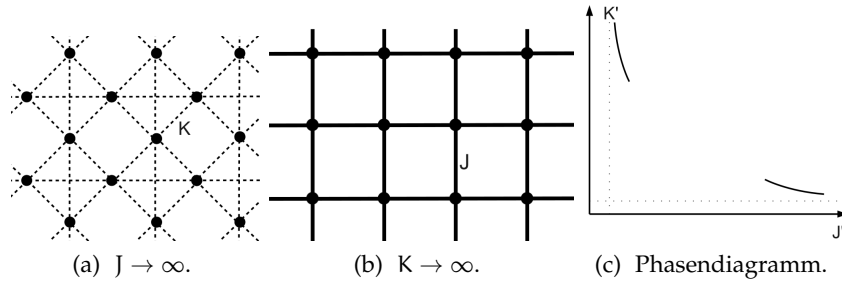


Abbildung 6.5: Das Potts-Modell in den Grenzfällen $J \rightarrow \infty$ (a) und $K \rightarrow \infty$ (b) und die Folgerung für das resultierende Phasendiagramm (c).

dem Fall über die Kopplung J verbunden. Die beiden möglichen Fälle sind in Abbildung 6.5 für den zweidimensionalen Fall gezeigt.

In diesen beiden Fällen verhält sich das Modell wie ein normales Potts-Modell mit einer Kopplungskonstante und zeigt deshalb einen Phasenübergang erster Ordnung, wenn die verbleibende Kopplungskonstante verändert wird. Deshalb sollte in der $K'-J'$ -Ebene in den Grenzfällen, in denen $J' \gg 1$ und K' klein ist (oder dem umgekehrten Fall), stets ein Phasenübergang erster Ordnung beobachtet werden, wie in Abbildung 6.5c dargestellt ist.

6.2.2 Mean-Field-Theorie

Während im vorigen Abschnitt grundsätzliche Argumente präsentiert wurden, warum das Potts-Modell einen Phasenübergang erster Ordnung über die ganze $K'-J'$ -Ebene aufweisen sollte, wird hier das gleiche Ergebnis mit zwei verschiedenen Ansätzen hergeleitet, die beide in die Rubrik der Mean-Field-Theorien fallen. Dies ist als Vergleichspunkt besonders interessant, da ein Ansatz in vorangegangenen Artikeln eine Mean-Field-Theorie [97, 98] war, mit der alle vier vermuteten Szenarien für unterkühltes Wasser (vgl. Abschnitt 2.1.2) erzeugt werden konnten.

Wie bereits in Kapitel 4 wird auch hier von einer Vorzugsorientierung ausgegangen, die dem Zustand 0 entspricht. Die Besetzung der Zustände $i \in \{0, \dots, q-1\}$, die einzelne Spins σ_{ij} annehmen können, wird mit Variablen $x_i \in [0, 1]$ bezeichnet. Diese Variablen können durch den Ordnungsparameter m ausgedrückt werden mit

$$x_0 = \frac{1 + (q-1)m}{q} \quad (6.7)$$

$$x_i = \frac{1-m}{q} \quad \text{für } q > i > 0. \quad (6.8)$$

Diese Ausdrücke beinhalten die Annahme, dass $m = 1$ gilt, wenn alle Spins in die Vorzugsorientierung zeigen, und der Wert $m = 0$ bei völliger Unordnung (bzw. einer Gleichverteilung auf alle Zustände)

angenommen wird. Es gilt stets $x_i = x_j$ für $i, j > 0$ und die Summe aller Variablen ist normiert auf $\sum_{i=0}^{q-1} x_i = 1$.

Im Folgenden wird in Abschnitt 6.2.2.1 zunächst ein Ansatz gewählt, bei dem ein selbstkonsistenter Ausdruck für den Ordnungsparameter aufgestellt wird. Danach wird in einem zweiten Ansatz in Abschnitt 6.2.2.2 jeweils ein Mean-Field-Ausdruck für die Hamilton-Funktion und die Entropie gebildet, der nur noch vom Ordnungsparameter abhängt. Mit diesen Ausdrücken kann die Freie Energie $F = H - TS$ nach dem Ordnungsparameter minimiert werden⁸³. In beiden Fällen gibt es keinen kritischen Endpunkt.

6.2.2.1 Selbstkonsistenter Ansatz

Zunächst wird ein System mit nur einer Kopplungskonstante betrachtet, bevor anschließend auf das gesamte System mit zwei Kopplungen eingegangen wird.

Eine Kopplungskonstante

Hier wird nun zunächst ein einfaches Potts-Modell mit nur einer Kopplung (vergleichbar dem System in Abbildung 6.5b) betrachtet. Auf einen Spin wirkt der Einfluss der umgebenden Spins über ein Feld h , das die Energie erniedrigt, wenn der Spin im Feld ausgerichtet ist (also den Zustand 0 annimmt). Die Hamilton-Funktion dieses einen Spins σ_i ist somit gegeben durch

$$H_i = -h\delta_{\sigma_i,0}. \quad (6.9)$$

Andererseits hängt das Feld von der Gesamtordnung und somit von m über die Beziehung

$$h = \gamma J m \quad (6.10)$$

ab, wobei γ die Zahl der nächsten Nachbarn (Koordinationszahl) ist. Die mittlere Anzahl Spins, die in die bevorzugte Richtung zeigen, ist im thermodynamischen Mittel gegeben durch

$$x_0 = \frac{e^{\beta h}}{e^{\beta h} + (q-1)}. \quad (6.11)$$

Wird hier der Ausdruck für das Feld (6.10) eingesetzt und zusätzlich der Ausdruck (6.7) (aufgelöst nach m) benutzt, so ergibt sich ein selbstkonsistenter Ausdruck für m mit

$$f_{SC1}(m) = \frac{x_0 q - 1}{q - 1} - m = \frac{e^{4\beta J m} - 1}{e^{4\beta J m} + q - 1} - m = 0. \quad (6.12)$$

Dieser Ausdruck hat stets $m = 0$ als Lösung, ab einem bestimmten kritischen Wert von βJ jedoch auch Lösungen $m > 0$. Beispiele für die Funktion $f_{SC1}(m)$ sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Freie Energie

⁸³ Da das Volumen in der Kopplung J' absorbiert ist, ist die Minimierung von F gleichbedeutend mit der von G .

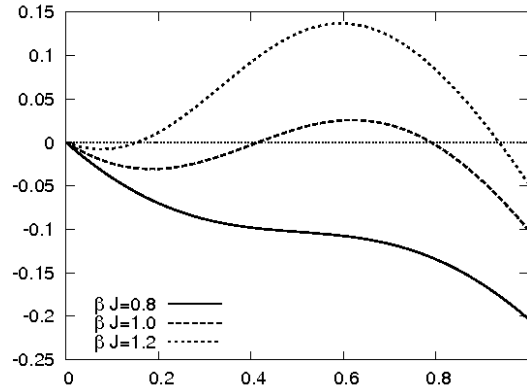


Abbildung 6.6: Beispiele für die Funktion $f_{SC1}(m)$ im selbstkonsistenten Ansatz mit einer Kopplung. Gezeigt ist der Bereich $[0, 1]$, da dort zulässige Werte für m liegen. Nullstellen entsprechen gültigen Lösungen von Gleichung (6.12).

für dieses System kann aus der Zustandssumme und unter Verwendung von Gleichungen (6.9) und (6.10) gewonnen werden mit

$$Z_i = \sum_{\sigma_i=0}^{q-1} \exp(-\beta H_i) = e^{\beta h} + q - 1$$

$$\Rightarrow F_i = -k_B T \log(e^{\beta \gamma J m} + q - 1). \quad (6.13)$$

An dieser Stelle ist erkennbar, dass eine Lösung $m > 0$, sofern sie existiert, stets die Freie Energie minimiert.

Zwei Kopplungskonstanten

Als nächstes soll das Modell mit zwei Kopplungskonstanten untersucht werden. Hier setzt sich der Ansatz aus zwei Teilschritten zusammen, die im Folgenden erläutert werden.

In einem ersten Schritt soll je eine Einheit mit vier Spins betrachtet werden, die über eine Kopplungskonstante K verbunden sind (siehe Abbildung 6.7). Die Wechselwirkung innerhalb dieser Einheit wird über ein internes Feld modelliert, das durch

$$h_1 = 6Km$$

gegeben ist. Dies führt zu einem Anteil

$$n_1 = \frac{e^{\beta h_1}}{e^{\beta h_1} + (q - 1)} \quad (6.14)$$

von Spins, die in die bevorzugte Richtung 0 zeigen. Aus diesem Anteil kann ein effektiver Spin berechnet werden, den diese Einheit aufweist. In Analogie zu Gleichung (6.12) wird der Betrag dieses Spins berechnet über

$$\tau \equiv f_1(n_1) = \frac{n_1 q - 1}{q - 1} = \frac{e^{6\beta K m} - 1}{e^{6\beta K m} + q - 1}. \quad (6.15)$$

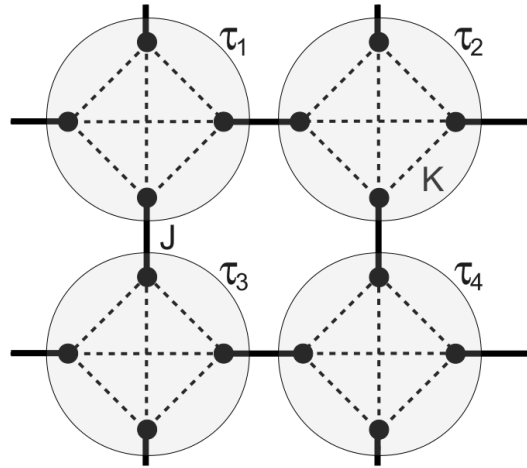


Abbildung 6.7: Visualisierung der zwei Ebenen der Mean-Field-Theorie des Potts-Modells. In einem ersten Schritt wird ein Molekül allein mit seiner internen Struktur und der Kopplung K betrachtet. Auf der zweiten Ebene wird dann jedes Molekül als effektiver Spin behandelt, der mit den benachbarten effektiven Spins über die Kopplung J interagiert. Die beiden Ebenen werden sowohl beim selbstkonsistenten Ansatz als auch bei der Mean-Field-Theorie für die Gibbs-Energie verwendet.

τ kann als „interner Ordnungsparameter“ der Einheit verstanden werden.

Dieser effektive Spin wird nun in einem zweiten Schritt mit seinen Nachbareinheiten gekoppelt, mit denen er über die Kopplungskonstante J wechselwirkt (vgl. Abbildung 6.7). Hier ist das Feld gegeben durch $h_2 = 4Jm$, da jede Einheit mit vier nächsten Nachbarn verbunden ist. Der Ordnungsparameter ergibt sich dann durch das Produkt aus internem und externem Ordnungsparameter

$$m = f_1(n_1)f_2(n_2).$$

Hierbei ist

$$f_2(n_2) = \frac{e^{4\beta Jm} - 1}{e^{4\beta Jm} + q - 1} \equiv \frac{n_2 q - 1}{q - 1}, \quad (6.16)$$

analog zu Gleichung (6.15). Das Ergebnis für den Ordnungsparameter auf Basis der Ausdrücke für f_1 und f_2 lautet damit

$$\begin{aligned} m &= \frac{n_1 q - 1}{q - 1} \frac{n_2 q - 1}{q - 1} \\ &= \frac{e^{6\beta Km} - 1}{e^{6\beta Km} + q - 1} \frac{e^{4\beta Jm} - 1}{e^{4\beta Jm} + q - 1}. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Offensichtlich ist das Ergebnis unabhängig davon, welche Ebene zuerst behandelt wird. Es können auch zuerst Einheiten von zwei Spins, die über die Kopplung J verbunden sind, betrachtet werden. Diese

werden dann in einem zweiten Schritt mit der Konstante K gekoppelt. Dieses Vorgehen führt auf den gleichen selbstkonsistenten Ausdruck (6.17).

Wenn J oder K gleich Null sind, gilt auch für den Ordnungsparameter $m = 0$, was sehr gut die Eigenschaften des ursprünglichen Systems widerspiegelt. Falls die selbstkonsistente Gleichung (6.17) Lösungen ungleich Null aufweist, nimmt das System diese an, da die Freie Energie stets durch $m > 0$ minimiert wird⁸⁴. Die Phasengrenzlinie ist in Abbildung 6.8 in der K' - J' Ebene gezeigt. Wie in der

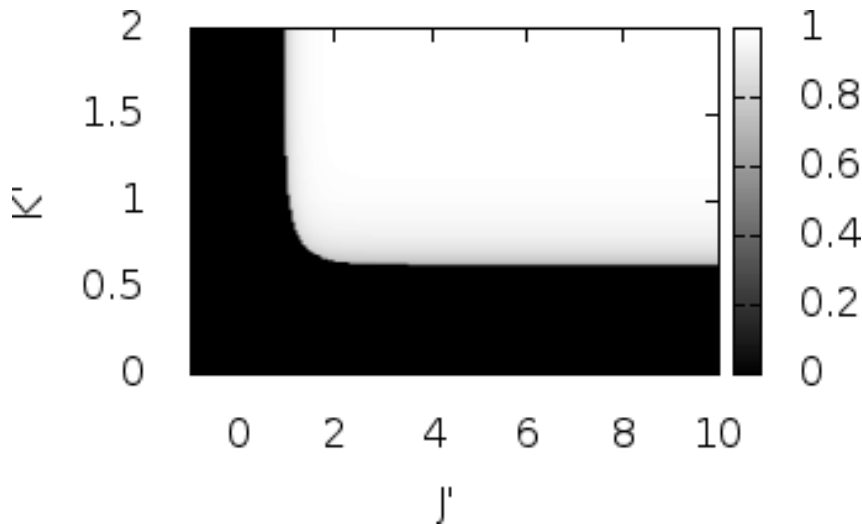


Abbildung 6.8: Das Potts-Modell zeigt mit einem selbstkonsistenten Ansatz eine Phasenübergang erster Ordnung ohne einen kritischen Endpunkt in der K' - J' -Ebene. Gezeigt ist der Wert des Ordnungsparameters $m(J', K')$ (siehe Gleichung (6.17)), der sich entlang der Übergangslinie unstetig ändert. Das Phasendiagramm entspricht dem in Abbildung 6.3b gezeigten.

Abbildung erkennbar ist, führt der selbstkonsistente Ansatz auf eine Phasengrenzlinie, die sich über die gesamte K' - J' -Ebene erstreckt. Somit wird mit diesem Ansatz kein kritischer Punkt beobachtet.

6.2.2.2 Mean-Field-Theorie für die Gibbs-Energie

In diesem Abschnitt wird ein weiterer Mean-Field-Ansatz verfolgt, der zum Ziel hat, die Gibbs-Energie (bzw. die Freie Energie) als Funktion des Ordnungsparameters aufzustellen. Als erster Schritt wird hier eine Mean-Field-Theorie für das Potts-Modell mit nur einer Kopplung (J) betrachtet, wie sie im Artikel von Wu [102] beschrieben ist. Danach wird auf das gesamte Potts-Modell mit zwei Kopplungen eingegangen.

⁸⁴ Für das System auf zwei Ebenen kann einer analoger Ausdruck zu Gleichung (6.13) für beide Ebenen getrennt aufgestellt werden. In beiden Fällen minimiert der größte Wert für m die Freie Energie.

Eine Kopplungskonstante

Die Theorie wurde ursprünglich von Kihara et al. 1954 [115] aufgestellt und wird in der hier vorgestellten Form z. B. im Artikel [102] diskutiert. In dieser Theorie wird angenommen, dass alle Potts-Spins über eine Kopplungskonstante J miteinander interagieren und jeder Spin γ nächste Nachbarn hat. Die Hamilton-Funktion ist damit gegeben durch

$$H = -\gamma J \sum_{i < j} \delta_{\sigma_i, \sigma_j}.$$

Es werden wieder die Notationen (6.7) und (6.8) verwendet, x_i bezeichnet also wieder den Anteil Spins, der den Zustand i annimmt. Die wichtigsten Beiträge zu Energie und Entropie sind gegeben durch

$$H = -\gamma J N \sum_i x_i^2$$

$$S = -N k_B \sum_i x_i \log x_i.$$

Die Freie Energie kann nun beschrieben werden durch

$$F(m) = H(m) - TS(m)$$

und die thermodynamisch stabile Phase wird durch Minimierung von F nach m gefunden. Dieses Modell zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung (vgl. [102]) von $m = 0$ nach $m = m_c = (q-2)/(q-1)$ bei der Übergangstemperatur

$$T_c^J = \frac{\gamma J (q-2)}{2(q-1) \log(q-1)}. \quad (6.18)$$

Bis zu diesem Punkt entspricht das Modell der Theorie in [102]. Als erste Erweiterung wird nun das Volumen in die Theorie eingeführt. Dabei wird analog zum Zellenmodell (beim Kopplungstyp J) vorgegangen. Es wird angenommen, dass das Volumen für jede günstige Bindung zwischen zwei Nachbarspins erhöht wird. Damit wird es genauso behandelt wie die Energie. Dies führt zu

$$V(m) = V_0 + N v_{HB} \sum_i x_i^2$$

und die stabile Phase wird erhalten, indem

$$G(m) = H(m) - TS(m) + pV(m)$$

minimiert wird. Mit dieser Erweiterung weist das Modell einen Phasenübergang in der p - T -Ebene auf, wie in Abbildung 6.9 dargestellt ist. Da die Einführung des Volumens vor allem die effektive Kopplung $\tilde{J} = J - p v_{HB}$ verändert, existiert nun ein maximaler Druck

$p_{\max} = J/v_{\text{HB}}$, bei dem $T_c^{\bar{J}} = 0$ wird und oberhalb dessen kein Phasenübergang auftritt. Ein kleinerer Druck verstärkt hingegen die effektive Kopplung $\bar{J} = J - pv_{\text{HB}}$. Da $T_c^{\bar{J}} \propto \bar{J}$ gilt, gibt es keine untere Grenze für den Phasenübergang, der bis zu beliebig kleinen (und negativen) Drücken fortgesetzt wird.

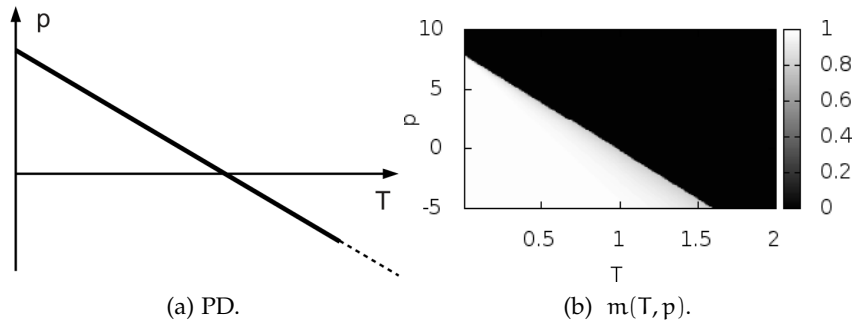


Abbildung 6.9: Das Potts-Modell mit einer Kopplungskonstante und Volumen zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung ohne einen kritischen Endpunkt in der p - T -Ebene. Gezeigt ist das schematische Phasendiagramm (a) und der Wert des Ordnungsparameters $m(T, p)$ (b). Die verwendeten Parameterwerte sind $J = 1.0$, $v_{\text{HB}} = 0.25$, $v_0 = 0.5$, $q = 6$, $\gamma = 4$.

Zwei Kopplungskonstanten

Um die obigen Resultate auf ein Potts-Modell mit zwei Kopplungskonstanten zu übertragen, wird nun wie in Abschnitt 6.2.2.1 zunächst die Ebene einzelner Moleküle betrachtet. Dabei sind vier Spins über die Kopplungskonstante K miteinander verbunden (ein Kreis in Abbildung 6.7). Zudem soll angenommen werden, dass alle Spins miteinander schwach gekoppelt sind, sodass eine Mean-Field-Theorie angesetzt werden kann. Es werden deshalb wieder Wahrscheinlichkeiten x_i eingeführt, mit denen Spins in den Zuständen $i \in \{0, \dots, q-1\}$ sind. Die Mean-Field-Hamilton-Funktion und die Entropie für ein Molekül haben somit die Form

$$H = -6K \sum_i x_i^2$$

$$S = -4k_B \sum_i x_i \log x_i.$$

Dabei ist anzumerken, dass auf dieser Ebene kein Volumen berücksichtigt werden muss, da das interne Ausrichten der Spins nicht mit einer Vergrößerung des Volumens einhergeht. Der Vorfaktor in H kann auch zu 8 gewählt werden, wenn noch die Verbindung mit umliegenden Molekülen berücksichtigt wird. Allerdings können alle Vorfaktoren auch in die Definition der Kopplungskonstante K aufgenommen werden. Wie im vorigen Abschnitt besprochen, hat dieses Modell einen Phasenübergang erster Ordnung bei einer Temperatur T_c^K

(siehe Gleichung (6.18)), bei der der Ordnungsparameter m unstetig von $m = 0$ auf $m = m_c$ springt. Der Wert des Ordnungsparameters wird als Absolutwert des effektiven Spins τ_i interpretiert.

Da die Moleküle endliche Systeme sind, sollte innerhalb eines Moleküls kein scharfer Ordnungs-Unordnungsübergang auftreten. Die Theorie kann deshalb realistischer gestaltet werden, indem der Übergang weicher gemacht wird. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass eine verschmierte Stufenfunktion (wie ein $\tanh x$) in den Betrag integriert wird. Dies wird im Folgenden über den Ausdruck

$$|\tau|^2(T) = \frac{\tanh[\alpha(T_c^K - T)] + 1}{2} \quad (6.19)$$

realisiert, wobei der Parameter α die Steigung des Übergangs festlegt und die kritische Temperatur durch Gleichung (6.18) gegeben ist.

Nun soll diese Theorie benutzt werden, um ein Bild des gesamten Systems zu erhalten, in dem jedes Molekül als ein effektiver Spin mit der Spinvariable τ_i betrachtet wird. Der Betrag von τ_i folgt dabei der Abhängigkeit aus Gleichung (6.19). In der geordneten Phase kann τ_i wieder q verschiedene Zustände⁸⁵ annehmen. In diesem Bild sind also Spins τ_i über eine Kopplungskonstante J auf einem Gitter verbunden, sodass jeder Spin vier nächste Nachbarn hat (siehe Abbildung 6.7). Für dieses effektive Gitter hat die Hamilton-Funktion die Form

$$H = -4J|\tau|^2(T) \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{\tau_i, \tau_j} \quad (6.20)$$

Es handelt sich also um ein normales Potts-Modell mit q Zuständen, einer temperaturabhängigen Kopplungskonstante und einer Koordinationszahl (Zahl nächster Nachbarn) von vier.

Dieses Modell hat, wie oben bereits beschrieben wurde, einen Phasenübergang erster Ordnung bei einer Temperatur von $T_c^{J|\tau|^2}$ (vgl. Gleichung (6.18)). Der Zusatzfaktor $|\tau|^2$ sorgt dafür, dass die Übergangslinie abgerundet wird. Das Volumen ändert nur die Lage des Phasenübergangs in der p - T -Ebene und sorgt dafür, dass für einen Druck $p > J/\nu_{HB}$ ⁸⁶ kein Phasenübergang mehr auftritt. Es kann aber stets in die Kopplungskonstante J durch $\tilde{J} = J - p\nu_{HB}$ absorbiert werden.

Da der Phasenübergang auftritt, wenn beide Kopplungen stark genug sind, hat die resultierende Phasengrenzlinie die in Abbildung

85 Die Variable τ_i wird also als Spin mit einem bestimmten Betrag (Gleichung (6.19)) und einer bestimmten Richtung (Zustände 0 bis $q - 1$) gesehen. Dabei wird angenommen, dass die vier Spins innerhalb des Moleküls gleich ausgerichtet sind, somit gibt es wieder q verschiedene Zustandsmöglichkeiten.

86 Wenn $p > J/\nu_{HB}$ gilt, ist die effektive Kopplung negativ und es ist keine langreichweitige Ordnung mehr möglich.

6.10 dargestellte Form. Es gibt somit wieder einen Phasenübergang über die gesamte K' - J' -Ebene ohne einen kritischen Endpunkt. Auch hier können die beiden Ebenen vertauscht werden und zuerst je zwei über J gepaarte Spins betrachtet werden, bevor diese als effektive Spins über die Kopplung K verbunden werden. Die Ergebnisse sind qualitativ identisch. Dieser Ansatz führt somit (wie der vorherige Ab-

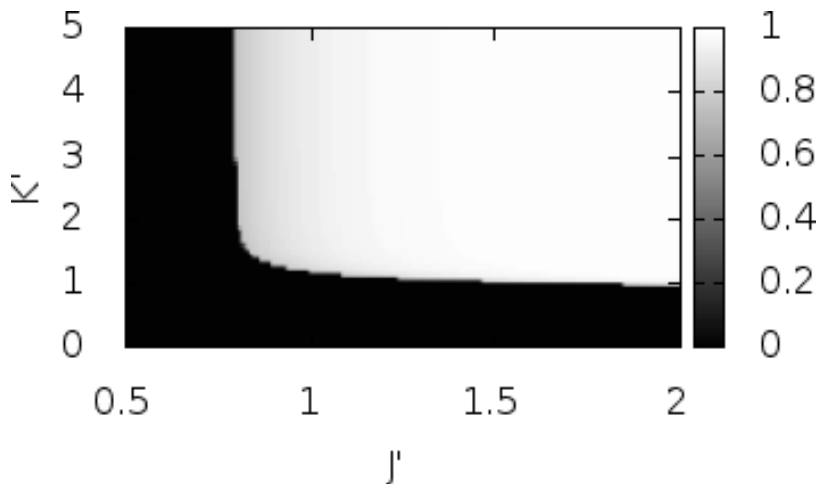


Abbildung 6.10: Das Potts-Modell mit zwei Kopplungskonstanten weist bei der Behandlung mit einem Mean-Field-Ansatz für die Gibbs-Energie einen Phasenübergang erster Ordnung in der K' - J' -Ebene auf. Gezeigt ist der Ordnungsparameter $m(J', K')$, der entlang des Phasenübergangs unstetig springt. Die sonstigen Parameterwerte sind $J = 1.0$, $K = 1.0$, $v_{\text{HB}} = 0.25$, $v_0 = 0.5$, $q = 6$, $\gamma = 4$. Das Phasendiagramm entspricht dem in Abbildung 6.3b gezeigten.

schnitt) auf ein Phasendiagramm mit einem Phasenübergang ohne kritischen Punkt.

6.2.3 Kritischer Punkt in vorherigen Publikationen

Die gezeigten Ergebnisse für das Zellenmodell verdeutlichen, dass in diesem Modell generisch zwar ein Phasenübergang erster Ordnung, aber kein kritischer Endpunkt des HDL-LDL-Übergangs auftritt. Dieses Erkenntnis steht allerdings im Widerspruch zu zuvor erhaltenen Ergebnissen [97, 98] für eine Mean-Field-Theorie des gleichen Modells. Daher soll im Folgenden diskutiert werden, wie die Mean-Field-Theorie in vorherigen Publikationen aufgebaut war und weshalb dort ein kritischer Punkt auftreten konnte.

Die Mean-Field-Theorie, die in Abschnitt 4.1.1.2 beschrieben ist, wird im Folgenden dahingehend vereinfacht, dass $n_i = 1$ gesetzt und das Volumen direkt in der Kopplungskonstanten $\tilde{J} = J - p v_{\text{HB}}$ absorbiert wird. Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich die Theorie dar-

auf, den Ausdruck für die Gibbs-Energie (die wegen der Ersetzung $\tilde{J} = J - p_{\text{vHB}}$ gleich der Freien Energie ist)

$$\begin{aligned} G &= F = H - TS \\ &= -N(\tilde{J} + 3K)p_{\sigma} - Nk_{\text{B}}T \left[n_{\sigma} \log n_{\sigma} + (1 - n_{\sigma}) \log \left(\frac{1 - n_{\sigma}}{q - 1} \right) \right] \end{aligned}$$

nach dem Ordnungsparameter zu minimieren. Dabei hängt G von den Funktionen p_{σ} und n_{σ} ab, die ebenfalls in Abschnitt 4.1.1.2 eingeführt wurden. Die Ausdrücke p_{σ} und n_{σ} hängen zusammen über

$$p_{\sigma} = n_{\sigma}^2 + \frac{(1 - n_{\sigma})^2}{q - 1}. \quad (6.21)$$

Entscheidend ist nun, dass der Ausdruck für p_{σ} über den Erwartungswert

$$\begin{aligned} p_{\sigma} &= \langle \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \rangle_{\text{h}} \\ &= \frac{e^{\frac{J+2h}{T}} + (q-1)e^{\frac{J}{T}}}{e^{\frac{J+2h}{T}} + (q-1) \left[e^{\frac{J}{T}} + 2e^{\frac{h}{T}} + (q-2) \right]} \end{aligned} \quad (6.22)$$

bestimmt wird. Hierbei ist $h = 3K(1 + (q-1)m)/q$ das Feld, das eine Potts-Variable durch die Wechselwirkung mit den anderen drei Variablen innerhalb des gleichen Moleküls spürt. Mit diesen Ausdrücken führt die Minimierung von $F = E - TS$ nach m auf einen Phasenübergang erster Ordnung mit einem kritischen Endpunkt.

Es stellt sich die Frage, worin der Unterschied zur in Abschnitt 6.2.2.2 präsentierten Theorie besteht. Tatsächlich liegt der Hauptunterschied in Gleichung (6.22). Hier wird ein konzeptioneller Unterschied in der Behandlung der beiden Kopplungen eingeführt, da die eine Kopplung über ein Feld und die andere über eine explizite Summe (bzw. einen thermodynamischen Erwartungswert) in die Theorie eingeht. Damit wird der kooperative Term, der gleiche Orientierungen innerhalb eines Moleküls bevorzugt, zu einem einheitlichen globalen Feld, das eine bestimmte Spin-Orientierung global bevorzugt. Das Mean-Field-Modell aus vorherigen Artikeln [97, 98] kombiniert somit die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn mit einem externen Feld. Das Potts-Modell mit einem externen Feld hat bekanntermaßen einen Phasenübergang erster Ordnung, der in einem kritischen Punkt endet [116]. Somit ist diese Umwandlung der kooperativen Wechselwirkung zu einem globalen Feld dafür verantwortlich, dass ein kritischer Punkt auftritt.

Mathematisch bricht das Feld die Symmetrie zwischen verschiedenen Spinorientierungen. In den in Abschnitt 6.2.2.2 vorgestellten

Varianten der Mean-Field-Theorie tritt der Ordnungsparameter stets in einer der beiden Formen

$$f_1(m) = \sum_i x_i^2 = \frac{m^2(q-1) + 1}{q}$$

$$f_2(m) = \sum_i x_i \log x_i$$

auf. Für beide Formen gilt $f_1'(m=0) = 0 = f_2'(m=0)$ und die zweiten Ableitungen erfüllen $f_1''(m=0) \neq 0 \neq f_2''(m=0)$. Dies stimmt sogar dann noch, wenn ein Volumenbeitrag zur Entropie addiert wird, der eine durch das ideale Gas motivierte Form

$$s_v(m) \propto \log v(m)$$

hat. Solange die Symmetrie gegeben ist, hat die Freie Energie stets ein Extremum bei $m = 0$. Die beiden Minima der Freien Energie können sich somit nicht annähern und in eines verschmelzen, wie es bei einem kritischen Punkt der Fall wäre. In den genannten Arbeiten [97, 98] wäre das gleiche Ergebnis erhalten worden, wenn statt $p_\sigma = \langle \delta_{\sigma_{ij}, \sigma_{ji}} \rangle_h$ direkt der Ausdruck (6.21) zusammen mit $n_\sigma = (1 + m(q-1))/q$ verwendet worden wäre, um eine Abhängigkeit $p_\sigma(m)$ zu erhalten. Dieser Aspekt wird beispielsweise auch in [117] diskutiert.

Im Anschluss an diese Diskussion der formalen Unterschiede zwischen den verschiedenen Mean-Field-Behandlungen soll im folgenden Abschnitt die physikalische Bedeutung der Beschreibungen diskutiert werden. Es wird argumentiert, dass zur Modellierung von flüssigem Wasser die Einführung eines Terms, der linear in m ist, physikalisch sinnvoll ist.

6.2.4 Motivation für einen linearen Beitrag zur Freien Energie

Im vorherigen Abschnitt wurde diskutiert, dass das Zellenmodell im hochdichten Grenzfall generisch keinen kritischen Endpunkt aufweist. Jedoch wurde in vorherigen Publikationen durch Einführung einer linearen Abhängigkeit vom Ordnungsparameter m ein kritischer Endpunkt erhalten. Auch wenn das Verfahren in den Publikationen eher zufällig wirkt, gibt es doch gute Gründe dafür, einen derartigen linearen Term in die Theorie aufzunehmen. Diese sollen in diesem Abschnitt diskutiert werden.

6.2.4.1 Art und Wert des Ordnungsparameters

Das Zellenmodell hat in seiner ursprünglichen Formulierung eine langreichweitige Ordnung, wenn die LDL-Phase vorliegt. Diese Ordnung ist in echtem flüssigen Wasser allerdings nicht gegeben, sondern liegt nur in den Eisphasen vor. Dies führt zur ersten Schlussfolgerung, dass der Anteil von Spins, die in eine Vorzugsorientierung

zeigen, nicht der geeignetste Ordnungsparameter für flüssiges Wasser ist, da er mit einer langreichweitigen Ordnung einhergeht (vgl. auch [117]).

Dennoch weist Wasser auch in der flüssigen Phase ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen auf, das sich über das gesamte System erstreckt. Ein besserer Ordnungsparameter für Wasser wäre daher der Anteil von Spins, der Teil einer Wasserstoffbrückenbindung ist. Diese Größe geht nicht mit einer globalen bevorzugten Richtung einher, auch wenn ein Wert von 0 weiterhin mit komplett zufällig verteilten Spins assoziiert ist.

Damit wird der zweite kritische Aspekt deutlich: Es gibt keinen Grund, warum der Wert des Ordnungsparameters in der ungeordneten (HDL-)Phase $m = 0$ sein sollte. Auch in hochdichtem Wasser sollte es Wasserstoffbrückenbindungen geben, wenn auch weniger als in der (offeneren) LDL-Phase. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, gibt es bei der Mean-Field-Formulierung aus Abschnitt 6.2.2.2 jedoch stets die Lösung $m = 0$, was nicht realistisch ist. Wenn der Ordnungsparameter in beiden Phasen ungleich 0 sein soll, muss ein linearer Term in m vorhanden sein.

6.2.4.2 Abwandlung des Zellenmodells

Als Beispiel, um die mögliche Bedeutung eines linearen Terms zu veranschaulichen, soll das ursprüngliche Zellenmodell in einer veränderten Form betrachtet werden. In diesem neuen Modell können Wasserstoffbrückenbindungen nicht nur dann ausgebildet werden, wenn $|\sigma_{ij} - \sigma_{ji}| = 0$ ist, sondern auch dann, wenn $|\sigma_{ij} - \sigma_{ji}| \leq 1$ gilt. Diese Anpassung soll modellieren, dass in flüssigem Wasser keine perfekte kristalline Anordnung von wasserstoffgebundenen Molekülen herrscht, sondern beispielsweise auch andere Winkel angenommen werden können, die nicht mit einer kristallinen Struktur vereinbar sind. In diesem neuen Modell sollen nun die Bindungen zwischen Armen verschiedener Moleküle (also z. B. zwischen σ_{ij} und σ_{ji}) als eigene Variablen b_{ij} betrachtet werden, die zwei verschiedene Zustände annehmen können: einen niederenergetischen Zustand 1, wenn $|\sigma_{ij} - \sigma_{ji}| \leq 1$ gilt, oder einen höherenergetischen Zustand 0. Unter der Annahme, dass die Zustände der Bindungsvariablen unabhängig voneinander eingenommen werden können, hat die Hamilton-Funktion die Gestalt

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{b_{ij}, 1} .$$

Dies ist die Hamilton-Funktion eines Ising-Systems in einem externen Feld ohne jede Wechselwirkung zwischen den Spins. Die Bindungsvariablen sind in Wirklichkeit nicht völlig unabhängig voneinander, weshalb eine Wechselwirkung zwischen den Spins hinzugefügt wer-

den müsste. Dies würde auf ein Ising-Modell mit Wechselwirkungen im externen Feld führen.

Dieses abgewandelte Modell zeigt somit, dass die Beschreibung eines Systems ohne langreichweitige Ordnung (wie es für flüssiges Wasser der Fall ist) durch ein Ising- (bzw. Potts-) Modell mit einem externen Feld direkt aus dem ursprünglichen Zellenmodell motiviert werden kann. Ein linearer Term im Ordnungsparameter (ein externes Feld) ist somit ein plausibler Bestandteil eines Mean-Field-Ansatzes für ein Potts-Modell für flüssiges Wasser.

6.3 DISKUSSION

In diesem Kapitel wurde dargelegt, dass das Zellenmodell, welches von Sastry 1996 vorgestellt [14] und von Franzese und Stanley erweitert wurde [96], im Grenzfall hoher Dichte als Potts-Modell neu formuliert werden kann. In dieser Formulierung ergibt sich aus verschiedenen Überlegungen (Abschnitte 6.2.1 und 6.2.2), dass ein generisches Phasendiagramm dieses Modells einen Phasenübergang ohne einen kritischen Punkt enthält. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu vorherigen Resultaten, bei denen für das Modell ein kritischer Punkt gefunden wurde [97, 98]. Diese Diskrepanz wird in Abschnitt 6.2.3 dadurch erklärt, dass die Mean-Field-Theorie anderer Autoren effektiv ein Potts-Modell mit einem externen Feld behandelt. Für diese Formulierung, bei der ein linearer Term im Ordnungsparameter auftritt, gibt es in Hinblick auf echtes Wasser gute Gründe, wie in Abschnitt 6.2.4 diskutiert wird.

Als Limitation der Untersuchung ist zu nennen, dass in diesem Kapitel stets der Grenzfall hoher Dichte (bzw. Besetzungszahl $n_i = 1$ für alle i) betrachtet wurde. Natürlich könnte auch der allgemeinere Fall $n_i \neq 1$ analysiert werden, bei dem ein weitaus komplexeres Verhalten zu erwarten ist. Es ist jedoch zu bemerken, dass beispielsweise in der Publikation von Mazza et al. [97] der kritische Punkt des HDL-LDL-Übergangs stets in einer Region der p - T -Ebene beobachtet wurde, in der $n = 1$ gilt. Insofern sind die Erkenntnisse und Schlussfolgerungen über den HDL-LDL-Übergang, die in diesem Kapitel erhalten wurden, gültig für die dort vorgenommenen Untersuchungen.

Eine weitere Einschränkung der Diskussion betrifft die Monte-Carlo-Simulationen des Zellenmodells, die in mehreren Artikeln [97, 98] beschrieben wurden und in denen ebenfalls ein kritischer Punkt gefunden wurde. Auf jene Simulationen wurde in diesem Kapitel nicht näher eingegangen. Hierzu ist zu bemerken, dass in den Simulationen ebenfalls ein abgewandeltes Modell betrachtet wurde, bei dem die Van-der-Waals-Anziehung ϵ (vgl. Abschnitt 4.1.1.2 bzw. Gleichung (4.1)) durch ein allgemeines Potential ersetzt wurde. Insofern betrachten auch die Monte-Carlo-Simulationen nicht das Originalmodell; die

Untersuchungen in den genannten Publikationen betrafen vielmehr eine abgewandelte Variante des Zellenmodells.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass ein häufig untersuchtes Modell für Wasser generisch einen Phasenübergang erster Ordnung ohne einen kritischen Punkt zeigt, was im Widerspruch zu vorherigen Ergebnissen steht. In den von anderen Autoren betrachteten Mean-Field-Näherungen wurde jedoch stets eine realistischere Abwandlung des Modells untersucht, die im Einklang mit dem LLCSP-Szenario steht. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurde, ist für echtes Wasser nicht bekannt, ob ein Phasenübergang bzw. ein kritischer Punkt im unterkühlten Bereich vorliegen oder nicht. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel zeigen, dass das ursprüngliche Zellenmodell im hochdichten Grenzfall dem CPF-Szenario (siehe Abschnitt 2.1.2) entspricht. Jedoch liegt in diesem Modell in der LDL-Phase eine langreichweitige Ordnung vor, wie sie eigentlich eher zu einem Kristall passen würde. Wird dieses Modell abgewandelt und um für flüssiges Wasser realistischere Elemente erweitert, so tritt ein kritischer Punkt auf und es wird das LLCSP-Szenario beobachtet. Die Untersuchungen dieses Kapitels können somit als Untermauerung des LLCSP-Szenarios verstanden werden.

FAZIT

Die besonderen Eigenschaften von Wasser, die sich in verschiedenen Anomalien äußern, ziehen seit langem das Interesse der Forschungsgemeinde auf sich. Auch wenn einzelne mikroskopische Mechanismen zu ihrer Erklärung identifiziert werden konnten, fehlt doch ein einheitliches Bild, das die besonderen Eigenschaften von Wasser erklärt. Das Phasenverhalten von unterkühltem Wasser wird ebenfalls seit vielen Jahren untersucht und ist ein wichtiger Baustein beim Verständnis von Wasser. Es wurden verschiedene Szenarien vorgeschlagen, die das Phasendiagramm von Wasser im unterkühlten Bereich beschreiben könnten. Bis heute ist jedoch unklar, welche dieser Hypothesen für Wasser zutrifft. Um die Eigenschaften von Wasser genauer zu verstehen, werden verschiedenste Modelle untersucht, die sich ähnlich wie Wasser verhalten. Die Bandbreite reicht dabei von detaillierten molekularen Modellen bis zu sehr einfachen und abstrakten Modellen. Die Modelle in der letzteren Klasse spielen eine besondere Rolle, da dort eine umfassende Analyse des Phasendiagramms, auch unter Variation verschiedener Parameter, möglich ist. Wenn verschiedene Modelle, die ähnliche Eigenschaften wie Wasser aufweisen, recht generisch eines der vermuteten Szenarien erfüllen, ist dies ein Hinweis darauf, dass dieses Szenario für Wasser eine realistische Option ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene einfache Wassermodelle untersucht und verglichen. Bereits sehr simple Modelle können das Phasendiagramm von Wasser sowie mehrere Anomalien erzeugen. Aus den Modellen konnten einige grundlegende Prinzipien abgeleitet werden, die in einem realistischen Wassermodell enthalten sein sollten. In Bezug auf die verschiedenen Szenarien für unterkühltes Wasser wurde in dieser Arbeit beobachtet, dass die einfachen Modelle relativ generisch einen HDL-LDL-Übergang aufweisen, wenn starke Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden können. Da dies in echtem Wasser der Fall ist, unterstützt diese Arbeit somit die Hypothesen, die einen Phasenübergang im unterkühlten Bereich postulieren.

Im ersten Teil der Arbeit wurde ein einfaches Wassermodell, das BNJ-Modell, vorgestellt, das auf zwei anderen Modellen aufbaut. Das BNJ-Modell weist lediglich drei Bestandteile auf: Es beschreibt ein eindimensionales System, es existiert eine Paarwechselwirkung zwischen benachbarten Teilchen und das Modell beinhaltet eine globale

Anziehung, die ein kleineres Volumen bevorzugt. Trotz dieser Einfachheit ist es in der Lage, verschiedene charakteristische Eigenschaften von Wasser zu reproduzieren, wie drei Anomalien, den Flüssig-Gas-Übergang und, bei geeigneter Wahl der Parameter, einen HDL-LDL-Übergang. Diese Untersuchung zeigte, wie einfach ein Modell sein kann, das sich wasserähnlich verhält. Es wurde offensichtlich, dass die Implementierung zweier sehr generischer Eigenschaften, die für Wasser zutreffen, bereits ausreicht, um wasserähnliches Verhalten zu erzeugen: Wasserstoffbrückenbindungen werden als ein energetisch günstiger Zustand modelliert, der mit einem lokal größeren Abstand der Teilchen verbunden ist. Zudem liegt eine generelle Anziehung zwischen den Teilchen vor, die energetisch ein kleineres Volumen bevorzugt. Diese Zutaten genügen bereits, um mehrere Anomalien und zwei Phasenübergänge zu erhalten. Es wurde jedoch auch deutlich, dass die Wasserstoffbrückenbindungen eine gewisse Stärke aufweisen müssen, damit ein HDL-LDL-Übergang auftritt.

Das BNJ-Modell wurde im zweiten Teil mit zwei anderen, vielfach untersuchten Modellen, dem Zellenmodell und dem $3S_3W$ -Modell, verglichen und es wurden verschiedene Gemeinsamkeiten herausgestellt. So zeigen alle drei Modelle ein Phasendiagramm mit einem Flüssig-Gas- und einem Flüssig-Flüssig-Übergang mit zugehörigen kritischen Punkten. Zudem weisen die Modelle drei Anomalien auf, die charakteristisch für Wasser sind. Diese ähnlichen Eigenschaften sind zunächst verblüffend, denn die drei Modelle sind mikroskopisch sehr unterschiedlich motiviert. Im Gegensatz zum eindimensionalen, räumlich kontinuierlichen BNJ-Modell ist das Zellenmodell ein Gittermodell, das in verschiedenen Dimensionen formuliert werden kann. Das $3S_3W$ -Modell schließlich stellt ein zweidimensionales Modell dar, das nur wenige diskrete Konfigurationen erlaubt. Es zeigte sich jedoch, dass alle drei Modelle eine gemeinsame Grundlage haben: Es können stets je drei mikroskopische Zustände definiert werden, die von einer Gruppe benachbarter Teilchen angenommen werden können. Die Besetzung dieser Zustände in verschiedenen Regionen der p-T-Ebene ist in allen drei Modellen sehr ähnlich. Durch den Vergleich der drei Modelle konnte somit ein grundlegendes Prinzip identifiziert werden, das in diesen Wassermodellen implementiert ist.

Aufbauend auf dieser Erkenntnis wurde im dritten Teil ein noch einfacheres Modell vorgeschlagen, das als Essenz der drei Modelle verstanden werden kann. In diesem Modell gibt es nur drei Zustände, die von Teilchengruppen besetzt werden können. Zudem liegt eine globale Anziehung wie im BNJ-Modell vor. Bereits dieses einfache, abstrakte Modell kann ähnlich wirklichkeitsnahe Ergebnisse wie die drei zuvor betrachteten Modelle erzielen, wenn die Parameter geeignet gewählt werden. Es liefert einen Hinweis darauf, welches Prinzip

hinter den drei Phasen von Wasser steckt und welche Bausteine in einem Wassermodell vorhanden sein müssen, damit ein wasserähnliches Verhalten erzeugt wird. Insgesamt kann hier festgestellt werden, dass eine Antikorrelation zwischen Volumen und Energie (für Zustände hoher Dichte, also in der Flüssigkeit) als Bestandteil eines Wassermodells essentiell ist. Ob dies durch eine lokal tetraederartige Anordnung der Moleküle erreicht wird, was von vielen Autoren als wesentliche Eigenschaft der Wasserstruktur angesehen wird, oder durch eine andere Realisierung erreicht wird, ist nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nicht ausschlaggebend.

Im letzten Teil wurde eins der beiden Vergleichsmodelle, das Zellenmodell, nochmals getrennt untersucht und im Grenzfall hoher Dichte (also in der flüssigen Phase) als Potts-Modell umformuliert. Mit dieser Formulierung konnten neue Erkenntnisse über dieses Modell gewonnen werden. Es zeigte sich, dass das generische Verhalten des Modells ein Phasenübergang erster Ordnung zwischen zwei Flüssigkeiten ohne kritischen Punkt ist. Dies steht im Widerspruch zu bisherigen Ergebnissen für das Modell, in denen das LLCP-Szenario beobachtet wurde. Es konnte aber gezeigt werden, dass bei einer realistischen Theorie für dieses Modell ein kritischer Punkt auftreten sollte. Dieser Abschnitt wirft ein neues Licht auf die Untersuchungen und Ergebnisse, die bisher mit diesem Modell erhalten wurden. Das LLCP-Szenario wird nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nicht mit dem ursprünglichen Modell erhalten. Es tritt aber auf, wenn eine bestimmte Anpassung der Theorie gemacht wird, die für Wasser plausibler scheint als das ursprüngliche Modell. Somit wurde gezeigt, dass ein Modell (bzw. eine Mean-Field-Theorie) für flüssiges Wasser bestimmten Anforderungen genügen sollte, damit realistische Ergebnisse erhalten werden können. In diesem Sinne ist auch dieser Teil relevant für alle bestehenden und neuen, vereinfachten Modelle für Wasser.

Globale Anziehung in Analogie zur Van-der-Waals-Gleichung

Die Van-der-Waals-Gleichung stellt eine Erweiterung der idealen Gasgleichung (mit Eigenvolumen) dar, bei der der Druck durch eine interne Anziehung verringert wird. Im Folgenden sollen zwei Aspekte näher erläutert werden: Einerseits soll erklärt werden, wie die Anziehung im Van-der-Waals-Gas auf andere Theorien übertragen werden kann, und andererseits, wie dieser Term einen Phasenübergang erzeugen kann.

A.1 Einbindung in eine andere Theorie

Die Ausführungen dieses Abschnitts lehnen sich zum Teil an Appendix B der Veröffentlichung von Truskett und Dill [74] an. Beim Übergang von einem idealen Gas mit Eigenvolumen zum Van-der-Waals-Gas wird der Druck durch einen volumenabhängigen Term erniedrigt. Das ideale Gas, bei dem jedes Teilchen ein Eigenvolumen b hat, wird durch die Gleichung

$$v - b = \frac{k_B T}{p} \quad (\text{A.1})$$

beschrieben, während im Van-der-Waals-Gas

$$v - b = \frac{k_B T}{p + \frac{a}{v^2}} \quad (\text{A.2})$$

gilt. Bei gleichen Werten von Temperatur und spezifischem Volumen nimmt also der Druck einen kleineren Wert an. Wenn man mit dem Index 0 das ursprüngliche System bezeichnet, gilt

$$p_0 = p + \frac{a}{v^2}. \quad (\text{A.3})$$

Die spezifische Freie Energie $f(T, v)$ und die spezifische Gibbs-Energie $g(T, p)$ müssen nun auch entsprechend angepasst werden: Da alle physikalischen Größen identisch sein müssen, wenn jedes Auftreten von p durch $p + a/v^2$ ersetzt wird, kann wegen

$$p = -\frac{\partial f(T, v)}{\partial v} = p_0 - \frac{a}{v^2}$$

für die Freie Energie des neuen Systems

$$f(T, v) = f_0(T, v) - \frac{a}{v}$$

gefolgert werden. Dies entspricht somit einem Wechselwirkungspotential

$$U(v) = -\frac{a}{v}.$$

Daraus folgt für die Gibbs-Energie

$$\begin{aligned} g(T, p) &= f(v(T, p), T) + pv(T, p) \\ &= f_0 - \frac{a}{v} + p_0v - \frac{a}{v^2}v \\ &= g_0 - \frac{2a}{v}. \end{aligned}$$

Dieses Vorgehen kann nun auf ein beliebiges anderes Modell (wie z.B. das eindimensionale Modell aus Kapitel 3) übertragen werden, bei dem die Gibbs-Energie bekannt ist. Um Volumen und Gibbs-Energie aus dem reinen Modell (Index 0) zu erhalten, wird die Ersetzung

$$v(T, p) = v_0\left(T, p + \frac{a}{v^2}\right) \quad (\text{A.4})$$

$$g(T, p) = g_0\left(T, p + \frac{a}{v^2}\right) - \frac{2a}{v} \quad (\text{A.5})$$

gemacht. Diese volumenabhängige Ersetzung sorgt für eine globale Anziehung und kann zu Phasenübergängen führen, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird.

A.2 ERZEUGUNG VON PHASENÜBERGÄNGEN

Das eindimensionale Modell von Ben-Naim [18] kann bereits die Anomalien von ρ , κ_T und c_p reproduzieren und einen Crossover zwischen einer HDL- und einer LDL-Substanz erzeugen. Allerdings weist dieses Modell keinen echten Phasenübergang auf. Wird hingegen das BNJ-Modell aus Kapitel 3 betrachtet, bei dem die Ersetzungen (A.4) und (A.5) gemacht werden, können sogar zwei Phasenübergänge auftreten [77]. Gleiches gilt für das $3S_3W$ -Modell, das ebenfalls nur unter Berücksichtigung von (A.4) und (A.5) Phasenübergänge zeigt. Es stellt sich somit die Frage, warum diese Ersetzungen zu Phasenübergängen führen. Dies soll hier anschaulich erklärt werden.

Dazu werden isotherme Kurven von $v_0(p)$ (also dem Ausdruck ohne globale Anziehung) und $v(p) = v_0(p + a/v^2)$ betrachtet. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, wird bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur der Druck erniedrigt. Durch die Ersetzung

$$p \rightarrow p + \frac{a}{v^2}$$

wird somit die Kurve $v(p)$ im Vergleich zu $v_0(p)$ verzerrt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung A.1 veranschaulicht. Ein kleines Volumen wird zu sehr viel niedrigeren Drücken verschoben (da a/v^2 groß ist), während ein großes Volumen wegen $a/v^2 \approx 0$ fast keine Änderung

des Drucks hervorruft. Durch die volumenabhängige Verschiebung können Mehrdeutigkeiten in der Funktion $v(p)$ auftreten, insbesondere dann, wenn das Originalmodell bereits einen steilen Abfall in der Funktion $v(p)$ aufweist. Das ist beispielsweise beim BN-Modell der Fall. Dort tritt bereits im reinen Modell ein steiler Übergang zwischen zwei Volumina auf, der durch die Ersetzung (A.4) zu einem mehrdeutigen Bereich von $v(p)$ führt.

Wenn es mehrere gültige Entsprechungen $v_1(p)$, $v_2(p)$ etc. gibt, müssen diese in die Gibbs-Energie (A.5) eingesetzt werden. Das Volumen mit der minimalen Gibbs-Energie stellt dann den Gleichgewichtswert dar. Mit Variation von T und p kann diese Minimierung zu einer Unstetigkeit in v führen, wenn beispielsweise plötzlich nicht mehr die größte Lösung für $v(p)$, sondern die kleinste Lösung die Gibbs-Energie minimiert. Dies entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung, an dem sich das Volumen unstetig ändert.

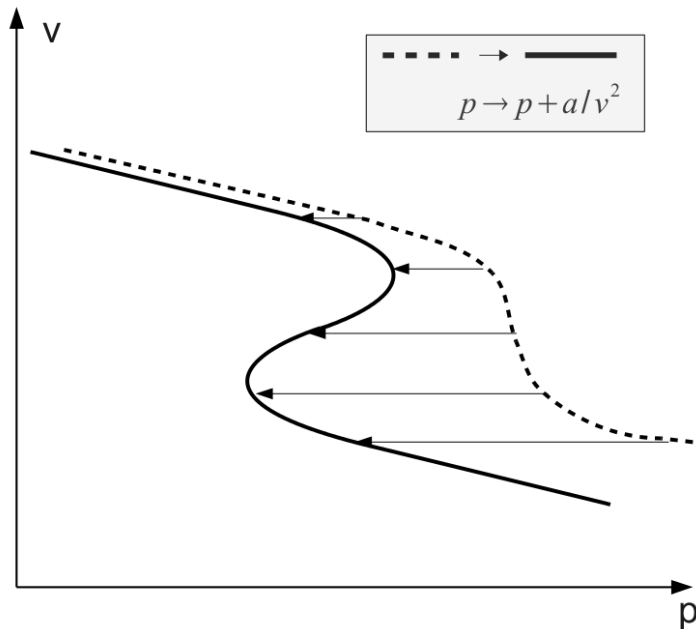


Abbildung A.1: Der Effekt der Van-der-Waals-Anziehung auf die Funktion $v(p)$. In steil abfallenden Regionen kann die Ersetzung $p \rightarrow p + a/v^2$ zur Koexistenz von verschiedenen Volumina führen.

Zusammenfassend kann also die Einbindung einer Van-der-Waals-Anziehung zu Mehrdeutigkeiten in der Abhängigkeit $v(p)$ führen und hierdurch Phasenübergänge erster Ordnung hervorrufen.

NUMERISCHE BEHANDLUNG DER VERSCHIEDENEN MODELLE

In diesem Abschnitt soll genauer beschrieben werden, wie die numerische Auswertung der behandelten Modelle erfolgt ist. Dabei wird nacheinander auf die verschiedenen Modelle aus Kapitel 3 bis 5 eingegangen.

B.1 BEN-NAIM-JAGLA-MODELL

Für das reine BN-Modell (vgl. Abschnitt 3.1.1) können die Zustandssumme und die Gibbs-Energie und somit auch alle abgeleiteten Größen analytisch bestimmt werden. Das spezifische Volumen ist beispielsweise gegeben durch

$$v(T, p) = \frac{\partial g}{\partial p} \Big|_T = \frac{1}{\beta p} + \frac{\sigma_1 + (e^{-\beta \epsilon} - 1)e^{-\beta p(\sigma_2 - \sigma_1)} [\sigma_2 - (\sigma_2 + \delta)e^{-\beta p \delta}]}{1 + (e^{-\beta \epsilon} - 1)e^{-\beta p(\sigma_2 - \sigma_1)}(1 - e^{-\beta p \delta})}.$$

Um eine globale Anziehung zu berücksichtigen, wird die Ersetzung gemacht, die in Appendix A motiviert und erläutert wird: In dem Ausdruck für v werden alle Terme p durch $p + a/v^2$ ersetzt. Dies führt auf eine implizite Gleichung für $v(T, p)$, denn die Variable v tritt auf beiden Seiten auf und die Gleichung kann nicht nach v aufgelöst werden. Diese Gleichung kann jedoch numerisch behandelt werden. Gesucht sind daher die Nullstellen der Funktion

$$N(v) = \frac{\sigma_1 + (e^{-\beta \epsilon} - 1)e^{-\beta(p + \frac{a}{v^2})(\sigma_2 - \sigma_1)} [\sigma_2 - (\sigma_2 + \delta)e^{-\beta(p + \frac{a}{v^2})\delta}]}{1 + (e^{-\beta \epsilon} - 1)e^{-\beta(p + \frac{a}{v^2})(\sigma_2 - \sigma_1)}(1 - e^{-\beta(p + \frac{a}{v^2})\delta})} + \frac{1}{\beta(p + \frac{a}{v^2})} - v.$$

Die Nullstellensuche erfolgt in dieser Arbeit mit Python (Version 2.7.3) und der in SciPy (Version 0.10.1) implementierten Funktion *brentq*, die das Brent-Verfahren verwendet. Dabei wird ausgenutzt, dass $N(v)$ an den Grenzen des Intervalls $[0.33, 10^9]$ stets verschiedene Vorzeichen aufweist⁸⁷, weshalb mindestens eine Nullstelle im Intervall liegt. Diese kann mit dem Brent-Verfahren, das eine Weiterentwicklung der Bisektion darstellt, identifiziert werden. Ist eine Null-

⁸⁷ In $N(v)$ dominiert für große v der letzte Term $-v$, weshalb der Grenzwert für große v gleich $-\infty$ ist. Für kleine v ist $N(v)$ hingegen stets positiv.

stelle gefunden, wird nach bis zu zwei weiteren gesucht, indem ausgehend von der Nullstelle rechts und links nach einem weiteren Vorzeichenwechsel gesucht wird (in Schritten von 0.01, maximal 10000 Schritte). Es wird exemplarisch an Randpunkten der p - T -Ebene überprüft, dass mit diesem Verfahren auch Nullstellen bei großen Werten von v gefunden werden. Bei dieser Methode kann es vorkommen, dass zwei sehr dicht liegende Nullstellen nicht erfasst werden. Allerdings ist in diesem Fall zu erwarten, dass bei benachbarten Gitterpunkten in der p - T -Ebene ein größerer Abstand der Nullstellen auftritt. Wenn die Anzahl der Lösungen sich von 1 auf 3 ändert, also ein kritischer Punkt gefunden wird, wird deshalb die Funktion $N(v)$ nochmals oberhalb und unterhalb dieses Punktes betrachtet und auf Nullstellen hin überprüft.

Bei der beschriebenen Suche können eine bis drei Lösungen gefunden werden. Mehrere Lösungen weisen auf eine Phasenkoexistenz hin, in diesem Fall muss die stabile Phase durch Einsetzen in die Gibbs-Energie (Gleichung (3.11)) ermittelt werden: Das Volumen, das auf die niedrigste Gibbs-Energie führt, entspricht der stabilen Phase.

Mit diesem Vorgehen wird je ein Wert von v und g bei gegebenem Zustand (T, p) erhalten. Die p - T -Ebene wird in Kapitel 3 auf einem Gitter evaluiert, wobei als Schrittweite für die Temperatur $\Delta T = 0.01$ gewählt wird. Für den Druck wird $\Delta p = 0.01$ für $p \in [0, 2]$ und $\Delta p = 1$ für $p \in [2, 50]$ gesetzt.

Hiernach werden die Ableitungen von g und v numerisch angenähert durch Differenzenquotienten, beispielsweise für κ_T

$$\kappa_T(T, p) = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \approx \frac{1}{v(T, p)} \frac{v(T, p + \Delta p) - v(T, p)}{\Delta p}.$$

Zu dieser Behandlung des BNJ-Modells in Kapitel 3 ist zu bemerken, dass die Werte von T zwar äquidistant variiert wurden, bei p jedoch für $p > 2$ aus Rechenzeitgründen nur noch Schrittweiten von $\Delta p = 1$ angesetzt wurden. Dies führt dazu, dass die Ableitungen nicht überall die gleiche Genauigkeit aufweisen. Da das Modell jedoch ohnehin nur auf sein qualitatives Verhalten hin untersucht wurde, hat diese Ungenauigkeit keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Arbeit⁸⁸.

In Kapitel 4 wird das BNJ-Modell wieder aufgegriffen. Es wird dort mit leicht veränderten Parametern und auf einem anderen Gitter untersucht. Dabei wird für T als Schrittweite $\Delta T = 0.01$ und für p eine logarithmisch äquidistante Skala mit $\log_{10}(p_{i+1}/p_i) = 0.1$ gewählt⁸⁹.

⁸⁸ Zur Bestimmung des kritischen Punktes wurde eine bessere Auflösung verwendet, allerdings führt jedes Gitter mit einem endlichen Gitterabstand zu einer beschränkten Genauigkeit.

⁸⁹ Die logarithmische Skala für den Druck in Kapitel 4 ist durch die Publikationen [75, 74] motiviert, da dort das Phasendiagramm stets mit logarithmischer p -Skala gezeigt wurde. Auch in Kapitel 3 sind die Abbildungen zur besseren Vergleichbar-

Für das BNJ-Modell wie es in Kapitel 4 behandelt wird, liegt ein kritischer Punkt bei $T_c^G = 1.035$ und $p_c^G = 1.014$ vor. Bei den Ergebnissen, die beispielsweise in Abbildung 4.3f gezeigt sind, sind somit T und p in Einheiten dieser kritischen Parameter gezeigt⁹⁰

B.2 ZELLENMODELL

In diesem Modell wird die Gibbs-Energie g als Funktion der Variablen (n, m) aufgestellt, nach denen g für jeden Zustand (T, p) minimiert wird. Somit muss für gegebenes (T, p) die Kombination von (n, m) gesucht werden, bei der g minimal wird. n und m liegen dabei beide im Intervall $[0, 1]$. Die Suche erfolgt numerisch und führt zu einer Bestimmung von n und m auf eine Genauigkeit von 0.001.

Das Gitter in der p - T -Ebene mit den Originalvariablen (vgl. Abschnitt 4.1.1.2) liegt bei diesem Modell in den Intervallen $T \in [0.005, 2.12]$ und $p \in [0.001, 10]$. Das Gitter ist linear in T und logarithmisch in p gewählt zu $\Delta T = 0.005$ und $\log_{10} p_{i+1}/p_i = 0.025$ (vgl. Fußnote 89). Hiermit wird ein kritischer Punkt des Flüssig-Gas-Übergangs gefunden, der mit den in Kapitel 4 beschriebenen Parametern bei $T_c^G = 1.06$ und $p_c^G = 0.19$ liegt. Für alle folgenden Auswertungen und in allen Abbildungen (z. B. Abbildung 4.3b) sind T und p in Einheiten dieses kritischen Punktes angegeben.

B.3 3S3W-MODELL

Hier ist das Vorgehen sehr ähnlich zum BNJ-Modell, da auch hier eine Funktion $N(v)$ aufgestellt werden kann, deren Nullstellen gesucht werden müssen. Die eingesetzten Werte liegen in den Intervallen $T \in [0.005, 2.0]$ und $p \in [0.001, 100]$. Wie im Zellenmodell sind die Schrittweiten für T linear und für p logarithmisch gewählt zu $\Delta T = 0.005$ und $\log_{10} p_{i+1}/p_i = 0.125$ (vgl. Fußnote 89).

Der kritische Punkt des Flüssig-Gas-Übergangs liegt in diesem Modell bei $T_c^G = 0.305$ und $p_c^G = 0.0316$. Für alle folgenden Auswertungen und in allen Abbildungen (z. B. Abbildung 4.3b) sind T und p in Einheiten dieses kritischen Punktes angegeben.

keit mit Kapitel 4 mit logarithmischer Achseneinteilung des Drucks gezeigt, dort ist das zugrundeliegende Gitter aber linear gewesen. Die Genauigkeit der Ableitungen von g wird in Kapitel 4 mit wachsendem Druck schlechter. Hier sei angemerkt, dass in allen Modellen testweise lineare und exponentielle Druckabstände gewählt wurden, um die Gültigkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Die qualitativen Ergebnisse sind hiervon stets unberührt.

⁹⁰ Es ist zu bemerken, dass die Schrittweiten in den drei Modellen unterschiedlich gewählt sind, was zunächst an den verschiedenen Rechenzeiten der Modelle lag. Durch die jeweilige Umskalierung der Einheiten auf T_c und p_c ergeben sich zusätzliche Unterschiede. Allerdings soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass überprüft wurde, dass qualitative Eigenschaften hiervon nicht beeinflusst sind und an keiner Stelle in dieser Arbeit Schlussfolgerungen aus quantitativen Ergebnissen gezogen werden.

B.4 DREIZUSTANDSMODELL

Im Dreizustandsmodell wird wie im BNJ- und im $3S_3W$ -Modell eine Funktion $N(v)$ aufgestellt, deren Nullstellen für jeden Zustand (T, p) gesucht werden. Auch hier wird, wie in Abschnitt B.1 beschrieben, die in Python bzw. SciPy implementierte Funktion `brentq` benutzt.

Das Gitter in der p - T -Ebene liegt im Bereich $T \in [0.02, 2]$ und $p \in [0.0001, 10]$, wobei $\Delta T = 0.01$ und $\log_{10}(p_{i+1}/p_i) = 0.05$ gewählt wird. Auch hier wird nach bis zu drei Nullstellen gesucht. Exemplarisch wurde bei der Untersuchung der vier Szenarien auch nach bis zu fünf Nullstellen gesucht, die auftreten können, wenn die beiden Phasenübergänge zu nahe beieinander liegen. Für die Standardwerte mit dem LLC-Scenario ist dies jedoch nicht die Regel.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] FRANKS, F.: *Water: A Matrix of Life*. Cambridge, England: The Royal Society of Chemistry, 2000.
- [2] LEVY, Y. und J.N. ONUCHIC: *Water Mediation in Protein Folding and Molecular Recognition*. Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure, 35:389–415, 2006.
- [3] FAHRENHEIT, D.G.: *Experimenta & Observationes De Congelatione Aquae in Vacuo Factae a D. G. Fahrenheit, R. S. S.* Philosophical Transactions, 33:78–84, 1724.
- [4] RÖNTGEN, W.C.: *Ueber die constitution des flüssigen Wassers*. Annalen der Physik und Chemie, 45:91, 1892.
- [5] BRIDGMAN, P.W.: *Water, in the liquid and five solid forms, under pressure*. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences, 47:441–558, 1912.
- [6] STANLEY, H.E., P. KUMAR, L. XU, Z. YAN, M.G. MAZZA, S.V. BULDYREV, S.-H. CHEN und F. MALLAMACE: *The puzzling unsolved mysteries of liquid water: Some recent progress*. Physica A, 386:729–743, 2007.
- [7] NEZBEDA, I. und J. JIRSAK: *Water and aqueous solutions: simple non-speculative model approach*. Physical Chemistry Chemical Physics, 13:19689–19703, 2011.
- [8] CHO, C.H., S. SINGH und G.W. ROBINSON: *Understanding all of water's anomalies with a nonlocal potential*. Journal of Chemical Physics, 107:7979–7988, 1997.
- [9] ANGELL, C.A., R.D. BRESSEL, M. HEMMATI, E.J. SARE und J.C. TUCKER: *Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid–liquid phase transitions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2:1559–1566, 2000.
- [10] BERTRAND, C., Y. ZHANG und S.-H. CHEN: *Deeply-cooled water under strong confinement: neutron scattering investigations and the liquid–liquid critical point hypothesis*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15:721–745, 2013.
- [11] POOLE, P., R. BOWLES, I. SAIKA-VOIVOD und F. SCIORTINO: *Free energy surface of ST₂ water near the liquid-liquid phase transition*. Journal of Chemical Physics, 138:034505, 2013.

- [12] LIMMER, D. und D. CHANDLER: *The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. II.* Journal of Chemical Physics, 138:214504, 2013.
- [13] POOLE, P., F. SCIORTINO, U. ESSMANN und H.E. STANLEY: *Phase behaviour of metastable water.* Nature, 360:324–328, 1992.
- [14] SASTRY, S., P. DEBENEDETTI, F. SCIORTINO und H.E. STANLEY: *Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water.* Physical Review E, 53:6144–6154, 1996.
- [15] SPEEDY, R.J.: *Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water.* Journal of Physical Chemistry, 86:982–991, 1982.
- [16] ANGELL, C.A.: *Insights into Phases of Liquid Water from Study of Its Unusual Glass-Forming Properties.* Science, 319:582–587, 2008.
- [17] CHAPLIN, M.: *Water structure and science, Anomalous properties of water.* <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>.
- [18] BEN-NAIM, A.: *One-dimensional model for water and aqueous solutions. I. Pure liquid water.* Journal of Chemical Physics, 128:024505, 2008.
- [19] DEBENEDETTI, P.G.: *Supercooled and glassy water.* Journal of Physics: Condensed Matter, 15:R1669–R1726, 2003.
- [20] STANLEY, H.E., S. BULDYREV, G. FRANZESE, P. KUMAR, F. MALLAMACE, M.G. MAZZA, K. STOKELY und L. XU: *Liquid polymorphism: water in nanoconfined and biological environments.* Journal of Physics: Condensed Matter, 22:284101, 2010.
- [21] SPEEDY, R.J.: *Limiting forms of the thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water.* Journal of Physical Chemistry, 86:3002–3005, 1982.
- [22] CHEN, S.-H., L. LIU, E. FRATINI, P. BAGLIONI, A. FARAONE und E. MAMONTOV: *Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water.* Proceedings of the National Academy of Sciences, 103:9012–9016, 2006.
- [23] HEDSTROEM, J., J. SWENSON, R. BERGMAN, H. JANSSON und S. KITAKA: *Does confined water exhibit a fragile-to-strong transition?* European Physical Journal Special Topics, 141:53–56, 2007.
- [24] RASMUSSEN, B.F., A.M. STOCK, D. RINGE und G.A. PETSKO: *CrySTALLINE ribonuclease A loses function below the dynamical transition at 220 K.* Nature, 257:423–424, 1992.
- [25] LAGI, M., X. CHU, C. KIM, F. MALLAMACE, P. BAGLIONI und S.-H. CHEN: *The Low-Temperature Dynamic Crossover Phenomenon in Protein Hydration Water: Simulations vs Experiments.* Journal of Physical Chemistry B Letters, 112:1571–1575, 2008.

- [26] MISHIMA, O. und H.E. STANLEY: *The relationship between liquid, supercooled and glassy water*. *Nature*, 396:329–335, 1998.
- [27] FUENTEVILLA, D.A. und M. ANISIMOV: *Scaled Equation of State for Supercooled Water near the Liquid-Liquid Critical Point*. *Physical Review Letters*, 97:195702, 2006.
- [28] ABASCAL, J. und C. VEGA: *Widom line and the liquid–liquid critical point for the TIP4P/2005 water model*. *Journal of Chemical Physics*, 133:234502, 2010.
- [29] FRENKEL, DAAN: *Order through disorder: Entropy-driven phase transitions*. In: GARRIDO, LUIS (Herausgeber): *Complex Fluids*, Band 415 der Reihe *Lecture Notes in Physics*, Seiten 137–148. Springer Berlin Heidelberg, 1993.
- [30] LOERTING, T., K. WINKEL, M. SEIDL, M. BAUER, C. MITTERDORFER, P.H. HANDLE, C. SALZMANN, E. MAYER, J.L. FINNEY und D.T. BOWRON: *How many amorphous ices are there?* *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:8783–8794, 2011.
- [31] STANLEY, H.E., S. BULDYREV, M. CANPOLAT, M. SADR-LAHIJANY, A. SCALA und F. STARR: *The puzzling behavior of water at very low temperature*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:1551–1558, 2000.
- [32] WIDOM, B.: *Surface Tension of Fluids*. In: DOMB, C. & GREEN, M. S. (Herausgeber): *Phase transitions and critical phenomena*, Vol. 2. Academic, 1972.
- [33] FRANZESE, G. und H.E. STANLEY: *The Widom line of supercooled water*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19:205126, 2007.
- [34] XU, L., P. KUMAR, S. BULDYREV, S.-H. CHEN, P. POOLE, F. SCIORINO und H.E. STANLEY: *Relation between the Widom line and the dynamic crossover in systems with a liquid-liquid phase transition*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102:16558–16562, 2005.
- [35] STANLEY, H.E.: *Liquid Polymorphism*, Band 152 der Reihe *Advances in Chemical Physics*. Wiley, 2013.
- [36] SOPER, A. und M. RICCI: *Structures of High-Density and Low-Density water*. *Physical Review Letters*, 84:2881–2884, 2000.
- [37] MISHIMA, O.: *Liquid-Liquid Critical Point in Heavy Water*. *Physical Review Letters*, 85:334–336, 2000.
- [38] BANERJEE, D., S.N. BHAT, S.V. BHAT und D. LEPORINI: *ESR evidence for 2 coexisting liquid phases in deeply supercooled bulk water*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106:11448–11453, 2009.

- [39] NILSSON, A. und L. PETTERSSON: *Perspective on the structure of liquid water*. *Chemical Physics*, 389:1–34, 2011.
- [40] LI, Y., J. LI und F. WANG: *Liquid–liquid transition in supercooled water suggested by microsecond simulations*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110:12209–12212, 2013.
- [41] ALBA-SIMIONESCO, C., B. COASNE, G. DOSSEH, G. DUDZIAK, K.E. GUBBINS, R. RADHAKRISHNAN und M. SLIWINSKA-BARTKOWIAK: *Effects of confinement on freezing and melting*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:R15–R68, 2006.
- [42] SUZUKI, Y. und O. MISHIMA: *Sudden switchover between the polyamorphic phase separation and the glass-to-liquid transition in glassy LiCl aqueous solutions*. *Journal of Chemical Physics*, 138:084507, 2013.
- [43] ZHANG, Y., A. FARAONE, W.A. KAMITAKAHARA, K.-H. LIU, C.-Y. MOU, J.B. LEAO, S. CHANG und S.-H. CHEN: *Density hysteresis of heavy water confined in a nanoporous silica matrix*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108:12206–12211, 2011.
- [44] BEYE, M., F. SORGENFREI, W. SCHLOTTER, W. WURTH und A. FÖHLISCH: *The liquid-liquid phase transition in silicon revealed by snapshots of valence electrons*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107:16772–16776, 2010.
- [45] KATAYAMA, Y., T. MIZUTANI, W. UTSUMI, O. SHIMOMURA, M. YAMAKATA und K-I FUNAKOSHI: *A first-order liquid–liquid phase transition in phosphorus*. *Nature*, 403:170–173, 2000.
- [46] TOGAYA, M.: *Pressure Dependences of the Melting Temperature of Graphite and the Electrical Resistivity of Liquid Carbon*. *Physical Review Letters*, 79:2474–2477, 1997.
- [47] STILLINGER, F. und A. RAHMAN: *Improved simulation of liquid water by molecular dynamics*. *Journal of Chemical Physics*, 60:1545, 1974.
- [48] KESSELRING, T.A., G. FRANZESE, S. BULDYREV, H.J. HERRMANN und H.E. STANLEY: *Nanoscale Dynamics of Phase Flipping in Water near its Hypothesized Liquid-Liquid Critical Point*. *Nature Scientific Reports*, 2:1–6, 2012.
- [49] SCIORTINO, F., I. SAIKA-VOIVOD und P. POOLE: *Study of the ST₂ model of water close to the liquid–liquid critical point*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:19759–19764, 2011.
- [50] LIU, Y., J.C. PALMER, A. PANAGIOTOPOULOS und P. DEBENEDETTI: *Liquid-liquid transition in ST₂ water*. *Journal of Chemical Physics*, 137:214505, 2012.

- [51] ABASCAL, J. und C. VEGA: *Note: Equation of state and compressibility of supercooled water: Simulations and experiment*. *Journal of Chemical Physics*, 134:186101, 2011.
- [52] LIMMER, D.T. und D. CHANDLER: *The Putative Liquid-Liquid Transition is a Liquid-Solid Transition in Atomistic Models of Water*. *Journal of Chemical Physics*, 135:134503, 2011.
- [53] VASISHT, V., S. SAW und S. SASTRY: *Liquid-liquid critical point in supercooled silicon*. *Nature Physics*, 7:549–553, 2011.
- [54] GLOSLI, J.N. und F.H. REE: *Liquid-Liquid Phase Transformation in Carbon*. *Physical Review Letters*, 82:4659–4662, 1999.
- [55] ANDERSEN, H.C.: *Molecular dynamics studies of heterogeneous dynamics and dynamic crossover in supercooled atomic liquids*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102:6686–6691, 2005.
- [56] OJAMAE, L. und K. HERMANSSON: *Ab Initio Study of Cooperativity in Water Chains: Binding Energies and Anharmonic Frequencies*. *Journal of Physical Chemistry*, 98:4271–4282, 1994.
- [57] MAS, E.M., R. BUKOWSKI und K. SZALEWICZ: *Ab initio three-body interactions for water. II. Effects on structure and energetics of liquid*. *Journal of Chemical Physics*, 118:4404–4413, 2003.
- [58] SZALEWICZ, K., R. BUKOWSKI und B. JEZIORSKI: *Nature of Many-Body Forces in Water Clusters and Bulk*, Kapitel 1, Seiten 7–23. Springer, 2003.
- [59] VILASECA, P. und G. FRANZESE: *Isotropic soft-core potentials with two characteristic length scales and anomalous behaviour*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357:419–426, 2011.
- [60] OLIVEIRA, A.B. DE, P. NETZ und M. BARBOSA: *An ubiquitous mechanism for water-like anomalies*. *Europhysics Letters*, 85:36001–5, 2009.
- [61] JAGLA, E.A.: *Phase behavior of a system of particles with core collapse*. *Physical Review E*, 58:1478–1486, 1998.
- [62] GALLO, P. und F. SCIORTINO: *Ising Universality Class for the Liquid-Liquid Critical Point of a One Component Fluid: A Finite-Size Scaling Test*. *Physical Review Letters*, 109:177801, 2012.
- [63] ABRAHAM, J.Y., S. V. BULDYREV und N. GIOVAMBATTISTA: *Liquid and Glass Polymorphism in a Monatomic System with Isotropic, Smooth Pair Interactions*. *Journal of Physical Chemistry B*, 115:14229–14239, 2011.

- [64] REISMAN, S. und N. GIOVAMBATTISTA: *Glass and liquid phase diagram of a polyamorphic monatomic system*. Journal of Chemical Physics, 138:064509, 2013.
- [65] YOUNG, D.A. und B.J. ALDER: *Melting-Curve Extrema from a Repulsive 'Step' Potential*. Physical Review Letters, 38:1213–1216, 1977.
- [66] STISHOV, S.: *On phase diagram of a 'collapsing' hard-sphere system*. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 95:64–66, 2002.
- [67] GRIBOVA, N.V., Y.D. FOMIN, D. FRENKEL und V.N. RYZHOV: *Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-shoulder potential system*. Physical Review E, 79:051202, 2009.
- [68] FOMIN, Y., E. TSIOK und V. RYZHOV: *Inversion of sequence of anomalies in core-softened systems with attraction*. European Physical Journal Special Topics, 216:165–173, 2013.
- [69] ALMUDALLAL, A.M., S.V. BULDYREV und I. SAIKA-VOIVOD: *Phase diagram of a two-dimensional system with anomalous liquid properties*. Journal of Chemical Physics, 137:034507, 2012.
- [70] BULDYREV, S.V., G. MALESCIO, C. ANGELL, N. GIOVAMBATTISTA, S. PRESTIPINO, F. SAIJA, H.E. STANLEY und L. XU: *Unusual phase behavior of one-component systems with two-scale isotropic interactions*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21:504106, 2009.
- [71] FRANZESE, G. und H.E. STANLEY: *Liquid-liquid critical point in a Hamiltonian model for water: analytic solution*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14:2201–2209, 2002.
- [72] BEN-NAIM, A.: *Statistical Mechanics of 'Waterlike' Particles in Two Dimensions. I. Physical Model and Application of the Percus-Yevick Equation*. Journal of Chemical Physics, 54:3682–3695, 1971.
- [73] DILL, K.A., T.M. TRUSKETT, V. VLACHY und B. HRIBAR-LEE: *Modeling water, the hydrophobic effect, and ion solvation*. Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure, 34:173–199, 2005.
- [74] TRUSKETT, T. und K.A. DILL: *A simple mechanical model of water*. Journal of Physical Chemistry B, 106:11829–11842, 2002.
- [75] TRUSKETT, T. und K.A. DILL: *Predicting water's phase diagram and liquid-state anomalies*. Journal of Chemical Physics, 117:5101–5104, 2002.
- [76] TRUSKETT, T. und K.A. DILL: *A simple analytical model of water*. Biophysical Chemistry, 105:449–459, 2003.

- [77] HECKMANN, L. und B. DROSSEL: *A one-dimensional model with water-like anomalies and two phase transitions*. Journal of Chemical Physics, 137:064503, 2012.
- [78] WAALS, J. D. VAN DER: *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoftoestand*. Doktorarbeit, Leiden, 1873.
- [79] JAGLA, E.A.: *Core-softened potentials and the anomalous properties of water*. Journal of Chemical Physics, 111:8980–8986, 1999.
- [80] BELL, G.: *One-dimensional bonded fluids*. Journal of Mathematical Physics, 10:1753–1760, 1969.
- [81] BEN-NAIM, A.: *One-dimensional model for water and aqueous solutions. II. Solvation of inert solutes in water*. Journal of Chemical Physics, 128:024506, 2008.
- [82] BEN-NAIM, A.: *One-dimensional model for water and aqueous solutions. III. Solvation of hard rods in aqueous mixtures*. Journal of Chemical Physics, 128:164507, 2008.
- [83] HOVE, L. VAN: *Sur l'intégrale de configuration pour les systèmes de particules à une dimension*. Physica XVI, 2:137–143, 1950.
- [84] STANLEY, H.E.: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. The International Series of Monographs on physics. Oxford Science Publications, Oxford University Press, 1971.
- [85] LIU, D., Y. ZHANG, C.-C. CHEN, C.-Y. MOU, P.H. POOLE und S.-H. CHEN: *Observation of the density minimum in deeply supercooled confined water*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 104:9570–9574, 2007.
- [86] MALLAMACE, F., C. BRANCA, M. BROCCIO, C. CORSARO, C.-Y. MOU und S.-H. CHEN: *The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$* . Proceedings of the National Academy of Sciences, 104:18387–18391, 2007.
- [87] SANTRA, B., J. KLIMES, D. ALFE, A. TKATCHENKO, B. SLATER, A. MICHAELIDES, R. CAR und M. SCHEFFLER: *Hydrogen Bonds and van der Waals Forces in Ice at Ambient and High Pressures*. Physical Review Letters, 107:185701, 2011.
- [88] HOYE, J.S. und E. LOMBA: *A simple one-dimensional lattice model with water-like phase behaviour*. Molecular Physics, 108:51–55, 2010.
- [89] FOMIN, Y. und V.N. TSIOK, E.N. RYZHOV: *Inversion of sequence of diffusion and density anomalies in core-softened systems*. Journal of Chemical Physics, 74:234502, 2011.

- [90] SHELL, M.S., P. DEBENEDETTI und A.Z. PANAGIOTOPOULOS: *Molecular structural order and anomalies in liquid silica*. Physical Review E, 66:0112021–8, 2002.
- [91] XU, L., S. BULDYREV, C.A. ANGELL und H.E. STANLEY: *Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherically symmetric Jagla ramp model of anomalous liquids*. Physical Review E, 74:031108, 2006.
- [92] TU, Y., S. BULDYREV, Z. LIU, H. FANG und H.E. STANLEY: *Different water scenarios for a primitive model with two types of hydrogen bonds*. Europhysics Letters, 97:56005, 2012.
- [93] PREDOTA, M., A. BEN-NAIM und I. NEZBEDA: *On independence of the solvation of interaction sites of a water molecule*. Journal of Chemical Physics, 118:6446–6454, 2003.
- [94] BULDYREV, S., G. FRANZESE, G. MALESCIO, M. SADR-LAHIJANY, A. SCALA, A. SKIBINSKY und H.E. STANLEY: *Models for a liquid-liquid phase transition*. Physica A, 304:23–42, 2002.
- [95] HECKMANN, L. und B. DROSSEL: *Common features of simple water models*. Journal of Chemical Physics, 138:234503, 2013.
- [96] FRANZESE, G. und H. STANLEY: *A theory for discriminating the mechanism responsible for the water density anomaly*. Physica A, 314:508–513, 2002.
- [97] MAZZA, M.G., K. STOKELY, E. STREKALOVA, H.E. STANLEY und G. FRANZESE: *Cluster Monte Carlo and numerical mean field analysis for the water liquid–liquid phase transition*. Computer Physics Communications, 180:497–502, 2009.
- [98] STOKELY, K., M.G. MAZZA, H.E. STANLEY und G. FRANZESE: *Effect of hydrogen bond cooperativity on the behavior of water*. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 107:1301–1306, 2010.
- [99] FRANZESE, G. und F. DE LOS SANTOS: *Dynamically slow processes in supercooled water confined between hydrophobic plates*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21:504107, 2009.
- [100] SANTOS, F. DE LOS und G. FRANZESE: *Relations between the diffusion anomaly and cooperative rearranging regions in a hydrophobically nanoconfined water monolayer*. Physical Review E, 85:010602(R), 2012.
- [101] POTTS, R.B. und C. DOMB: *Some generalized order-disorder transformations*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 48:106, 1952.
- [102] WU, F. Y.: *The Potts model*. Reviews of Modern Physics, 54:235–268, 1982.

- [103] DIAS, C.L., T. ALA-NISSILA, M. GRANT und M. KARTTUNEN: *Three-dimensional "Mercedes-Benz" model for water*. Journal of Chemical Physics, 131:054505, 2009.
- [104] BIZJAK, A., T. URBIC, V. VLACHY und K. DILL: *Theory for the three-dimensional Mercedes-Benz model of water*. Journal of Chemical Physics, 131:194504, 2009.
- [105] URBIC, T. und K.A. DILL: *A statistical mechanical theory for a two-dimensional model of water*. Journal of Chemical Physics, 132:224507, 2010.
- [106] SASTRY, S. und A. ANGELL: *Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon*. Nature Materials, 2:739-743, 2003.
- [107] GANESH, P. und M. WIDOM: *Liquid-Liquid Transition in Supercooled Silicon Determined by First-Principles Simulation*. Physical Review Letters, 102:075701, 2009.
- [108] HOLTEN, V. und M. ANISIMOV: *Entropy-driven liquid-liquid separation in supercooled water*. Nature Scientific Reports, 2:713, 2012.
- [109] POOLE, P., F. SCIORTINO, T. GRANDE, H.E. STANLEY und A. ANGELL: *Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamic Behavior of Liquid Water*. Physical Review Letters, 73:1632-1635, 1994.
- [110] STANLEY, H.E., M.C. BARBOSA, S. MOSSA, P.A. NETZ, F. SCIORTINO, F. STARR und M. YAMADA: *Statistical physics and liquid water at negative pressures*. Physica A, 315:281-289, 2002.
- [111] AZOUZI, M.E.M., C. RAMBOZ, J.-F. LENAIN und F. CAUPIN: *A coherent picture of water at extreme negative pressure*. Nature Physics, 9:38-41, 2013.
- [112] CAUPIN, F., A. ARVENGAS, K. DAVITT, M.E.M. AZOUZI, K.I. SHMULOVICH, C. RAMBOZ, D.A. SESSOMS und A.D. STROOCK: *Exploring water and other liquids at negative pressure*. Journal of Physics: Condensed Matter, 24:284110, 2012.
- [113] STANLEY, H.E., S. BULDYREV, N. GIOVAMBATTISTA, E. LA NAVE, A. SCALA, F. SCIORTINO und F.W. STARR: *Statistical physics and liquid water: "What matters"*. Physica A, 306:230-242, 2002.
- [114] STANLEY, H.E., P. KUMAR, G. FRANZESE, L. XU, Z. YAN, M. MAZZA, S. BULDYREV, S.-H. CHEN und F. MALLAMACE: *Liquid polyamorphism: Possible relation to the anomalous behaviour of water*. The European Physical Journal Special Topics, 161:1-17, 2008.
- [115] KIHARA, T., Y. MIDZUNO und J. SHIZUME: *Statistics of Two-Dimensional Lattices with Many Components*. Journal of the Physical Society of Japan, 9:681, 1954.

- [116] GOLDSCHMIDT, Y.Y.: *Phase diagram of the Potts model in an applied field*. *Physical Review B*, 24:1374–1383, 1981.
- [117] FRANZESE, G., M. YAMADA und H.E. STANLEY: *Hydrogen-bonded liquids: Effects of correlations of orientational degrees of freedom*. *AIP Conference Proceedings*, 519:281, 2000.

PUBLIKATIONEN

Während meiner Zeit als Doktorandin sind folgende Artikel in Fachjournalen veröffentlicht worden:

1. L. Heckmann, B. Drossel, U. Brose und C. Guill. Interactive effects of body-size structure and adaptive foraging on food-web stability. *Ecology Letters*, 15:243-250, 2012
2. L. Heckmann und B. Drossel. A one-dimensional model with water-like anomalies and two phase transitions. *J. Chem. Phys.*, 137:064503, 2012 (hier aufgeführt als Referenz [77])
3. L. Heckmann und B. Drossel. Common features of simple water models. *J. Chem. Phys.*, 138:234503, 2013 (hier aufgeführt als Referenz [95])

*Glück ist manchmal einfach
das Lächeln, das bleibt.*

DANKSAGUNG

Ich möchte mich zunächst herzlich bei meiner Betreuerin Barbara Drossel bedanken. Sie hat mich in vielerlei Hinsicht unterstützt und gefördert und mir gleichzeitig eine große Freiheit bei der Bearbeitung des Themas gelassen. Eine gelungene Kombination, die wohl kaum besser hätte sein können. Weiterhin möchte ich mich bei Michael Vogel für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken, sowie für sein Engagement für die Forschergruppe FOR 1583, durch die ich viele Diskussionsmöglichkeiten während der Promotion gewonnen habe. Für viele hilfreiche Korrekturen und Anmerkungen zu meiner Arbeit möchte ich mich bei Tobias Draisbach, Michael Harrach, Uwe Holderried, Kerstin Kämpf, Danijel Komljenovic, Laurin Lengert und Christopher Priester bedanken. Außerdem danke ich der gesamten AG Drossel für vielerlei Unterstützung, eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und viele schöne Unternehmungen. Insbesondere möchte ich mich bei Eva Ackermann und Michael Harrach bedanken, die mir bei vielen kleinen und großen Fragen geholfen und viele Stunden im Büro verschönert haben. Zudem möchte ich mich bei Kerstin Kämpf für zahlreiche gute Diskussionen und Gespräche während der gesamten Promotionsphase bedanken. Schließlich danke ich der Studienstiftung des deutschen Volkes, die meine Promotion nicht nur finanziell unterstützt hat, sondern mir auch weit über den wissenschaftlichen Kontext hinaus wertvolle Erfahrungen ermöglicht hat.