

Die kürzliche Entdeckung von amorphem Eis sehr hoher Dichte (VHDA) [T. Loerting et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 5355-5357] und die Charakterisierung seiner Struktur bei 77 K und 1 bar [J. L. Finney et al., Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 205503] hat viele Fragen im Gebiet des Polyamorphismus von Wasser und dem postulierten zweiten kritischen Punkt aufgeworfen. Im speziellen ist die Relation von VHDA zum zweiten amorphen Festkörper hoher Dichte HDA ($>1.0 \text{ g/cm}^3$ bei 77 K und 1 bar) derzeit unklar. Während einige Forscher vermuten, dass VHDA und HDA auf der Potentialenergiehyperfläche im selben "megabasin" liegen und nur durch eine verhältnismäßig kleine Barriere getrennt sind, ist es auch möglich, dass VHDA und HDA Minima in zwei verschiedenen Gebieten auf der Potentialenergiehyperfläche sind. Letzteres würde die Möglichkeit des Postulates eines dritten kritischen Punktes eröffnen, der in Computersimulationen bereits lokalisiert wurde. Um an die Frage der relativen Stabilitäten von VHDA und HDA heranzugehen, planen wir eine systematische Untersuchung der relevanten Regionen im p-V-T-Raum von Wasser sowohl mittels isochorer als auch isobarer Experimentführung. Die auf flüssige Stickstofftemperatur gebrachten und dekomprimierten Proben werden mittels Röntgenpulverbeugung, differentieller scanning Kalorimetrie (DSC) und Raman Spektroskopie untersucht. In situ Strukturinformation unter hohen Drücken werden wir durch Raman Studien von Wasser in einer hydrothermischen Diamant-Amboss-Zelle gewinnen. Um Informationen über die relativen kinetischen Barrierehöhen der Übergänge zwischen den Polyamorphen VHDA, HDA und niederdichtem amorphem Eis (LDA) zu erhalten, werden wir hexagonales Eis an den interstitiellen Gitterplätzen mit HF oder KOH dotieren. Dadurch können Umwandlungen zwischen den Polyamorphen beschleunigt werden, die für die Laborzeitskala ansonsten zu lange dauern würden. Eine weitere Fragestellung, die wir behandeln wollen, ist jene ob HDA (sowie VHDA und LDA, die vom Startmaterial HDA präpariert werden) ein wahrhaftig amorpher Festkörper oder ein kollabierter Kristall ist. Aus diesem Grund werden wir HDA, VHDA und LDA sowohl durch Komprimieren von kristallinem hexagonalem Eis, als auch von zweifelsfrei amorphen Festkörpern herstellen, nämlich "amorphem festen Wasser" (ASW) und "hypergequenchtem glasigen Wasser" (HGW). Ein detaillierter Vergleich von DSC-Kurven und (in situ) Raman Spektren wird dem Zwecke der Behandlung dieser Frage dienen.