



Alle Photos: Johannes Schmid-Burgk

# Die Farben von Wasser und Eis

Ein Schauspiel der Atom- und Molekülphysik in den Eisfeldern Patagoniens

VON JOHANNES SCHMID-BURGK

Ein Besuch der Eisfelder im Süden Chiles gehört zu den schönsten Naturerlebnissen auf dem Globus. Die Farben, die uns dort faszinieren, verraten die Grundeigenschaften des Wassers. Dieselben Effekte nutzen die Astronomen zum Studium der interstellaren Materie.

**I**n dieser wunderbar wilden Landschaft kann man Dutzende von Gletschern zu Wasser, zu Land oder Meer aus nächster Nähe erleben, tiefblaue oder türkisfarbene Gletscherseen besichtigen, in vielen Blau- und Grüntönen leuchtende gläserne Eisplatten und schneebedeckte, bläulich schimmernde Eisberge bestaunen oder den Gletscherwänden beim Kalben zusehen (Abb. 1–3). Diese Gletscherwände sind von unzähligen Rissen und Spalten zerfurcht, die von innen heraus in sattblauem Licht zu strahlen scheinen; sogar Schattensplecken auf dem ansonsten gleißend weißen Schnee wirken bläulich eingefärbt. Aber – was ist eigentlich der physikalische Hintergrund für dieses zauberhafte Farbenspiel?

## Alte Frage, zweifelhafte Antworten

Wasser ist blau, das weiß doch jedes Kind: Die Tourenführer vor Ort halten nicht viel von dieser Frage. Entsprechend blauäugig fallen die gängigen Erklärungen aus: Seen und Eisplatten reflektierten einfach das Himmelsblau (warum dann nicht auch der Schnee?) – trotz kurzem Blick nach oben, der meist die gar nicht blaue, sondern weißlich-graue Tönung eines bedeckten Himmels wahrnimmt, und trotz der Ahnung, dass Wasseroberflächen nur gute Spiegel sind, wenn man sie unter sehr flachen Winkeln von nicht mehr als etwa zehn Grad betrachtet! Oder es heißt, in Wasser und Eis seien eben blaue Stoffe gelöst, wie zum

Beispiel im Vitriol die Kupferionen, oder Blau- beziehungsweise Grünalgen (seltenerweise aber nie die ebenso häufigen Gelb-, Rot- oder Braunalgen). Schließlich hört man auch die nicht ganz so abwegige Behauptung, die Bläue des Wassers habe denselben Grund wie die des Himmels, Lichtstreuung nämlich. Wie alle durchsichtigen Stoffe müsse auch Wasser an den kleinen Schwankungen seiner Dichteverteilung Photonen aus ihren geraden Bahnen herausstreuen, blaue viel effizienter als rote, sodass Wasserkörper von der Seite gesehen blau wären; die so genannte Rayleigh-Streuung eben, mit der vierten Potenz der Lichtfrequenz ansteigend...

Aber: Hat je ein Taucher von sattem Abendrot unter Wasser berichtet, wo alles Blau weggestreut ist, sodass nur Gelb und Rot übrig bleiben? Und müssten nicht saubere Meere und tiefe Seen dann von außen weiß aussehen anstatt blau, etwa so, wie horizontnahe Schichten unserer Atmosphäre auch an him-

▣ Abb. 1: Schnee reflektiert (farbneutral) meist mehr als 90 Prozent des Lichts. Wo er weggeblasen ist, leuchten diese Eisfelder an Chiles Lake Grey in den unterschiedlichsten Blau- und Grüntönen – Ist es eine Reflexion des Himmelsblaus oder Streuung?

▣ Abb. 2: Von links eingestrahlt Licht tritt verfärbt aus den Seiten dieser Minieisberge wieder aus. Randnahe Zonen leuchten türkis, tiefer liegende blau. Wo blieben Rot und Gelb? Im Fall von Rayleigh-Streuung müsste an der rechten Kante Abendrot zu sehen sein...



melblauen, dunstfreien Tagen nicht blau erscheinen, sondern weißlich? In diesen langen Luftsäulen (um die 100 Kilometer und mehr) sollte doch selbst Rot in den Sehstrahl gestreut, gestreutes Blau aber durch Mehrfachstreuung zumeist wieder aus dem Sehstrahl entfernt werden! Denn Streuung vernichtet ja nichts, sondern lenkt nur um – aus der Meeresoberfläche müsste also all das wieder austreten, was hineingestrahlt wurde, weißes Sonnenlicht eben.

Nein, unser Planet ist blau: Rayleigh-Streuung kann daher nicht die Erklärung sein! Was dann ist der physikalische Grund für die «Farbe» des Wassers in seinen verschiedenen Aggregatzuständen? Wir wollen hier nicht von Farbeffekten reden, die Stoffe ohne Bezug auf ihre spezielle chemische Zusammensetzung zustande bringen können, etwa die Interferenzfarben der Schmetterlingsflügel oder die Regenbögen durchsichtiger Tröpfchen. Sondern von den Farben, die durch den inneren Aufbau der jeweiligen Atom- oder Molekülsorte bedingt sind, wie zum Beispiel das Blattgrün, das durch ganz spezifische Anordnungen der Elektronen um das Magnesiumatom des Chlorophyllmoleküls herum zustande kommt: Durch Umbau der Elektronenhülle werden hier Rot und Blau aus dem Sonnenlicht herausgefiltert und in chemische Energie verwandelt; übrig bleibt die Farbe Grün.

Zwar hat jede Atomsorte diverse mögliche und nur ihr eigene Zustände ihrer Elektronenhülle, zwischen denen sie durch Absorption oder Emission eines Photons der passenden Energie wechseln kann. Bei den im Alltag üblichen Temperaturen entsprechen diese Photonenener-

gien für die meisten leichten Elemente aber unsichtbarer Ultraviolettstrahlung, so auch für Luft und Wasser. Man kann also Veränderungen der Elektronenhülle von  $H_2O$  im sichtbaren Spektralbereich nicht wahrnehmen. Was sieht man dann?

### Gletschereis, der transparenteste Körper auf Erden

Kaum zu glauben, dass Beobachtungen zu dieser alten Frage noch immer Neues zutage fördern; aber sie sind extrem schwierig! Gletschereis ist nämlich im Blauen und Violetten der durchlässigste Festkörper auf Erden, und extrem sauberes Wasser steht ihm an Transparenz nicht nach. Für das Magnesium im Chlorophyll genügt ja schon eine Blattdicke von einem Bruchteil eines Millimeters, um Rot vollständig herauszufiltern. In

reinem Wasser dagegen benötigt man für Rot dazu schon mehrere Meter Lichtweg, und die kurzwelligsten Photonen des sichtbaren Spektrums können sich vermutlich über hunderte von Metern ausbreiten, bevor sie in nennenswertem Umfang absorbiert werden.

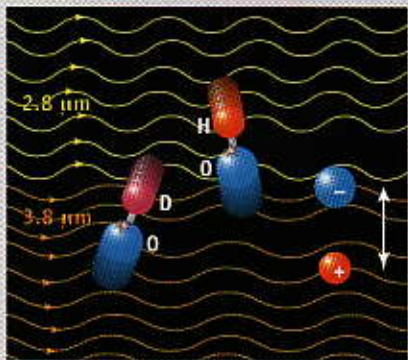
Wieso «vermutlich» – kann man das nicht ganz genau messen? Nein! Weil reines Wasser und Eis im Optischen extrem durchlässig sind, täuschen schon allergeringste Beimengungen von Staub oder gelösten Stoffen eine Absorption vor, die gar nichts mit dem eigentlichen  $H_2O$  zu tun hat. Deshalb ergaben frühere Messungen im blauvioletten Teil des Spektrums um Zehnerpotenzen unterschiedliche Werte, und an der Grenze zum UV wird auch heute noch gearbeitet. Mehrfachdestillation entfernt ja keine leichtflüchtigen organischen Stoffe,

▣ Abb. 3: Auch in Gletscherspalten ist nirgends Rot oder Gelb zu finden. Sind sie ein bevorzugtes Habitat für Blaualgen?



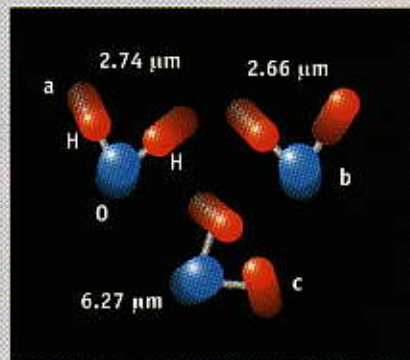
## Die farbgebenden Schwingungen der Moleküle OH und H<sub>2</sub>O

Licht ganz bestimmter Frequenzen beziehungsweise Wellenlängen kann die beiden Atomkerne des OH-Moleküls, Sauerstoff (blaue Kugeln) und Wasserstoff (rote Kugeln), zu Schwingungen gegeneinander anregen; dabei wird die Lichtenergie dieser Frequenzen absorbiert. Solch eine Schwingung ist im Bild links durch die wechselnden Positionen der



Kerne zwischen Hell und Dunkel dargestellt. Auch das schwere OD-Molekül absorbiert, wegen seiner höheren Masse allerdings nur Licht von 1,37-mal so großen Wellenlängen wie OH.

Ein einzelnes H<sub>2</sub>O-Molekül kann auf drei verschiedene Arten vibrieren (Mitte): Entweder schwingen die beiden H-Kerne gleichläufig (a) oder gegenläufig (b) ge-



gen den O-Kern, oder gegeneinander, als wären die beiden Verbindungslinien O-H die Backen einer Schere, die sich periodisch öffnet und schließt (c). Die Wellenlängen des Lichts, welche die Schwingungen (a), (b) und (c) jeweils anregen können, sind eingetragen.

Im Molekülverbund (Wasser oder Eis) bewirken die Wasserstoffbrücken (punk-



und Behälter, seien sie aus Metall oder sogar Pyrex, geben aufgrund der hohen Lösungsaktivität reinen Wassers ständig störende Partikel frei.

Hinzu kommt selbst in perfekt reinem Wasser die Wirkung der Streuung, die natürlich Photonen aus dem Messstrahl entfernt und damit wahre Absorption vortäuscht. Und dieser Streueffekt wird noch immens gesteigert durch kleinste Luftbläschen; auch die sind technisch kaum völlig zu unterdrücken.

### Messungen in den Tiefen des Südpoleises

Eine elegante Methode, diese vielfachen Hindernisse abzuschwächen, bietet die Untersuchung von Eis. Eis unterscheidet sich im Sichtbaren nur marginal von flüssigem Wasser, es enthält allerdings meist viele Luftbläschen, die das Licht streuen. Könnte man Eis unter hohem Druck setzen, dann würden sich die Luftmoleküle umverteilen, sich einzeln im H<sub>2</sub>O-Gitter in so genannten Klathratkonstellationen einbauen und damit ihre Streufähigkeit verlieren.

Genau das geschieht in größeren Tiefen (ab 1350 Meter) zum Beispiel im Eispanzer am Südpol und wird im dortigen Myon- und Neutrino-Observatorium AMANDA zur Untersuchung der Wasserabsorption genutzt. In Tiefen von bis zu etwa 2300 Metern werden dazu Kurzzeitlichtsignale zwischen einzelnen Bohrlöchern ausgetauscht und aus der Messung ihrer Laufzeitverteilung die Reststreuung und damit auch die echte Absorption bestimmt. Allerdings begrenzt selbst in die-

ser extrem sauberen Region der beigemengte atmosphärische Staub früherer Jahrtausende die Messgenauigkeit; er hat seine eigenen Absorptions- und Streugesetze, die ermittelt und von denen des Eises subtrahiert werden müssen. Die sichtbaren Photonen kurzer Wellenlängen haben dann eine Reichweite von mehr als 200 Metern; aber interessanterweise scheinen noch wesentlich höhere Reichweiten herauszukommen, nämlich mehr als 700 Meter, wenn man bestimmt, wie schnell die diffuse Reststrahlung des Sonnenlichts in sauberem antarktischen Schnee mit der Tiefe abnimmt.

Die wenigen Prozent der eingestrahelten Photonen, die unter die Oberfläche dringen, wandern aufgrund vielfacher (frequenzunabhängiger) Reflexionen an den Eiskriställchen auf sehr langen Wegen nach unten. Bereits in einem Meter Schneetiefe ist der Unterschied zwischen Rot- und Blauabsorption vollkommen deutlich: die Intensität des roten Sonnenlichts ist dort mehr als hundertmal so stark reduziert wie jene des blauen und violetten – auch tiefe Schneelöcher leuchten blau. Die Absorptionseigenschaft von Eis scheint also extrem farbabhängig zu sein. Zu demselben Ergebnis führen die Transmissionsmessungen an flüssigem Wasser.

### Die Physik der Farbentstehung bei H<sub>2</sub>O: klar und einfach

Was für ein Absorptionsgesetz wäre denn für Schnee und Eis sowie flüssiges Wasser und Wasserdampf theoretisch zu erwarten?

Entfernen wir einmal in Gedanken eines der beiden Wasserstoffatome aus dem H<sub>2</sub>O-Molekül und fragen zuerst nach der Eigenfarbe dieses im Alltag wegen seiner Reaktionsfreudigkeit völlig unbekanntes, im interstellaren Medium aber weit verbreiteten Minimoleküls OH. Wie bei den einzelnen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen liegen auch bei ihm die relevanten Energiezustände der Elektronenhülle so weit auseinander, dass man ultraviolette Photonen benötigt, um einen Übergang zu bewirken. Absorption wie Emission finden also weitgehend im UV statt und können zur Farbe im sichtbaren Bereich deshalb nicht beitragen. Ist OH somit farblos? Nicht notwendigerweise! Denn zusätzlich zur Energie der Elektronenhülle gehen ja auch Vibration und Rotation des Moleküls in die Gesamtenergie ein.

Die reine Rotation ist schnell abgehandelt: Energieniveaus von Rotationszuständen gleich welchen Moleküls liegen immer so eng beieinander, dass Übergänge zwischen ihnen bei relativ sehr niedrigen Frequenzen beziehungsweise sehr großen Wellenlängen stattfinden, nämlich im Zentimeter- und Millimeterbereich, der Domäne der Radioastronomie. Der Beitrag der Rotation zur Farbe ist deshalb wie derjenige der Elektronenhülle gleich null.

Anders könnte es aber bei den Vibrationszuständen aussehen, denn deren Übergänge liegen allgemein im Infraroten, bei Wellenlängen von einigen Mikrometern (µm). Weil die Physik von Vibrationen leichter nachzuvollziehen ist als die

tiert dargestellt) leichte Verschiebungen dieser Wellenlängen. Außerdem kommen nun weitere mögliche Schwingungstypen hinzu, vor allem die behinderten Drehungen (Librationen) der einzelnen Moleküle im Gitter. Deren Frequenzen entsprechen Wellenlängen von etwa 15 µm und 25 µm. (Beachte: die scheinbar kürzeren Atomabstände in den äußeren Bereichen des Polymers sind nur ein Projektionseffekt des dreidimensionalen Gebildes. In Wirklichkeit betragen die Winkel H-O-H etwa 104°, und alle Abstände zwischen O und Nachbar-O betragen immer etwa 0.3 Nanometer.)

Alle hier angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf die jeweilige Grundschwingung. Daneben sind deren Oberschwingungen (ganzahlige Vielfache der Grundfrequenzen) sowie gewisse Kombinationen all dieser Frequenzen möglich.

der komplexen Elektronenhüllen, könnte man dann sogar hoffen, die für die Farberscheinungen des Wassers wesentlichen Aspekte ohne allzu großen theoretischen Aufwand bis hin zu den atomaren Grundlagen zu durchschauen – was sich von den allermeisten farbgebenden Prozessen des Alltags nicht sagen lässt!

Man macht sich dazu gerne das Bild zweier Massenkugeln, die, durch eine Feder gebunden, in bestimmtem Rhythmus gegeneinander schwingen (vgl. Kasten oben). Die Feder repräsentiert dabei die von der Entfernung abhängigen Anziehungs- beziehungsweise Abstoßungskräfte zwischen den Elektronen und Kernen zweier Atome. Wachsen diese Kräfte proportional zur Abweichung von der Ruhelage gemäß dem einfachsten Gesetz elastischer Dehnung, dem Hookeschen Gesetz, dann ergibt sich eine und nur eine mögliche Schwingungsfrequenz. Sie ist unabhängig davon, wie weit sich das Gebilde dehnt und wieder zusammenzieht.

In solchem Fall sind die Schwingbewegungen eine einzige, reine Sinusfunktion der Zeit, und die Heftigkeit steckt lediglich in der Amplitude der Sinusfunktion. Die Frequenz ist durch die Massen der Kugeln und die Proportionalitätskonstante der Kraft eindeutig festgelegt; je massereicher die Körper, desto niedriger die Frequenz, sofern die Kraftkonstante gleich bleibt. Auf atomare Dimensionen übertragen heißt das beispielsweise, dass ein OH-Molekül, in dem man den normalen Wasserstoff (H) durch schweren Wasserstoff, das Deuterium (D), ersetzt, wesentlich niederfrequenter vibriert als

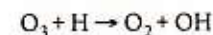
sein OH-Gegenstück, und zwar um etwa 37 Prozent niedriger. (Das Quadrat von 1.37 ist nämlich gerade das Verhältnis der reduzierten Massen OD : OH).

### Hier »sieht« man Schwingungen der Atomkerne im Molekül!

Was aber, wenn die Kraft sich nicht an das einfachste Elastizitätsgesetz hält, wenn sie also nicht proportional zum interatomaren Abstand variiert, sondern bei größeren Entfernungen zum Beispiel nur schwächer als linear anwächst? Auch hier ergibt sich eine periodische Bewegung. Aber diese Bewegung wird nahe dem äußeren Umkehrpunkt langsamer abgebremst als nahe dem inneren: Die Sinusfunktion wird außen zeitlich gedehnt und verformt. Die Schwingung dauert insgesamt etwas länger, ihre Frequenz ist also abgesenkt. Da sie periodisch ist, kann die Bewegung zwar immer noch durch Sinusfunktionen dargestellt werden: Zu der (etwas abgesenkten) »Grundfrequenz« des linearen Kraftgesetzes treten aber nun deren ganzahlige Vielfache hinzu, die bekannten Obertöne der Musikinstrumente zum Beispiel. Je stärker die Abweichung von der Linearität ist, desto stärkere und zahlreichere Obertöne treten auf. Man nennt diese Abweichung von einer einzigen, reinen Sinusschwingung die Anharmonizität der Schwingung.

Ist also das OH-Molekül wirklich farblos? Oder hat es Obertöne zu der Grundfrequenz, welche einer Lichtwellenlänge von 2.8 µm entspricht? Also: Gibt es Schwingungskomponenten bei etwa 1.4, 0.93, 0.7 µm usw.? (Ab dem dritten Oberton bei 700 nm würden diese Wellenlängen in den sichtbaren roten Bereich hineinreichen und könnten damit dem OH Farbe verleihen.)

Die (sehr verhaltene) Antwort gibt der Nachthimmel, denn dort sind ein paar schwache rote Spektrallinien zu sehen, die vibrierendem OH aus der Ozon-Wasserstoff-Reaktion



der Hochatmosphäre entstammen. Sie sind der Tatsache geschuldet, dass in der Natur keine Kraft bis in beliebig große Entfernungen linear anwachsen und damit völlig harmonisch sein kann.

Es ist eigentlich schade, dass das schlichte Modell zweier Kugeln mit Feder so viele Aspekte molekularer Vibration recht befriedigend skizzieren kann (Massen- und Kraftabhängigkeit, Obertöne, Frequenzverschiebung...), denn damit versäumt man alle quantenmechanischen Einsichten in die Strukturen mikroskopischer Objekte. Nach der Quantenme-

chanik müssen die Ortsverteilungen der Kugeln nicht sanfte Funktionen ihres Abstands sein – es können auch diverse Muster abwechselnd häufigen und direkt daneben seltenen Aufenthalts entstehen. Jedem dieser Muster entspricht ein Energiezustand des Systems. Beobachtbar ist im Allgemeinen nicht der Zustand selbst, sondern nur der Übergang von einem Zustand in einen anderen, bei dem ein Photon bestimmter, charakteristischer Energie emittiert oder absorbiert wird: Das Photon trägt die Energiedifferenz der beiden Zustände. Im Fall des »harmonischen Oszillators« unserer Federkugeln sind die Sprossen der Energieleiter äquidistant: Deshalb besitzen die Übergänge alle dieselbe Energie, weil nur Übergänge zwischen Nachbarsprossen erlaubt sind. Erst Anharmonizität ermöglicht weitere Sprünge, eben die Obertöne.

Viel deutlicher als bei dem simplen OH-Molekül ist der Obertoneffekt im Fall von Wasser. Zwei Gründe machen das H<sub>2</sub>O-Molekül in Farbfragen um Vieles interessanter. Da ist zunächst die Wechselwirkung der beiden Wasserstoffatome miteinander und mit dem Sauerstoff. Beide schwingen gegen den Sauerstoff, der mit seiner Bewegung ihre Taktphasen koordiniert: Die Wasserstoffatome können nur gleichläufige oder aber genau gegenläufige »Streck«-Schwingungen ausführen, andernfalls käme das Gesamtsystem außer Tritt. Als dritte und letzte Vibrationsmöglichkeit des H<sub>2</sub>O-Moleküls kommt die periodische Bewegung hinzu, bei der die beiden H-Atome bei fast gleichbleibendem Abstand zum O-Atom gegeneinander schwingen; weil die beteiligten Massen und Kräfte zwischen den Wasserstoffatomen geringer sind als diejenige der OH-Streckung, liegt die Schwingfrequenz der Schere niedriger, die Wellenlänge liegt bei 6.27 µm entsprechend hoch. Wir werden sehen, dass selbst diese Frequenz, wiewohl weitab vom Sichtbaren, zur Farbigkeit des Wassers sehr wesentlich beiträgt.

Das Paar der beiden Streckschwingungen bei den Wellenlängen 2.66 µm und 2.74 µm ist – zu einem breiten Absorptionstrog verschmolzen – häufig neben der Absorptionsstruktur der Silikate (bei der Wellenlänge 10 µm) die markanteste Struktur in den Infrarotspektren kalter Molekülwolken wie NGC 7538, von welcher die Abb. 4 stammt. An ihr erkennt man das Vorhandensein von Wassereis, aufgefroren auf die Staubkörner in besonders dichten und kalten Zonen des interstellaren Mediums. Auch die Scherenschwingung ist in der Abbildung bei sechs Mikrometer Wellenlänge zu finden. Dass sie nicht genau bei 6.27 µm liegt, desgleichen der Trog bei 3.1 µm

zentriert, also gegen die beiden Streckmoden-Wellenlängen der Einzelmoleküle ein wenig verschoben ist, wird im Folgenden seine Erklärung finden.

### Wasserstoffbrücken verstärken Obertöne...

Alle drei Grundfrequenzen (der beiden Streckschwingungen bei 2.74 und 2.66  $\mu\text{m}$  sowie der Scherschwingung bei 6.27  $\mu\text{m}$ ) liegen so weit im Infraroten, dass es beträchtlich hoher Obertöne bedarf, will man von der Vibration der Wassermoleküle etwas zu sehen bekommen. Wie also steht es mit den Abweichungen vom linearen Kraftgesetz, der Anharmonizität? Hier nun entfaltet das Wasser seinen besonderen Reiz, seine ganz eigene Farblichkeit. Die verdankt es nämlich seinen starken Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese in der Biologie eminent wichtige Art von chemischer Bindung beruht auf der Fähigkeit des Sauerstoffs, allen anderen Elementen (außer dem noch stärkeren Fluor) Elektronen teilweise abzuziehen und damit eine negative Ladungswolke um sich herum aufzubauen. Dies wird als Elektronegativität bezeichnet. Das betroffene, nun positive Restatom wird dann sowohl kovalent als elektrostatisch an den negativen Sauerstoff gebunden und ergibt mit ihm einen Dipol – im Fall von Wasser einen sehr starken, worauf viele von dessen besonderen Eigenschaften beruhen – etwa die hohe Fähigkeit, Stoffe zu lösen oder Moleküle zu dissoziieren.

Die beiden  $\text{H}^+$ -Atome des Wassermoleküls können die negative Ecke (den Sauerstoff  $\text{O}^{2-}$ ) je eines weiteren Wassermoleküls anziehen und binden; auf der gegenüberliegenden Seite kann die Negativität der Ladungswolke am Sauerstoff ein oder zwei weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle veranlassen, mit je einem ihrer beiden posi-

tiven  $\text{H}^+$ -Enden anzudocken. Im Idealfall ist dann das betrachtete Sauerstoffatom über je eine solche Wasserstoffbrücke mit vier weiteren O-Atomen verkoppelt. Elektrostatische Kräfte zwischen allen Beteiligten sorgen für maximale Abstände dieser vier voneinander, sodass sie die vier Ecken eines Tetraeders einnehmen, in dessen Mittelpunkt das betrachtete Sauerstoffatom liegt.

Die vier Ecksauerstoffe ihrerseits können ihre H-Brücke jeweils nach demselben Muster durch drei weitere ergänzen und damit eigene Tetraeder aufbauen (als deren eine Ecke das zentrale O-Atom des zuerst betrachteten Tetraeders fungiert) und so fort, bis alles  $\text{H}_2\text{O}$  zu einem Netzwerk regelmäßig angeordneter Atome erstarrt ist: einem Eiskristall. Schmelzen heißt Aufbrechen relativ weniger Wasserstoffbrücken (ca. 30 Prozent), Aufheizen von  $0^\circ\text{C}$  auf  $100^\circ\text{C}$  das Trennen noch einmal der etwa gleichen Anzahl, Verdampfen das des großen Rests. Genauer gesagt: Während des Erwärmens von  $0^\circ\text{C}$  auf  $100^\circ\text{C}$  werden zwar mehr als insgesamt etwa 25 Prozent der Brücken zerrissen, die meisten aber sogleich wieder hergestellt, mit denselben Partnern oder auch anderen aus der Nachbarschaft; deshalb ist Wasser, trotz der vielfachen Bindungen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle untereinander, sehr beweglich.

Auf jeder Verbindungsgeraden von O zu Nachbar-O befindet sich also ein Wasserstoffkern, 0.1 Nanometer von »seinem« Sauerstoff und fast 0.2 Nanometer von dem entfernt, den es per Brücke bindet, und beide wirken auf ihn ein. Um diesen 1:2-Punkt schwingt das Proton entlang der Geraden, und je weiter es sich von »seinem« O entfernt, desto mehr wird dessen Rückstellkraft durch die Anziehung des anderen O gemindert: ein typischer Fall von verstärkter Nichtlinearität

der Gesamtkraft, das heißt von Anharmonizität. Deshalb gibt es die verstärkten Obertöne. Deshalb auch Absenkung der Frequenz, das heißt Erhöhung der Wellenlänge von etwa 2.7  $\mu\text{m}$  auf 3.1  $\mu\text{m}$  bei dem amorphen interstellaren Wassereis der Abb. 4. Bei kristallinem Eis ist der Effekt noch stärker: Die Wellenlänge erhöht sich auf 3.17  $\mu\text{m}$ . In flüssigem Wasser dagegen macht sich die relativ schwächere Rolle der H-Brücken durch eine relativ geringere und zudem temperaturabhängige Erhöhung bis auf nur etwa 2.95  $\mu\text{m}$  bemerkbar.

Bei der Scherenmode andererseits schwingen die beiden beteiligten Protonen senkrecht zu ihren O-H-O-Geraden um die 1:2-Punkte; da wird die Rückstellkraft durch das zweite O vergrößert. Die Wasserstoffbrücken erhöhen hier also die Frequenz, der 6.27- $\mu\text{m}$ -Übergang des isolierten Moleküls wird zu kürzeren Wellenlängen verschoben, wie ebenfalls aus Abb. 4 ersichtlich.

Die starke Anharmonizität aufgrund der Wasserstoffbrücken bewirkt nun, dass in Wasser und Eis auch noch die dritten, vierten und fünften Oberschwingungen des nahe bei drei Mikrometer Wellenlänge liegenden Grundschwingungspaares im sichtbaren Spektralbereich ausreichend effizient sind, um Photonen der Obertonfrequenzen auf Wasserstrecken von nur einigen Metern aus der weißen Sonnenstrahlung herauszuabsorbieren. Die Vibrationen aller drei Schwingungsmoden lassen sich übrigens beliebig zu neuen Linien kombinieren (hier macht sich die niederfrequente Scherenmode bei 6.27  $\mu\text{m}$  Wellenlänge extrem nützlich bemerkbar, denn sie fällt in Kombination mit den Streckmoden immer etwa mittig in die Frequenzbereiche zwischen den Strecklinien). Dadurch ergeben sich für den optischen Bereich insgesamt knapp zehn Vibrationslinien als mögliche Absorber. Da die Effizienz mit der Höhe der Obertöne beziehungsweise mit stei-

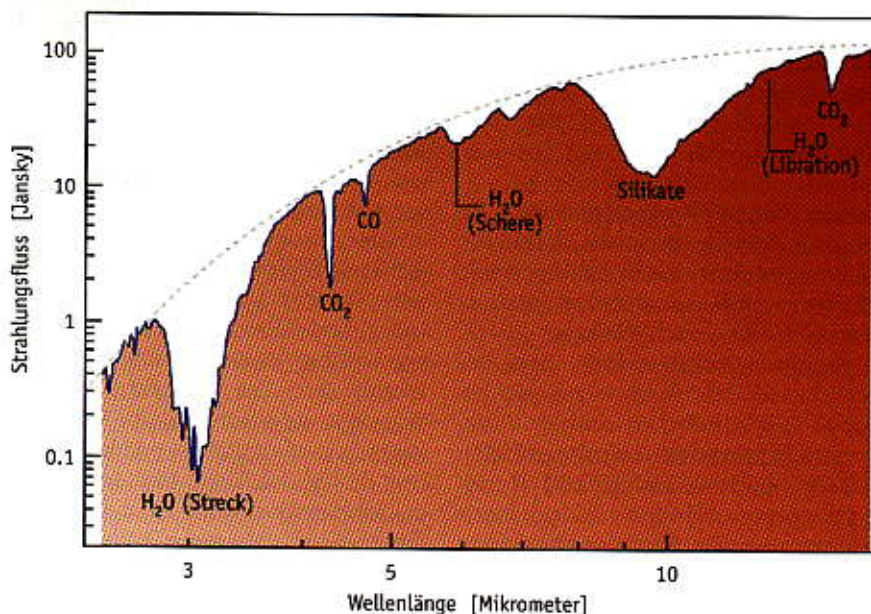


Abb. 4: In diesem Infrarotspektrum des sehr kalten Staubs der Molekülwolke NGC 7538 ist die Absorption durch Wasser in Form einer auf die Körner aufgefrorenen Eisschicht zu sehen: Neben Silikaten und Kohlenmon- bzw. dioxid fallen die Grundschwingungen der drei für die Farben von  $\text{H}_2\text{O}$  verantwortlichen Prozesse ins Auge: Streck- und Scherenvibration sowie die behinderte Drehschwingung (Libration). Die gestrichelte Linie deutet die thermische Emission des Staubs ohne Linienabsorption an.

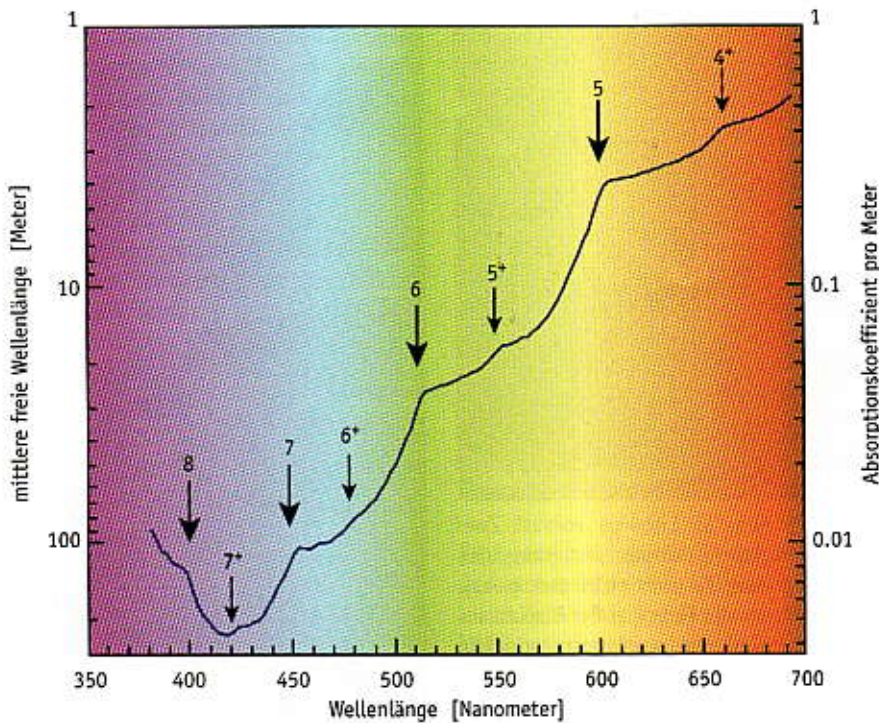


Abb. 5: Der Absorptionskoeffizient (rechte Skala) bzw. dessen Inverses, die mittlere freie Wellenlänge eines Photons in Wasser (links) als Funktion der Wellenlänge des Photons; nach Pope und Fry (1997). Die lokalen Spitzen entsprechen den Obertönen des Streckschwingungspaares bei 3 µm bzw. (durch + gekennzeichnet) deren Kombination mit der Scherenschwingung. 5\* bedeutet beispielsweise fünffache Frequenz der niedrigsten Streckschwingung (also ihren vierten Oberton), kombiniert mit der niedrigsten Scherenschwingung.

gender Frequenz sehr schnell abnimmt, werden bevorzugt die roten Photonen absorbiert, weniger stark die grünen, beinahe kaum noch die blauen und violetten.

### ... und verbreitern die Vibrationslinien zu einem Kontinuum

Aber reichen diese wenigen Absorptionsspitzen zur Erzeugung nennenswerter Farbeffekte überhaupt aus? Können sich Photonen mit Frequenzen »dazwischen« nicht ungehindert ausbreiten? Nein, das können sie nicht, denn es handelt sich nicht um schmale Linien wie die der Fraunhoferspektren, sondern um breite Strukturen, deren Flügel sich weit überlappen. Sie stellen in ihrer Summe eher ein Absorptionskontinuum als ein Linienspektrum dar, dabei zeigen sich aufgesetzte lokale Spitzen bei den einzelnen Obertonfrequenzen.

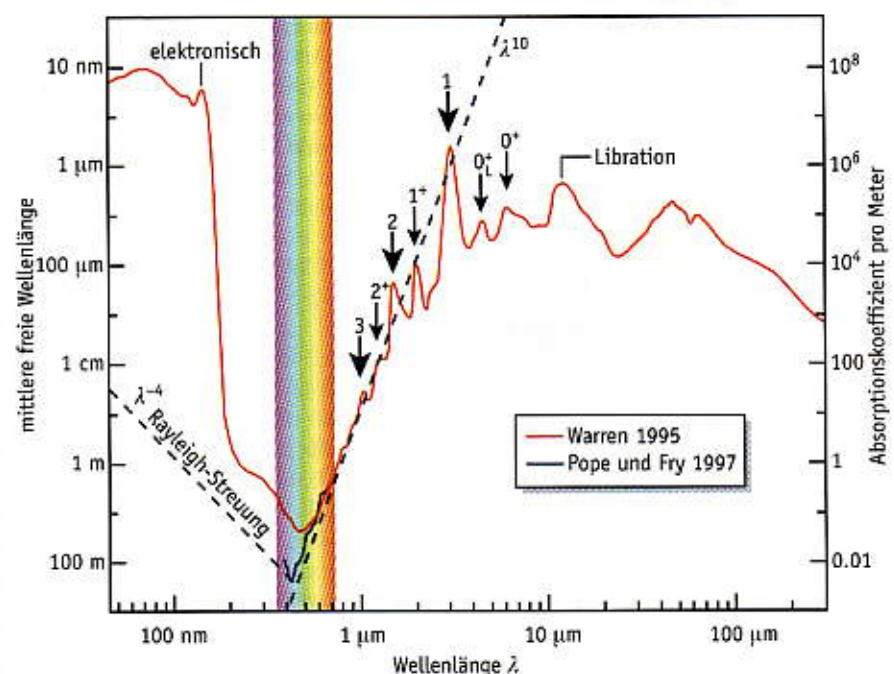
Das lässt sich am gemessenen Absorptionskoeffizienten von sehr reinem Wasser klar erkennen (Abb. 5); hier wird deutlich, dass bereits nach ein paar Metern Tiefe alles Rot, und nicht nur das der eigentlichen Oberton- bzw. Kombinationsfrequenzen, wesentlich geschwächt sein muss. In dieser Abbildung sind die einzelnen Absorptionsspitzen gekennzeichnet durch ihr Vielfaches der Grundfrequenz der Streckmoden, und ein »\*« bedeutet zusätzliche Kombination mit der Grundschwingung der Scherenmode.

Dass noch der siebte Oberton (hier mit »8« gekennzeichnet) einer Vibration zu erkennen ist, dürfte in der gesamten Natur einmalig sein, ein Hinweis auf eine starke Anharmonizität! Die für das Gelingen der Messungen erforderliche

Sauberkeit des Wassers ergab – übrigens erst vor zehn Jahren! – eine um den Faktor drei höhere Durchlässigkeit am Minimum bei 420 nm als bis dahin bestimmt. Die Linienverbreiterung hat mehrere Gründe: Nicht jedes Proton steht in einer Wasserstoffbrücke; die eine reißt, die andere wird geknüpft, das lokale Ladungsumfeld variiert.

All das beeinflusst die Anharmonizität und damit auch die Obertonfrequenzen. Hinzu kommt als wesentlicher Faktor die Kombination mit den Drehschwingungen der Wassermoleküle im Netzwerk der Wasserstoffbrücken, den so genannten Librationen. Diese verbreitern einen einzelnen Vibrationsübergang zu einer Gruppe nahe beieinander liegender Vibrations-Librationsübergänge. Auch

Abb. 6: Noch vor einem Jahrzehnt lagen die für Wasser und Eis bestimmten Absorptionswerte im Optischen zum Teil um einen Faktor 10 zu hoch! Das kam vor allem von der nicht beherrschten Rayleigh-Streuung (hier für perfekt sauberes Wasser eingetragen; schon für klarste natürliche Gewässer muss diese Gerade etwa um einen Faktor 50 nach oben geschoben werden, für perfekt sauberes Eis dagegen um den Faktor 5 nach unten). Zwischen 200 und 400 µm zeigt die Kurve von 1995 also nicht nur Absorption (und zwar durch Störstoffe), sondern wohl vornehmlich Streuung. 0\* bedeutet: reine Grundschwingung, Scherenmode, keine Kombination mit der Streckmode. Und 0<sup>+L</sup> heißt: Kombination von 0\* mit Grundschwingung der Libration.





▣ Abb. 7: Je länger die Lichtwege von oben durch das Eis sind, desto stärker werden die langwelligeren Anteile des Sonnenlichts absorbiert. Deshalb erscheint hier in den untersten Eisschichten das tiefste in der Natur sichtbare Violett.

einige langwelligere Schwingungstypen, an denen viele benachbarte Moleküle synchron beteiligt sind, werden verbreitert.

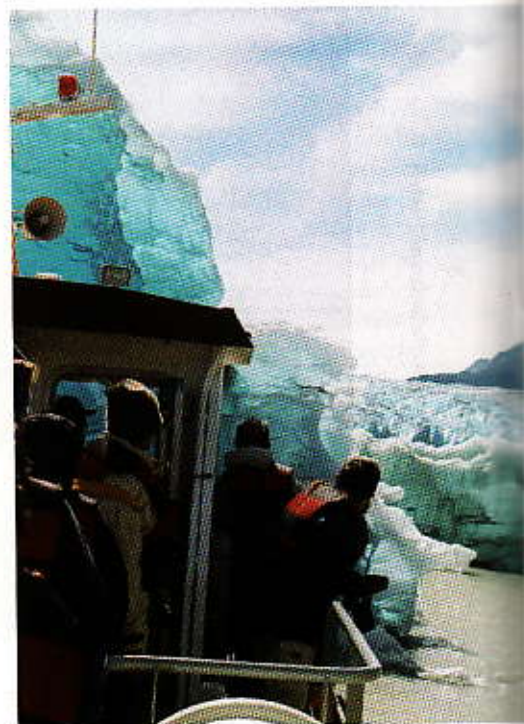
All dies kann man in Abb. 6 erkennen, wo unterschiedliche Messungen über einen viel weiteren als den sichtbaren Frequenzbereich zusammengestellt sind. Hier ist auch der langwelligste Elektronenübergang, im UV bei 143 nm, zu sehen, und der extrem abrupte, schmale Einbruch der Absorption gerade im Sichtbaren wird besonders augenfällig.

Man müsste sehr genaue Detailkenntnis eines makroskopischen Wasserkörpers auf atomarer Ebene haben, wollte man das Absorptionsverhalten quantitativ berechnen – gegenwärtig führt hier nur Beobachtung weiter. Aber diese läuft traditionell gegen die schon eingangs erwähnte Barriere, wie am kurzwelligen Rand der Abb. 5 und in Abb. 6 zu erkennen. Dort fällt die Absorption nicht weiter mit der Wellenlänge ab, sondern steigt wieder und scheint sich grob einem  $\lambda^{-4}$ -Gesetz anzunähern. Das sieht nach nicht perfekt korrigierter Rayleigh-Streuung

aus. Bei sehr reinem Wasser wie dem der Abb. 5 sollte diese fast nur von den (sehr geringen) Dichteschwankungen des Mediums selbst stammen: schon winzigste Beimengungen von gelösten Fremdstoffen, Luftbläschen und dergleichen können aber sowohl die Streuung als auch, im nahen UV, die Absorption (Elektronenübergänge schwererer Elemente im UV!) um Größenordnungen anheben, im sauberen Wasser des Baikalsees beispielsweise um fast den Faktor 50. Das erschwert die Untersuchung der hochfrequenten Vibrationen enorm.

### Und die Rolle der Streuung? Nicht wie beim Himmelsblau!

Streuung ist zwar auf bedeutende Weise an den Farberscheinungen von reinem Wasser und Eis beteiligt, aber nur wenig nach der Art des Himmelsblau: Wasser absorbiert (selektiv) im Sichtbaren, die Atmosphäre nicht. Anderenfalls würden tiefe Seen und Meere von außen betrachtet bei Sonne fast weiß erscheinen, sofern man sie nicht unter zu flachem Winkel



▣ Abb. 8: Eisberge voraus! Zwei glasige Körper hintereinander, jeder für sich nicht dick genug, um alle Farben außer Blau zu absorbieren, erscheinen grünlich. Wenn aber einer den anderen überdeckt, entstehen blaue bis violette Farbtöne.

anschaute. In diesem Fall gäbe die Oberfläche die jeweilige Farbe des Himmels wider und es fände in den Gewässern keine Absorption statt. Da sie aber stattfindet, kommt weniger heraus, als eingestrahlt wurde, am wenigsten von den roten Wellenlängen, denn für sie ist der Absorptionskoeffizient am höchsten. Und je länger der Lichtweg, desto deutlicher wird die Trennung von rot und blau: Hier (und nicht beim Rayleigh-Blau!) liegt die Bedeutung der Streuung für die Farbtöne. (Dass unsere Lufthülle vom Weltraum aus gesehen einen bläulichen Schimmer über die Erde legt, kommt nur daher, dass rotes Licht, anders als blaues, sobald es auf die Oberfläche der Lufthülle trifft, verschluckt wird, bevor es gestreut werden kann.)

Spalten in Gletscherfronten und tiefe Löcher im Schnee leuchten also in sattem Blau, weil die Unregelmäßigkeiten in Eis und Schnee zu einem hohen Maß innerer Streuung und Reflexion führen, wodurch sich die Lichtwege zwischen Ein- und Wiederaustritt so sehr verlängern, dass außer den kürzesten Wellenlängen dank Absorption schließlich nichts übrigbleibt. Je mehr Streuung, desto länger die gebrochenen (Um)wege zwischen zwei Punkten, also desto weniger Rot, Gelb, Grün ist in der Farbe enthalten: In Abb. 7 lässt sich die ganze Staffel der resultierenden Farbtöne von türkisgrün über hellblau, dunkelblau bis violett schön erkennen. In diesem glasigen, schwimmenden Eisblock nehmen die Photonenwege vom obersten bis in den unteren Eisbereich stetig zu: Die tiefste Schicht dürfte dabei im dunkelsten Violett leuchten, das man in der freien Natur überhaupt zu sehen

## Weitere Informationen

**M. Ackermann et al.:** Optical properties of deep glacial ice at the South Pole. *Journal of Geophysical Research*, **111**, D13203 (2006)

**The AMANDA Collaboration:** Optical properties of deep ice at the South Pole: absorption. *Applied Optics*, **36**, 4168 (1997)

**C. Bohren:** *Clouds in a Glass of Beer*. J. Wiley (1987)

**M. Chaplin:** Water structure and behaviour: [www.lsbu.ac.uk/water/](http://www.lsbu.ac.uk/water/)

**R. Pope und E. Fry:** Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. *Applied Optics*, **36**, 8710 (1997)

**S. Warren, R. Brandt und T. Grenfell:** Visible and near-ultraviolet absorption spectrum of ice from transmission of solar radiation into snow. *Applied Optics*, **45**, 5320 (2006)

▣ Abb. 9: Eine flache Lagune erscheint grünlich, weil sie Licht dieser Wellenlängen nur unvollständig absorbiert.

bekommt. Sie ist von außergewöhnlicher spektraler Reinheit.

Beträgt der effektive Lichtweg nicht mindestens mehrere Meter, so kommt Grün noch durch, nur Rot nicht mehr (Abb. 8). Dann wechseln Wasser- und Eisfarbe ins Grünliche. Das sieht man an grünlichen Gletscherseen und beim Überfliegen teilchenbeladener Küstengewässer. In beiden Fällen sorgt starke Streuung, oder auch Reflexion an größeren Partikeln, schon kurz unter der Oberfläche für Wiederaustritt der eingestrahnten Photonen. Aus demselben Grund sind flache Südsee lagunen türkisgrün (Abb. 9) sowie brechende Wellen zunächst schaumweiß (viele Luftblasen, sofortige Reflexion), dann grünlich (weniger Bläschen, somit tieferes Eindringen der Photonen) und schließlich blassblau (nur noch kleinste Bläschen, längere Streuwege).

Dieses blaue und grüne Farbenspiel von Wasser und Eis verdanken wir der Tatsache, dass der Absorptionskoeffizient so rapide (ungefähr wie die zehnte Potenz der Wellenlänge, vgl. Abb. 6) von Rot nach Blau abfällt, aber doch das ganze sichtbare Spektrum überdeckt. Wären die höheren Obertöne relativ stärker, oder gäbe es Lücken zwischen den Vibrationslinien, dann könnten die Farben nicht so rein sein, die ganze Wasserwelt bekäme einen graueren Charakter.

Die Näherung der zehnten Potenz gilt annähernd bis in den Infrarotbereich bei  $3.1 \mu\text{m}$  hinein. Deshalb entspricht ein extrem sauberer (!) Wasserweg von grob 100 Meter Länge, auf dem im Mittel ein blaues Photon der Wellenlänge  $0.45 \mu\text{m}$  absorbiert ist, bei einem  $3.1\text{-}\mu\text{m}$ -Photon einer Eistiefe von nur mehr  $0.4 \mu\text{m} = 4000 \text{ \AA}$ , also kaum 1000 übereinandergelagerten Molekülschichten. Die Eisschicht auf den Staubkörnern von Abb. 4 braucht folglich nur etwa einen Mikrometer dick zu sein, um fast totale Absorption der  $3.1\text{-}\mu\text{m}$ -Photonen zu bewirken; bei innerer Reflexion oder Streuung noch weniger!

Und wie verhält es sich beim Wasserdampf? Hier sind doch alle  $\text{H}_2\text{O}$ -Brücken zerbrochen, also sollte Wasserdampf (wie die Atmosphäre) fast nur das schwache blaue Streulicht nach Art des Himmels zeigen? Aber wenn auch die meisten Moleküle hier einzeln auftreten, so gibt es doch eine Anzahl Dimere unter ihnen, also Verbindungen der Form  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , Paare, die noch durch eine (jetzt etwas weitere) Brücke verbunden sind, die damit verstärkte Obertöne liefert.



Eine gewisse Einfärbung kann also trotzdem erwartet werden. Allerdings fehlen hier alle Wirkungen des größeren Molekülnetzwerks, vor allem die Librationen, die aus den einzelnen Obertonlinien ein breites Absorptionskontinuum zu machen vermögen. Man bräuchte also schon sehr ausgedehnte Dampfvolumina, um entsprechende Farbeffekte erkennen zu können.

### Die ganz spezielle Physik der Wasserfarben

Die in der Natur so einmaligen physikalischen Vorgänge, die dem Wasser Farbe verleihen, möchte ich hier noch einmal kurz zusammenstellen:

▣ Nur bei  $\text{H}_2\text{O}$  kommt Farbe durch die Bewegung von Atomkernen zustande, nicht wie überall sonst durch die von Elektronen.

▣ Nur bei  $\text{H}_2\text{O}$  «sicht» man Vibrationsübergänge, überall sonst Veränderungen in der Elektronenhülle.

▣ Obwohl die Grundvibrationen recht weit im Infraroten liegen, sind selbst ihre Obertöne im Sichtbaren noch relativ stark, weil die Wasserstoffbrücken im Netz der Moleküle beträchtliche Anharmonizität bewirken. Solch hohe Obertöne bis zu sechsten und siebten Oktave kann man bei keinem Stoff außer Wasser beziehungsweise Eis beobachten.

▣ Die Obertöne belegen nicht nur einzelne schmale Frequenzintervalle im sichtbaren Bereich, sondern überdecken das gesamte optische Spektrum lückenlos (wenn auch mit von Rot nach Blau sehr rapide abfallender Intensität), indem sie sich mit den diversen Frequenzen vor allem der behinderten Rotation der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle im Wasser- beziehungsweise Eisnetz kombinieren. Und:

▣ Streuung spielt bei der Färbung von Wasser und Eis eine wichtige Rolle – aber eine gänzlich andere als beim Himmelsblau: Die Lichtwege werden umgelenkt und verlängert, was letztlich zu einer stärkeren selektiven Absorption führt.

### Schweres Wasser – grüner Planet

Dass es sich bei Wasser um die Vibration von Atomkernen handelt, ist übrigens leicht zu zeigen. Wie eingangs erwähnt, schwingt das schwerere Molekül  $\text{OD}$  etwa 37 Prozent langsamer als sein – chemisch gleiches – Gegenstück  $\text{OH}$ . Ganz analog reduzieren sich die Streckfrequenzen bei Schwerem Wasser,  $\text{D}_2\text{O}$ , um etwa 36 Prozent gegenüber normalem  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Absorption des  $\text{D}_2\text{O}$  ist also um diesen Betrag weg vom sichtbaren Bereich in Richtung zum Infraroten verschoben.  $1.36^{10}$  ergibt ungefähr 20, d.h. in  $\text{D}_2\text{O}$  können Photonen zwanzigmal so lange Wege zurücklegen wie in  $\text{H}_2\text{O}$ , bevor sie absorbiert werden;  $\text{D}_2\text{O}$  ist bei Durchsicht somit praktisch farblos. Und in einem «schweren» Meer herrschte noch in einem Kilometer Tiefe blaues Schummerlicht, wenn – wenn da nicht die Streuung wäre! Denn bei solch geringer Absorption im Optischen werden alle außer den rein roten Photonen viel schneller gestreut als absorbiert und dadurch so gut wie unvermindert wieder an die Oberfläche zurückgegeben. «Schwere» Seen und Meere sollten also ziemlich grünlich und fast schneehell erscheinen, weil in ihnen zwischen Einstrahlung und Wiederaustritt praktisch nur die roten Photonen verloren gehen würden. Ob wohl eine leuchtend grünliche Erde uns emotional ebenso stark berühren würde wie unser wunderschön blauer Planet? □



Nach seinem Studium in München und ersten wissenschaftlichen Arbeiten in Heidelberg erforscht Johannes Schmid-Burgk die Ent-

stehung von Sternen aus interstellarer Materie am MPI für Radioastronomie in Bonn.