

Neutronenbeugungsuntersuchungen an fluiden Systemen

Diplomarbeit

zur Diplomhauptprüfung für Chemiker

von

Till Pfeiderer

STUTTGART, MÄRZ 1996

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Stuttgart, den.....
(T. Pfeiderer)

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli am Institut für Physikalische Chemie II an der Universität Stuttgart vom November. '96 bis März. '97.

Allen voran möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli für die interessante Themenstellung und die ständige Bereitschaft zur Beantwortung meiner Fragen danken.

Mein besondere Dank gilt Isabella Waldner, deren Vorbereitungen diese Arbeit erst ermöglichten und die mich mit viel Geduld und Hilfsbereitschaft in das neue Themengebiet eingeführt hat.

Darüberhinaus möchte ich allen Mitarbeitern für die vielfältigen Hilfestellungen und die tolle Arbeitsatmosphäre danken.

Nicht zuletzt danke ich Martina für die Korrekturarbeiten und die Unterstützung während der Studienzeit.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	3
2. THEORIE.....	7
2.1 ATOMPAARKORRELATIONSFUNKTION	7
2.2 GRUNDLAGEN DER NEUTRONENBEUGUNG	9
2.2.1 <i>Eigenschaften von Neutronen</i>	9
2.2.2 <i>Streuung des Neutrons</i>	10
2.2.3 <i>Der Strukturfaktor</i>	14
2.3 ZUSAMMENHANG ZWISCHEN STREUINTENSITÄT UND ATOM- PAARKORRELATIONSFUNKTION.....	15
2.4 ERWEITERUNG AUF MISCHUNGEN.....	16
3. EXPERIMENTALTEIL	18
3.1 DIFFRAKTOMETER.....	18
3.2 HOCHDRUCKAPPARATUR	19
3.3 AUFNAHME DER STREUKURVEN	20
3.3.1 <i>Die Mischung</i>	20
3.3.2 <i>Meßbedingungen</i>	21
4. DATENAUSWERTUNG	24
4.1 DATENBEHANDLUNG AM ILL	25
4.2 ANPASSUNG DER BEIDEN WINKELBEREICHE.....	26
4.3 KORREKTUR AUF MEHRFACHSTREUUNG, ABSORPTION UND STREUUNG DER DRUCKZELLE	28
4.4 NORMIERUNG AUF VANADIUM.....	32
4.5 KORREKTUR AUF INELASTISCHE EFFEKTE	35
4.6 UMRECHNUNG VON 2Θ AUF κ	38
4.7 BESTIMMUNG DER THEORETISCHEN KOHÄRENTEN MOLEKÜLSTREUUNG	40

4.8 KORREKTUR AUF SYSTEMATISCHE FEHLER	44
5. ERGEBNIS UND DISKUSSION.....	49
5.1 DIE INTERMOLEKULAREN ANTEILE DER STREUUNG.....	49
5.2 DIE SUMME DER GEWICHTETEN INTERMOLEKULAREN ATOM- PAARKORRELATIONSFUNKTIONEN.....	50
5.3 VERGLEICH MIT REINEM METHAN UND ETHAN.....	53
6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	57
ANHANG	60
LITERATUR.....	63

1. Einleitung

Im Zeitalter immer leistungsfähigerer Rechnersysteme gewinnt die theoretische Simulation von physikalisch-chemischen Vorgängen neben der reinen experimentellen Beobachtung zunehmend an Bedeutung. Die Theorie der Flüssigkeiten ist heute schon in der Lage, makroskopische Eigenschaften von fluiden Phasen anhand der Molekülstruktur und der intermolekularen Wechselwirkungspotentiale zu berechnen. Dabei tritt jedoch die Schwierigkeit auf, die Wechselwirkungspotentiale in korrekter Weise zu formulieren und gleichzeitig die erforderlichen Rechenzeiten innerhalb realisierbarer Grenzen zu halten.

Die erfolgreichste Art, gute Potentiale zu bestimmen, basiert auf einer semi-empirischen Methode, im Laufe derer durch Vergleich von experimentellen Ergebnissen und theoretischen Berechnungen die Parameter vorgegebener Potentialtypen so variiert werden, daß eine möglichst gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie erfolgt. Im Fall hochverdichteter Gase und Flüssigkeiten kann für diese Überprüfung die Flüssigkeitsstruktur verwendet werden. Flüssigkeiten nehmen hinsichtlich der Struktur eine Mittelstellung zwischen Gasen und Kristallen ein. Während bei Gasen eine dynamische statistische Gleichverteilung vorliegt und ein Kristall, sofern er ideal ist, über seine gesamte Ausdehnung hochgeordnet ist, bildet sich in Flüssigkeiten im räumlichen und zeitlichen Mittel eine Nahordnung in molekularen Größenordnungen aus. Die Nahordnung wird somit durch die Wechselwirkungen der Moleküle sowie durch deren Dynamik bestimmt. Die Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$, welche die Wahrscheinlichkeit angeben, ein Teilchen β in einer bestimmtem Entfernung r vom Teilchen α zu finden, liefern die physikalische Beschreibung dieser Nahordnung und können auf experimentellem Wege durch Beugungsmethoden (Neutronen-, Röntgenbeugung) ermittelt werden. Mit Hilfe dieser Paarkorrelationsfunktionen können andere thermodynamische Eigenschaften berechnet werden.

Bei der theoretischen Bestimmung der Paarkorrelationsfunktionen von molekularen Flüssigkeiten konnte sich ein Potentialmodell namens Interaction-Site-Modell¹⁻³ durchsetzen. In diesem Modell sitzen auf dem Molekül mehrere Wechselwirkungszentren, die meist,

jedoch nicht notwendigerweise, mit der Lage der Atome zusammenfallen. Ausgehend von diesen Potentialen kann die Nahordnung unter Verwendung verschiedener Methoden berechnet werden.

Unter den reinen Computersimulationen nehmen die Monte-Carlo- und molekulardynamischen Rechnungen eine herausragende Rolle ein. Bei diesen Verfahren werden die Paarkorrelationsfunktionen - leider mit teilweise gewaltigem Rechenaufwand - durch Mittelung über eine große Zahl von simulierten Systemkonfigurationen bestimmt. Mit geringerem Rechenaufwand sind dagegen die Störungsrechnung und die Integralrechnungsmethode verbunden, wobei im Fall fluider Systeme die Integralgleichungsmethode erfolgreicher angewendet wird.

Zur Erstellung von allgemeinen Theorien werden zunächst einfache Systeme, die jedoch auch für die Praxis von Bedeutung sein sollten, betrachtet. Gute Kenntnisse über das Verhalten von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, besonders der leichten Mitglieder der homologen Reihe, sind aufgrund ihres Auftretens bei zahllosen Destillationen als flüssige Gasmischungen von großem wirtschaftlichen Interesse. Es gibt bereits verschiedene Ansätze einer umfassenden Theorie zur Beschreibung dieser Alkane.

Prigogine⁴ begründete die erste Theorie, die eine auf einem Zellmodell basierende Verallgemeinerung der korrespondierenden Zustände darstellt. Diese Theorie kann als eine Form des Interaction-Site-Modells verstanden werden, da jedes Molekül in wechselwirkende Segmente aufgeteilt wird. Die Wechselwirkung der nahezu sphärischen Segmente wird durch zwei Parameter, den Abstand und die Energie, repräsentiert.

Differenziertere Ansätze zur Beschreibung der Alkane sind das FHS (fused hard-spheres) und dessen Erweiterung, das BHS (bonded hard-spheres) Modell^{5,6}. Beide Theorien reduzieren Moleküle auf einatomige Sphären. Während jedoch das FHS Modell die Moleküle als überlappende "hard-spheres", die weitgehend den Atomen der Moleküle entsprechen, betrachtet, werden bei der BHS-Theorie die Moleküle durch verbundene "hard-spheres" verstanden. Dabei wird zwischen "hard-spheres" A, aus denen das Rückgrat der Moleküle gebildet wird, und Substituenten darstellende "hard-spheres" B, unter-

schieden. Mit der Absicht die experimentelle Grundlage zur Überprüfung dieser Modelle zu liefern, wurden bereits Neutronenbeugungsexperimente an fluidem Methan⁷, Ethan und Propan⁸ durchgeführt. Außer der Beschreibung der reinen Komponenten ist jedoch auch diejenige der Mischungen der Alkane von großem Interesse. Bisher wurden Mischungen mit Hilfe von zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten beschrieben. Diese Vorgehensweise ist nicht zufriedenstellend, da es nicht möglich ist, die Eigenschaften der Mischung aus den Eigenschaften der reinen Komponenten abzuleiten. Die genannten Theorien (FHS, BHS) sind in der Lage, ohne zusätzliche Wechselwirkungen auszukommen. Um jedoch deren Ergebnisse zu beurteilen, werden experimentelle Daten von Mischungen benötigt.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich die Motivation der vorliegenden Arbeit, deren Ziel es war, die Nahordnung einer Mischung aus Methan (66.7 Molprozent) und Ethan (33.3 Molprozent) durch Auswertung der Neutronenbeugungsexperimente, die im Juli 1996 am Institut Max Laue-Paul Langevin in Grenoble durchgeführt wurden, zu bestimmen. Die Mischung wurde aus den volldeutერიerten Kohlenwasserstoffen hergestellt, da diese günstigere Streueigenschaften besitzen und somit die Auswertung erleichtert wird. Um einen möglichst großen Bereich thermodynamischer Zustände untersuchen zu können, wurden die vorliegenden Messungen bei einer überkritischen Temperatur durchgeführt. Mittels Druckänderungen konnte die Dichte des fluiden Systems um einen Faktor von 2.5 variiert werden, wobei ausreichend hohe Dichtewerte zur Ausbildung einer Nahordnung eingestellt werden konnten. Das Vorliegen von experimentellen Daten über einen weiten thermodynamischen Bereich ist besonders wichtig im Hinblick darauf, daß nicht alle Potentiale in der Lage sind, die Mischung bei verschiedenen thermodynamischen Zuständen gleich gut zu beschreiben. Der Vergleich mit thermodynamischen Daten über einen weiten Zustandsbereich stellt für die Auswahl geeigneter Potentiale ein viel strengeres Kriterium dar.

In den vorher beschriebenen Theorien (FHS, BHS) entspricht eine Mischung aus Methan und Ethan reinem Propan. Somit bietet die experimentelle Bestimmung der Nahordnung der Methan/Ethan-Mischung neben einer Überprüfung im Bezug auf die Anwendung dieser Theorien auf Mischungen noch die Möglichkeit, durch einen Vergleich mit den

noch auszuwertenden Propanmessungen eine zusätzliche Diskussion der verwendeten Potentialmodelle zu führen.

2. Theorie

2.1 Atompaarkorrelationsfunktion

Zum Verständnis der Neutronenbeugungsexperimente und ihrer Ergebnisse ist die Kenntnis der Definition der Atompaarkorrelationsfunktion von grundlegender Bedeutung. In diesem Kapitel soll die Definition der Atompaarkorrelationsfunktion aufgezeigt werden und eine kurze Beschreibung ihrer Eigenschaften geliefert werden.

Ein System sei aus N identischen Teilchen, die zunächst ununterscheidbar sind, aufgebaut. Die Teilchen befinden sich im Volumen V bei der Temperatur T . Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen 1 zwischen r_1 und r_1+dr_1 , das Teilchen 2 zwischen r_2 und r_2+dr_2 usw. zu finden, wird von Mc. Quarrie⁹ folgendermaßen angegeben:

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-U_N/k_B T} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} \quad (2.1)$$

$$Z_N = \int \dots \int e^{-U_N/k_B T} dr_1 \dots dr_N \quad (\text{Konfigurationsintegral})$$

U_N : N -Teilchenpotential

k_B : Boltzmann-Konstante

Die Wahrscheinlichkeit, n Teilchen (mit $n < N$) an einem bestimmten Ort zu finden, während die Positionen der übrigen $N-n$ Teilchen unbestimmt sind, erhält man durch Integration über alle möglichen Aufenthaltsorte der restlichen Teilchen:

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \frac{1}{Z_N} \int \dots \int e^{-U_N/k_B T} dr_{n+1} \dots dr_N \quad (2.2)$$

Lassen wir nun die Annahme der Unterscheidbarkeit fallen, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $\rho^{(N)}(r_1 \dots r_N)$, irgendein Teilchen zwischen r_1 und $r_1 + dr_1$, irgendein weiteres Teilchen zwischen r_2 und $r_2 + dr_2$ usw. zu finden, zu:

$$\rho^{(N)}(r_1 \dots r_N) = N! P^{(N)}(r_1 \dots r_N) \quad (2.3)$$

Für n Teilchen erhält man:

$$\rho^{(n)}(r_1 \dots r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(r_1 \dots r_n) \quad (2.4)$$

Die einfachste in dieser Hierarchie von N Verteilungsfunktionen ist $\rho^{(1)}(r_1)$. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, irgendein Teilchen zwischen r_1 und $r_1 + dr_1$ zu finden. In einem Kristall wäre $\rho^{(1)}(r_1)$ eine periodische Funktion von r_1 , in einer Flüssigkeit dagegen sind alle Orte äquivalent bzw. gleich wahrscheinlich, d.h. $\rho^{(1)}(r_1)$ ist unabhängig von r_1 . Für diesen Fall ergibt sich mit Hilfe der Gln. 2.4 und 2.1:

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(r_1) dr_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \bar{\rho}, \quad (2.5)$$

wobei $\bar{\rho}$ die mittlere Teilchendichte der Flüssigkeit ist.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Korrelationsfunktionen $g^n(r_1 \dots r_n)$ einzuführen. Wären alle Atome voneinander unabhängig, so ergäbe die Integration von $\rho^{(n)}(r_1 \dots r_n)$ den Wert $\bar{\rho}^n$, analog zur Integration von $\rho^{(1)}(r_1)$ in Gl. 2.5. Aufgrund des vorhandenen Wechselwirkungspotentials sind die Teilchen jedoch voneinander abhängig. Diese Abweichung von der Unabhängigkeit, sozusagen ihre Korrelation, wird durch diese Korrelationsfunktion beschrieben. Nach ihrer Definition (Gl. 2.6) ist die Korrelationsfunktion eine dimensionslose Größe und auf eins normiert:

$$g^{(n)}(r_1 \dots r_n) = \frac{\rho^{(n)}(r_1 \dots r_n)}{\bar{\rho}^n} \quad (2.6)$$

Eine besondere Bedeutung in der statistischen Mechanik der Flüssigkeiten besitzt die Paarkorrelationsfunktion $g^{(2)}(r_1, r_2)$, die auch als Atomparkorrelationsfunktion bezeichnet werden kann, wenn die betrachteten Teilchen Atome sind. Sie ist durch Beugungsexperimente bestimmbar und wird im allgemeinen zur Beschreibung der Flüssigkeitsstruktur verwendet. Die Paarkorrelationsfunktion, die im folgenden als $g(r_{12})$ bezeichnet wird, gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Abstand $r_{12} = r_2 - r_1$ von einem anderen Teilchen, dem Aufpunktsteilchen, zu finden. Interessant sind die Grenzwerte der Dichteverteilung $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$ und der Paarkorrelationsfunktion $g(r_{12})$ für sehr kleine und für sehr große Abstände. Für sehr kleine Abstände geht die Dichteverteilung und damit auch die Korrelationsfunktion aufgrund der starken Zunahme der repulsiven Kräfte gegen null. Für große Abstände ist keine maßgebliche Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen mehr vorhanden. Die Dichteverteilung nähert sich dem Wert der mittleren Teilchendichte an, und die Paarkorrelationsfunktion hat somit einen Grenzwert von eins.

Die Atomparkorrelationsfunktion einer atomaren Flüssigkeit besitzt typischerweise ein Maximum bei $r \approx \sigma$, dem Atomdurchmesser. Dieses Maximum entspricht dem wahrscheinlichsten Abstand der nächsten Nachbarn um das Aufpunktsatom. Im Fall molekularer Flüssigkeiten, die aus unterschiedlichen Atomen aufgebaut sind, ist nicht nur eine einzige, sondern sind mehrere Atomparkorrelationsfunktionen zu betrachten.

2.2 Grundlagen der Neutronenbeugung

2.2.1 Eigenschaften von Neutronen

Das Neutron ist ein ungeladenes Teilchen der Masse 1.0087 u und besitzt ein magnetisches Moment von -1.9132 Kernmagnetonen¹⁰ sowie einen Kernspin von $I = 1/2$. Die in einem Kernreaktor gebildeten energiereichen Neutronen werden, bevor sie für Neutronenbeugungsexperimente verwendet werden können, durch einen Moderator geleitet. Nach Verlassen dieses Moderators ist ihre kinetische Energie um dessen thermische Energie verteilt. In Abhängigkeit von der Temperatur des Moderators kann

zwischen verschiedenen Sorten von Neutronen unterschieden werden. Für die vorliegenden Messungen wurden sogenannte heiße Neutronen, die einem Graphitmoderator bei einer Temperatur von 2000 K entstammen, verwendet. Außer den heißen Neutronen werden vor allem noch thermische (Moderator: schweres Wasser, 290 K) und kalte Neutronen (Moderator: deuterierter Wasserstoff, 25 K) zur Neutronenbeugung eingesetzt. Die wahrscheinlichste Wellenlänge λ_{\max} der Neutronen läßt sich mit der de-Broglie-Beziehung unter Berücksichtigung der Moderatortemperatur T_M berechnen.

$$\lambda_{\max}^2 = \frac{h^2}{2mE} = \frac{h^2}{2mk_B T_M} \quad (2.7)$$

m: Masse des Neutrons

h: Plancksche Konstante

Für heiße Neutronen ergibt sich die wahrscheinlichste Wellenlänge zu 0.68 Å. Es ist aber grundsätzlich möglich, durch entsprechende Monochromatoren auch bei anderen Wellenlängen Beugungsexperimente mit heißen Neutronen durchzuführen.

2.2.2 Streuung des Neutrons

Die Energien der Neutronen variieren über einen weiten Bereich, in dem molekulare Übergänge angeregt werden. Sie können deshalb sowohl zur Strukturaufklärung als auch zur Untersuchung der Dynamik von Systemen eingesetzt werden. Ersteres wird als elastische oder statische Neutronenbeugung bezeichnet, letzteres fällt unter die Begriffe inelastische (quasielastische) oder dynamische Neutronenstreuung. Außerdem können Neutronen in erheblichem Maße absorbiert werden. Im folgenden wird auf die Grundlagen der elastischen Neutronenbeugung eingegangen.

Die Bewegung des Neutrons kann in der Wellendarstellung auch durch den Wellenvektor $\overset{\rho}{k}$ ($|\overset{\rho}{k}| = 2\pi/\lambda$) beschrieben werden. Betrachtet man einen Streuvorgang, so wird die Differenz des Wellenvektors vor und nach der Streuung als Streuvektor $\overset{\rho}{k}$ definiert.

$$\overset{\rho}{k} = \overset{\rho}{k}_{\text{nach}} - \overset{\rho}{k}_{\text{vor}} \quad (2.8)$$

Der Impulsübertrag beträgt $|\mathbf{k}'| \eta$, wobei im weiteren κ statt $|\mathbf{k}'|$ verwendet wird. Im Fall elastischer Streuung ist der Betrag des Impulses nach und vor dem Streuvorgang gleich groß und somit:

$$\kappa = 2|\mathbf{k}'| \sin \Theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (2.9)$$

2Θ : Streuwinkel

Grundsätzlich können Neutronenbeugungsexperimente winkeldispersiv oder energiedispersiv durchgeführt werden. Im energiedispersiven Experiment werden Neutronen mit bekannter Energieverteilung eingestrahlt. Die gestreuten Neutronen werden bei festem Winkel in Abhängigkeit ihrer Energie detektiert. Im Falle des winkeldispersiven Experimentes wird ein monochromatischer Neutronenstrahl verwendet und die Intensität in Abhängigkeit des Streuwinkels detektiert. Die Streuintensität $I(\Theta)$, die der Detektor registriert, ist von folgenden Größen abhängig:

$$I(\Theta) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega \eta N \Phi \quad (2.10)$$

$(d\sigma/d\Omega)$: differentieller Streuquerschnitt

$\Delta\Omega$: Raumelement, das vom Detektor gleichzeitig gesehen wird

η : Effizienz des Detektors

N : Anzahl der Streuzentren

Φ : einfallender Neutronenfluß

Der differentielle Streuquerschnitt beschreibt die Streukraft der Probe pro Streuzentrum in ein infinitesimales Raumelement. Absolute Werte des differentiellen Streuquerschnitts werden aus experimentellen Gründen mit Hilfe von Referenzmessungen an Proben mit bekanntem differentiellen Streuquerschnitt bestimmt. Hierzu dienen häufig Messungen an Vanadium.

Theoretische Ableitungen¹¹, auf die in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden soll, liefern folgende Formel für den differentiellen Streuquerschnitt einer Flüssigkeit aus N identischen Molekülen, die aus m Atomen aufgebaut sind:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^m \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^m b_{i,\alpha} b_{j,\beta} e^{ik|\mathbf{r}_{j,\beta} - \mathbf{r}_{i,\alpha}|} \quad (2.11)$$

α, β : Indizes für Atome

i, j : Indizes für Moleküle

$b_{i,\alpha, j,\beta}$: Streulängen der Streuzentren $\mathbf{r}_{i,\alpha(j,\beta)}$: Ortsvektoren der Streuzentren

Die Summation kann in unterschiedliche Fälle $i=j$ oder $i \neq j$ und $\alpha=\beta$ oder $\alpha \neq \beta$ aufgespalten werden. Nach separater Mittelung über alle Moleküle kann auf die Indizierung der Moleküle i, j verzichtet werden. Der differentielle Streuquerschnitt kann nun als Summe eines sogenannten kohärenten und eines inkohärenten differentiellen Streuquerschnitts verstanden werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ges}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ink}} \quad (2.12)$$

$(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}$: kohärenter differentieller Streuquerschnitt

$(d\sigma/d\Omega)_{\text{ink}}$: inkohärenter differentieller Streuquerschnitt

wobei:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ink}} \equiv \sum_{\alpha=1}^m b_{\text{ink},\alpha}^2 \quad (2.13)$$

$b_{\text{ink},\alpha}$: inkohärente Streulänge des Atoms α

Gleichung 2.13 ist die Definition der inkohärenten Streulänge des Atoms α , die experimentell bestimmt werden kann. Die inkohärente Streuung liefert einen über alle Streuwinkel konstanten Beitrag zur Gesamtstreuung. Die Informationen über die Struktur liefert der kohärente Anteil des differentiellen Streuquerschnitts. Er kann in einen Selbst-

term (auch Atomstreuung) $(d\sigma / d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{sel}}$ und einen "distinct"-Anteil $(d\sigma / d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{dis}}$ zerlegt werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{sel}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{dis}} \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{sel}}^{\text{koh}} \equiv \sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha}^2 \quad (2.15)$$

$b_{\text{koh},\alpha}$: kohärente Streulänge des Atoms α

Gleichung 2.15 beinhaltet die Definition der kohärenten Streulänge des Atoms α . Der "distinct"-Anteil kann seinerseits in einen intramolekularen Anteil $(d\sigma / d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra}}$ und einen intermolekularen Anteil $(d\sigma / d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{inter}}$ aufgeteilt werden.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{dis}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{intra}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{inter}} \quad (2.16)$$

Der intramolekulare Anteil des differentiellen Streuquerschnitts wird durch die Abstände im Molekül und durch die Streulängen der Atome bestimmt. Bei bekannter Molekülgeometrie kann er wie folgt berechnet werden^{12,13}:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{intra}} = \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^m b_{\text{koh},\alpha} b_{\text{koh},\beta} j_0(\kappa r_{\alpha\beta}) e^{-\frac{1}{2} \langle \Delta r_{\alpha\beta} \rangle^2 \kappa^2} \quad (2.17)$$

$\langle \Delta r_{\alpha\beta} \rangle^2$: mittlere quadr. Schwingungsamplitude in Richtung des Verbindungsvektors

$j_0(\kappa r) = \sin(\kappa r) / \kappa r$ (sphärische Besselfunktion nullter Ordnung¹⁴)

$r_{\alpha\beta}$: Abstand zwischen Atom α und Atom β

Die mittlere quadratische Schwingungsamplitude wird auch als Debye-Waller Faktor bezeichnet.

2.2.3 Der Strukturfaktor

Um die Ergebnisse verschiedener Beugungsmethoden vergleichen zu können, wird eine Größe gesucht, die nur von strukturellen Eigenschaften bestimmt wird und die keine für die jeweilige Beugungsmethode spezifischen Konstanten, enthält. Im Fall atomarer Flüssigkeiten ist die Eliminierung der für die Neutronenbeugung spezifischen Konstanten - der Streulängen - möglich¹⁵.

$$S(\kappa) = \frac{1}{b_{\text{koh}}^2} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}} \quad (2.18)$$

$S(\kappa)$: Strukturfaktor

Der Strukturfaktor von molekularen Flüssigkeiten ist keine von der Beugungsmethode unabhängige Größe. Er stellt sich als gewichtete Summe von partiellen Struktur Faktoren dar.

$$S_m(\kappa) = \frac{1}{\sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha}^2} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}} = \frac{\sum_{\beta=1}^m \sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha} b_{\text{koh},\beta}}{\left(\sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha} \right)^2} S_{\alpha\beta}(\kappa) \quad (2.19)$$

$S_m(\kappa)$: Strukturfaktor molekularer Flüssigkeiten

$S_{\alpha\beta}(\kappa)$: partielle Struktur Faktoren

Die Summation erfolgt dabei über die verschiedenen Atome, nicht über die Moleküle. Eine Mittelung über die Moleküle ist in den Streulängen enthalten, die auch als mittlere Streulängen verstanden werden können. Der auf eins normierte molekulare Strukturfaktor besitzt nach theoretischen Überlegungen^{16,17} folgende Grenzwerte:

$$\lim_{\kappa \rightarrow \infty} S_m(\kappa) = 1 \quad (2.20)$$

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} S_m(\kappa) = \bar{\rho} k_B T \chi_T \frac{(\sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha})^2}{\sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha}^2} \quad (2.21)$$

Somit folgt für den kohärenten differentiellen Streuquerschnitt:

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}} = \bar{\rho} k_B T \chi_T \left(\sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha} \right)^2 \quad (2.22)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T : \text{isotherme Kompressibilität}$$

2.3 Zusammenhang zwischen Streuintensität und Atompaarkorrelationsfunktion

In diesem Abschnitt soll der Zusammenhang zwischen der Atompaarkorrelationsfunktion und der Streuintensität bzw. dem differentiellen Streuquerschnitt erläutert werden. Der differentielle Streuquerschnitt ist im Impulsraum definiert, während die Atompaarkorrelationsfunktionen im Ortsraum oder r-Raum definiert sind. Zwischen dem differentiellen Streuquerschnitt und der Atompaarkorrelationsfunktion kann durch Fouriertransformation ein Zusammenhang hergestellt werden. Die Fouriertransformierte des "distinct"-Anteils liefert die gewichtete Summe der Atompaarkorrelationsfunktionen.

$$G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \bar{\rho}_b} \times \int_0^{\kappa_{\text{max}}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}}^{\text{dis}} j_0(\kappa r) \kappa^2 d\kappa, \quad (2.23)$$

$$\bar{\rho}_b = \bar{\rho} \left(\sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha} \right)^2$$

$$j_0(\kappa r) = (\sin \kappa r) / \kappa r$$

κ_{max} : Fouriertransformationsgrenze

Die Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen setzt sich wie folgt zusammen:

$$G(r) = \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\beta=1}^m \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} g_{\alpha\beta} \quad (2.24)$$

$$\bar{b}_{\alpha} = \frac{b_{\text{koh},\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^m b_{\text{koh},\alpha}}$$

Bei Kenntnis des intramolekularen Anteils des differentiellen Streuquerschnitts ist der intermolekulare Anteil nach Gl. 2.16 zu erhalten. Die Fouriertransformierte des intermolekularen Anteils des differentiellen Streuquerschnitts liefert die Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen $G(r)^{\text{inter}}$.

2.4 Erweiterung auf Mischungen

Bisher haben wir uns auf molekulare Flüssigkeiten, die aus identischen Molekülen aufgebaut sind, beschränkt. Zur Erweiterung der oben formulierten Definitionen auf Mischungen molekularer Flüssigkeiten muß in die Summationen noch der Molenbruch der verschiedenen Komponenten x_k miteinbezogen werden. Die verschiedenen Anteile der differentiellen Streuquerschnitte stellen sich dann für eine Mischung von n Komponenten k , die jeweils aus m_k Atomen α zusammengesetzt sind, wie folgt dar:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ink}} = \sum_{k=1}^n x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{\text{ink},\alpha}^2 \quad (2.25)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}}^{\text{sel}} = \sum_{k=1}^n x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{\text{koh},\alpha}^2 \quad (2.26)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}}^{\text{intra}} = \sum_{k=1}^n x_k \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}}^{\text{intra},k} \quad (2.27)$$

$(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra},k}$: intramol. Anteil des diff. Streuquerschnitts von Komp. k

n : Anzahl der Komp. k m_k : Anzahl der Atome α der Komp. k

x_k : Molenbruch der Komp. k

Der gesamte intramolekulare differentielle Streuquerschnitt kann durch Summation der berechneten intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte der einzelnen Komponenten ermittelt werden. Für die Fouriertransformation und zur Berechnung des Grenzwertes des differentiellen Streuquerschnitts für κ gegen null muß über die Streulängen der Atome summiert werden (s. 2.2 und 2.3). Im Fall von Mischungen molekularer Flüssigkeiten müssen bei dieser Summation die jeweiligen Molenbrüche der Komponenten berücksichtigt werden, z.B. gilt für die Normierung auf $\bar{\rho}_b$:

$$\bar{\rho}_b = \bar{\rho} \left(\sum_{k=1}^n x_k \sum_{\alpha=1}^m b_{k\text{oh},\alpha} \right)^2 \quad (2.28)$$

3. Experimentaltteil

3.1 Diffraktometer

Zur Bestimmung der Beugungsintensitäten wurde das Zweiachsendiffraktometer-D4B (s. Abb. 3.1) des Höchstflußreaktors am Institut Max von Laue - Paul Langevin in Grenoble eingesetzt.

Abbildung 3.1: *Schematischer Aufbau des Zweiachsendiffraktometers am ILL¹⁸*

Dieses Instrument befindet sich an einer heißen Neutronenquelle (Graphitmoderator). Die heißen Neutronen werden, bevor sie in das Diffraktometer gelangen, durch Reflexion an der 200-Ebene des Kupfers monochromatisiert. Es ist von Vorteil, Neutronen der Wellenlängen von ca. 0.5 oder 0.7 Å einzusetzen, da für diese Wellenlängen Iridium-Filter zur Beseitigung von Reflexen höherer Ordnungen des Kupfermonochromators zur Verfügung stehen. Die genaue Wellenlänge der verwendeten Neutronen wurde durch Beugung an Nickel-Pulver bestimmt. Dabei wurde unter Zugrundelegung einer kubischen Gitterstruktur die Wellenlänge anhand der Bragg-Reflexe 19.75°, 22.9°, 32.7°, 38.55° und 40.35° zu $\lambda=0.7025$ Å berechnet. Ein Monitor im einfallenden Strahl ermö-

glicht die Bestimmung der Strahlintensität als Primärzählmonitorrates. Mit Hilfe dieser Monitorrates kann gewährleistet werden, daß bei jeder Meßreihe dieselbe Anzahl an Neutronen gestreut wird. Direkt vor der Hochdruckapparatur (s. unten), die sich im Inneren eines evakuierten Aluminiumbehälters befindet, wird der Neutronenstrahl durch Cadmiumblenden auf eine Breite von 9 mm und eine Höhe von 38 mm begrenzt. Nach Streuung der Neutronen an der Probe wird die Streuintensität in Abhängigkeit des Winkels von zwei Detektoren registriert. Diese Detektoren sind aus jeweils 64 mit ^3He gefüllten Zellen aufgebaut und besitzen eine Auflösung von 0.1° (Detektor 1) und 0.2° (Detektor 2). Der gleichzeitig beobachtbare Winkelbereich des Detektors 1 beträgt 6.4° , derjenige des Detektors 2 beträgt 12.8° .

3.2 Hochdruckapparatur^{8,15}

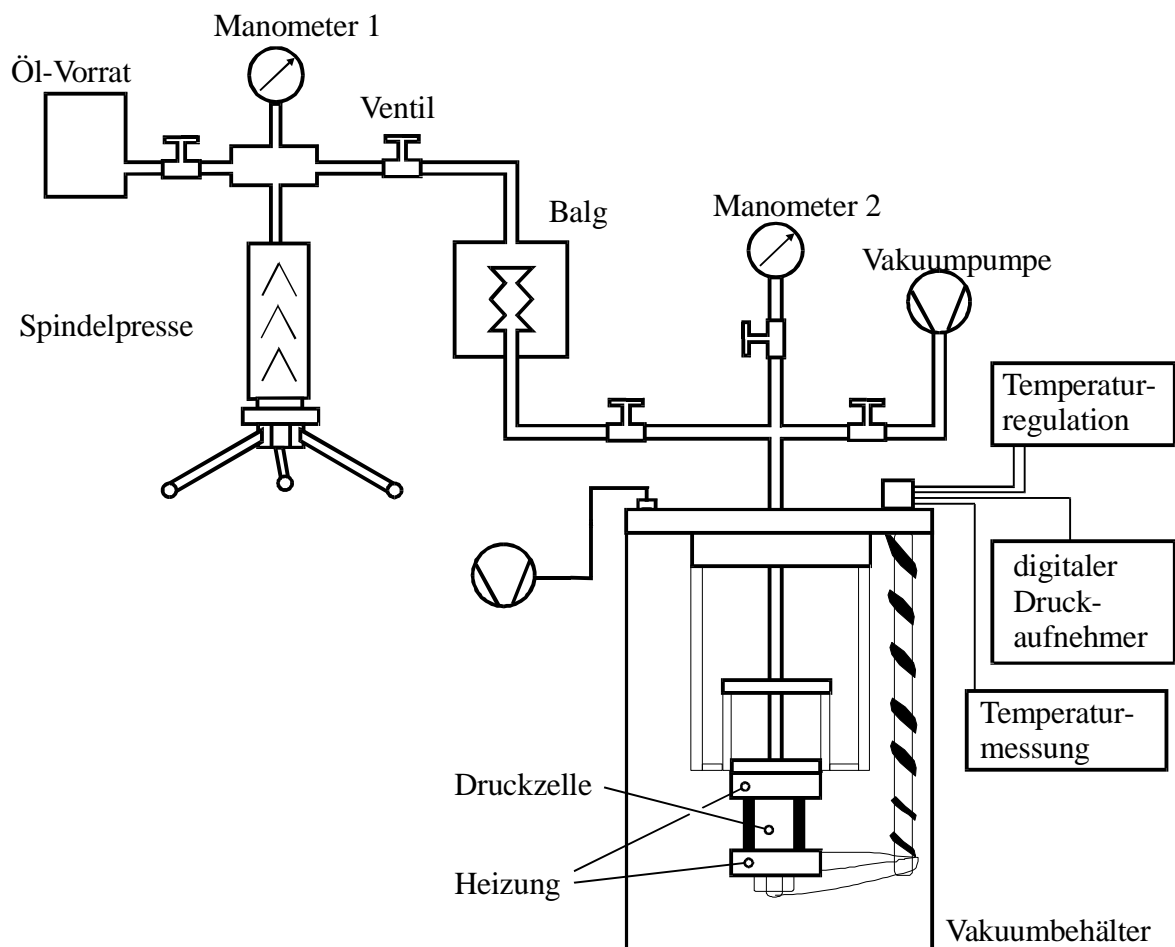


Abbildung 3.2: *schematischer Aufbau der Hochdruckapparatur*

Konstruktion und Bau der bei den Messungen verwendeten und hier beschriebenen Hochdruckapparatur (s. Abb. 3.2) erfolgte unter der Leitung von Prof. Dr. Tödheide am Institut der physikalischen Chemie und Elektrochemie in Karlsruhe.

Der Hochdruck wird mit einer Spindelpresse erzeugt und vom Ölkreis über einen Balg auf die Probe übertragen. Das Manometer 1 dient dazu, den Druck im Ölkreis zu bestimmen, während der Druck auf die Probe über das Manometer 2 gemessen wird. Die Trennung der beiden Druckbereiche verhindert das Vermischen von Probe und Öl. Die Ventile ermöglichen die Abkopplung des Probenbehälters, um Druckinstabilitäten durch Temperaturschwankungen in der Experimentierhalle entgegenzuwirken. Eine Hochdruckkapillare, die mit Bridgman-Ventilen abgedichtet ist, verbindet die Hochdruckzelle mit der restlichen Apparatur. Diese Hochdruckzelle besteht aus einer für Drücke bis zu 1000 bar ausgelegten Ti/Zr-Legierung, deren Zusammensetzung so gewählt wurde, daß die Summe der kohärenten Streulängen gerade null ergibt (67 Molprozent Titan, Lieferant: AERE Harwell, Marketing and Sales Department, Oxfordshire, OX11 0RA, England). Ihre Form entspricht einem Hohlzylinder der Höhe 60 mm, mit einem Innenradius von 3.8 mm und einem Außenradius 5.835 mm. Die erforderlichen Temperaturen werden mit Heizschalen oberhalb und unterhalb der Hochdruckzelle eingestellt, wobei zur Heizungsregelung zwei elektronische Präzisionsregler zur Verfügung stehen. Die Temperaturmessung wird durch Chrom-Aluminium-Thermofühler, die an der Hochdruckzelle selbst und je an einer der Heizungen angebracht werden, gemessen. Eine Vakuumpumpe ermöglicht die Evakuierung der Meßzelle und somit die Bestimmung ihrer Eigenstreuung.

3.3 Aufnahme der Streukurven

3.3.1 Die Mischung

Die Neutronenbeugungsexperimente wurden an einer Mischung aus Methan und Ethan durchgeführt. Zur Herstellung der Mischung wurden die volldeuterierten Kohlenwasser-

stoffe verwendet, da diese bezüglich Absorption, inelastischer und inkohärenter Streuung bessere Streueigenschaften als die Wasserstoffverbindungen besitzen und somit die Auswertung der Beugungsdaten erleichtert wird.

Das volldeuterierte Methan wurde von ICC Chemikalien (BRD, Ismaringen) bezogen und weist nach Angaben des Lieferanten eine Reinheit von 99 % auf. Das volldeuterierte Ethan besitzt nach Angabe des Lieferanten Campro Scientific (Emmerich) ebenfalls eine Reinheit von 99 %. Die Mischung wurde in Karlsruhe am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie von Prof. Dr. Tödheide hergestellt und in die Hochdruckapparatur eingefüllt. Sie besteht nach Angaben von Prof. Dr. Tödheide aus 66.7 Molprozent Methan und 33.3 Molprozent Ethan.

3.3.2 Meßbedingungen

Die beiden Detektoren des Diffraktometers überstrichen im Laufe einer Meßreihe zwei unterschiedliche Winkelbereiche. Der Winkelbereich des Detektors 1 verlief von 1.3° bis 50.5° und derjenige des Detektors 2 von 40° bis 118.6° . Die Überlappung der beiden Bereiche ermöglichte im Laufe der Auswertung eine Einheitenanpassung der Meßkurven. Um vergleichbare Streukurven zu erhalten, ist es nötig, bei jeder Meßreihe und bei jeder Detektorposition bis zur gleichen Primärzählmonitorrates zu messen. Sie betrug bei den vorliegenden Messungen 10^5 Signale/s. Nach Erreichen dieser Rate rückte der Detektor 1 um 1.3° und der Detektor 2 um 2.0° weiter. Diese Prozedur wiederholte sich, bis die oben angegebenen Winkelbereiche von den Detektoren erfaßt wurden. Zur Überprüfung der Meßbedingungen und ihrer Konstanz wurde die Differenz aus zwei aufeinander folgenden Meßkurven gebildet. Diese sollte bei konstanten Meßbedingungen über den gesamten gemessenen Winkelbereich null sein.

Eine ausreichende statistische Qualität der experimentell bestimmten Streukurven wird durch Mittelung mehrerer Meßreihen erreicht. Es wäre wünschenswert, daß alle Streukurven die gleiche statistische Qualität besitzen. Dazu müssen nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung¹⁹ bei geringeren Dichten deutlich mehr Meßreihen gemittelt werden. Aufgrund der begrenzten Meßzeit kann diesen Anforderungen zwar nur eingeschränkt

nachgekommen werden, die resultierenden statistischen Qualitäten sind jedoch bei allen Messungen sehr gut (s. a. 4.1).

Von der Mischung aus Methan und Ethan wurden bei sechs verschiedenen Dichten, die mit Hilfe des Drucks eingestellt wurden, die Streukurven aufgenommen. Unter Berücksichtigung der kritischen Temperatur $T_c = 238$ K und des kritischen Drucks $p_c = 67.3$ bar einer Mischung aus 70 Molprozent Methan und 30 Molprozent Ethan²⁰, befinden sich die sechs untersuchten thermodynamischen Zustände im überkritischen Bereich. Da unserer Kenntnis nach keine thermodynamischen Daten für Mischungen aus Methan und Ethan oberhalb eines Drucks von 210 bar vorliegen, wurden die Dichten in diesem Zustandsbereich durch Extrapolation erhalten. Zusätzlich wurde die Streuung der evakuierten Hochdruckzelle und eines Stabes aus Vanadium, der sich in der Druckzelle befand und diese vollständig ausfüllte, bestimmt. In Tabelle 3.1 sind die Bedingungen zu den aufgenommenen Streukurven aufgeführt.

Tabelle 3.1: Meßbedingungen der Neutronenbeugungsexperimente am ILL

Probe	Druck / bar	Dichte / 10^{-3}Å^{-3}	Dichte* / g cm^{-3}	Temp. / K	Anz. der Meßr.
66.7 Mol-% CD_4 + 33.3 Mol-% C_2D_6	143	3.4	0.14	370	28
	163	3.6	0.16	370	28
	215	5.1	0.21	370	25
	260	6.0	0.25	370	20
	395	7.6	0.32	370	13
	514	8.4	0.35	370	10
Vanadium	1	72.2	6.11	R.T.	16
Ti/Zr-Leg.	$2 \cdot 10^{-8}$	50.6	5.225	370	28

**Die Dichten der $\text{CD}_4/\text{C}_2\text{D}_6$ -Mischung wurden anhand der experimentellen Daten von Sage und Lacey²¹ errechnet. Leider sind in der Literatur nur Messungen der thermodynamischen Größen einer Mischung aus 70 (60) Molprozent Methan und 30 (40) Molprozent Ethan bei Temperaturen um 370 K bis zu einem Druck von 210 bar*

angegeben. Die Dichte bei gegebener Temperatur, Zusammensetzung und gegebenem Druck muß somit durch Extrapolation errechnet werden. Zur Berechnung der Dichten oberhalb von 210 bar wurde die Dichte gegen den Druck doppeltlogarithmisch aufgetragen und bis zum höchsten Druck von 514 bar unter der Annahme extrapoliert, daß zwischen dem Logarithmus der Dichte und des Logarithmus des Drucks ein linearer Zusammenhang besteht. Die Dichten von Vanadium und der Ti/Zr-Legierung wurden von Strauß²² bezogen.

4. Datenauswertung

Schema 4.1 beschreibt den Gang der Auswertung der Beugungsdaten, die das Meßprogramm des Zweiachsendiffraktometers-D4B am ILL liefert, bis zur auskorrigierten Summe der gewichteten intermolekularen Atomparkorrelationsfunktionen.



Abbildung 4.1: *Schema der Datenauswertung*

Im folgenden Kapitel werden die Auswertungsschritte im einzelnen beschrieben und die verwendeten Computerprogramme und Parameter aufgeführt.

4.1 Datenbehandlung am ILL

Das Meßprogramm des Zweiachsendiffraktometers-D4B am ILL liefert zunächst die Intensitätswerte in detektorspezifischen Einheiten getrennt nach Winkeleinstellung und Detektorzelle. Um kontinuierliche Streukurven in Abhängigkeit des Winkels zu erhalten, werden die Daten mit dem Programm D4_reg umgruppiert. Dabei werden zunächst die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Detektorzellen berücksichtigt, indem mit den auf eins normierten relativen Zelleffektivitäten, die im Abstand von einigen Wochen aktualisiert werden, multipliziert wird. Zellen, deren Empfindlichkeit mit -1 angegeben wird, arbeiten fehlerhaft und werden nicht weiter in die Auswertung miteinbezogen. Der somit verkleinerte Winkelbereich des Detektors 1 erstreckt sich von 1.4° bis 50.4° und der Winkelbereich des Detektors 2 von 40.2° bis 118.2° .

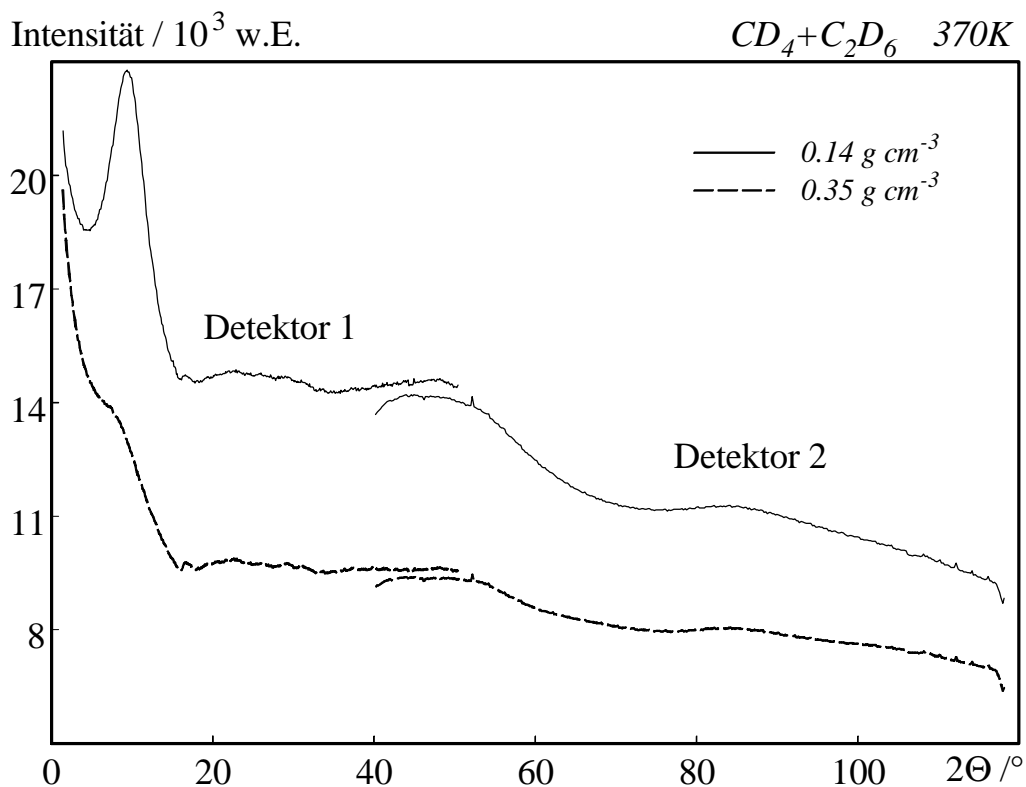


Abbildung 4.2: Streuintensitäten von $CD_4+C_2D_6$ der Dichten von 0.14 und 0.35 g cm^{-3} für die Winkelbereiche beider Detektoren.

Anschließend wird bei jedem Winkel über alle Detektoreinstellungen und über alle Meßreihen gemittelt, wobei die Meßdaten der beiden Detektoren getrennt bearbeitet werden. Außer den Streukurven liefert das Programm D4_reg die Standardabweichung der Meßreihen bei jedem einzelnen Winkel, die in allen Fällen kleiner als 0.1 % des jeweiligen Mittelwerts ist. Die erhaltene statistische Sicherheit der Meßdaten ist somit außerordentlich gut und ein Zeichen für eine hohe Konstanz der thermodynamischen Bedingungen im Laufe einer Messung. Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch die Streukurve der Messung bei der höchsten und niedrigsten Dichte.

Die weitere Auswertung der Daten wurde am Institut für physikalische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

4.2 Anpassung der beiden Winkelbereiche

Vor der eigentlichen Anpassung der Winkelbereiche mußten die Streukurven, die von Detektor 2 angegeben werden, noch zwei Korrekturen unterzogen werden. Zum einen können Detektoren einen Versatz des Nullpunktes besitzen. Am ILL wurde bereits ein Versatz der beiden Detektoren von 0.13° berücksichtigt, während Detektor 2 aber noch einen zusätzlichen Versatz von 0.1° besaß, der durch Addition dieses Wertes zu jedem Winkel beseitigt wurde. Zum anderen wurden die Streukurven bei 117° abgeschnitten, da diese Streukurven im Bereich 117° bis 118.3° aufgrund eines starken Abfalls der Intensitätswerte als unzuverlässig erachtet wurden.

Nach Durchführung dieser beiden Korrekturen liefert Detektor 1 die Streukurven zwischen 1.4° und 50.4° und Detektor 2 zwischen 40.3° und 117° . Im Winkelbereich, der von beiden Detektoren überstrichen wird, liegen die Streukurven der beiden Detektoren nicht aufeinander, weil die Intensitätswerte in detektorspezifischen Einheiten angegeben werden und nicht in absoluten. Um die beiden Bereiche anzugleichen, wurden die Intensitätswerte des Detektors 2 mit einem Faktor multipliziert. Dieser Faktor stellt den Quotient aus den mittleren Intensitäten des Detektors 1 und des Detektors 2 innerhalb des Überlappungsbereichs dar. Anschließend wurden die Streukurven bei einem Winkel

von 50.4° zusammengesetzt. Die aufgeführten Rechenschritte zur Anpassung wurden mit Hilfe des Computerprogramms "anpass" durchgeführt.

Die sechs Streukurven der unterschiedlichen Dichten der Probe und die Streuung der leeren Druckzelle sowie des Vanadiumstabs in der Druckzelle, sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Diesen Streukurven ist zu entnehmen, daß die Eigenstreuung der Druckzelle zwar relativ groß ist, die Streuung der Probe jedoch einen ausreichend großen Anteil der Gesamtstreuung ausmacht und somit eine sinnvolle Auswertung möglich, sowie der Einfluß der Dichtevariation auf die Streuung beobachtbar ist.

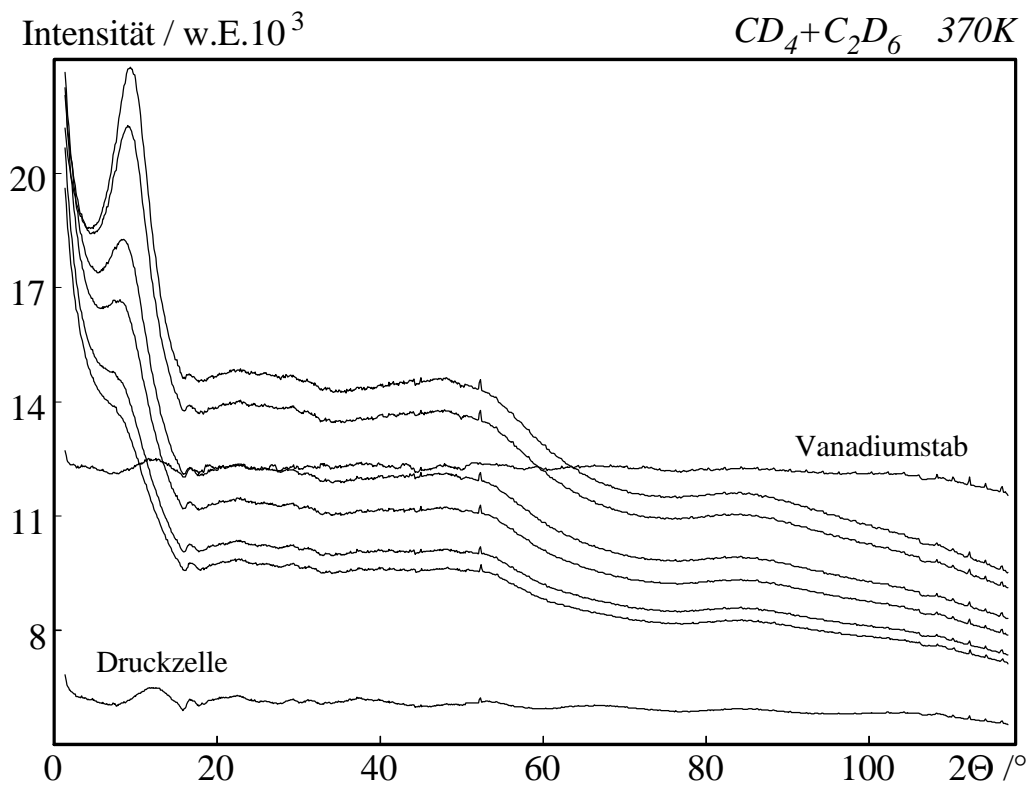


Abbildung 4.3: Streukurven des Vanadiumstabs in der Druckzelle, der leeren Druckzelle und der Probe der sechs Dichten (von oben: $0.35, 0.32, 0.25, 0.21, 0.16, 0.14 \text{ g cm}^{-3}$)

4.3 Korrektur auf Mehrfachstreuung, Absorption und Streuung der Druckzelle

Ein Teil der Intensität der Streukurven stammt von Neutronen, die bevor sie die Druckzelle verlassen mehrere Streueignisse erfahren haben. Um Informationen über die Struktur der Probe aus den Streukurven zu erhalten, ist es nötig, den Anteil der Streuung, der auf mehrfachgestreute Neutronen zurückzuführen ist, zu entfernen. Außerdem wird die Streuintensität durch mögliche Absorption der Neutronen entweder durch die Probe oder durch die Druckzelle verfälscht. Obwohl die beiden Phänomene der Absorption und der Mehrfachstreuung miteinander gekoppelt sind, werden häufig beide Effekte zur Vereinfachung getrennt behandelt. Im Fall unserer Hochdruckmessungen kommt jedoch beiden Streukorrekturen aufgrund der dickwandigen Zelle eine besondere Bedeutung zu, so daß eine gemeinsame Behandlung von Absorption und Mehrfachstreuung notwendig ist.

Die Streuintensitäten wurden mit Hilfe des Computerprogramms "Mocama95" auf mehrfachgestreute Neutronen und Absorptionseffekte korrigiert. Dieses Programm basiert auf einer *optimierten Monte-Carlo-Simulation*. Im Gegensatz zu einer *analogen* oder *direkten Simulation*, bei der die meisten Neutronen entweder überhaupt nicht gestreut werden oder nach Verlassen der Zelle nicht auf den Detektor treffen, werden bei der *optimierten Monte-Carlo-Simulation* bestimmte Streueignisse erzwungen und die Wahrscheinlichkeit dieser Prozesse über ein statistisches Gewicht berücksichtigt. Der Vorteil der *optimierten Monte-Carlo-Simulation* ist der erheblich geringere Rechenaufwand, der die Berechnung von komplizierteren Systemen erst ermöglicht.

Im folgenden Abschnitt soll eine kurze Beschreibung des Programms "Mocama95" geliefert werden. Ausführlichere Beschreibungen des Programms sind in früheren Veröffentlichungen zu finden^{15,23}. Zunächst wird der Gang des Neutrons durch die Zelle simuliert. Dabei werden Gewichte zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeiten der jeweiligen Prozesse berechnet. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Neutron an einer bestimmten Stelle in die Zelle eindringt, ist von der Intensitätsverteilung des Neutronenstahls ab-

hängig. Ausgehend vom Ort des Auftreffens \vec{P}_0 kann der Weg des Neutrons durch die Zelle (s. Abb. 4.4) bestimmt werden, wobei zunächst keine Streuung oder Absorption stattfindet.

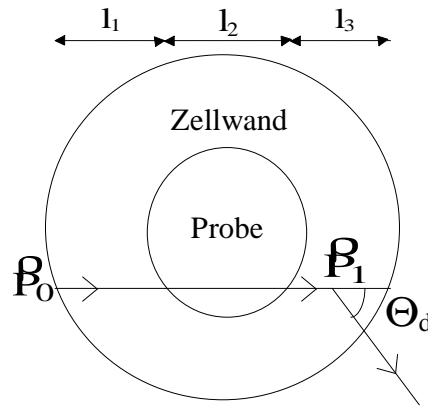


Abbildung 4.4: Gang des Neutrons

Die unterschiedlichen Weglängen, die das Neutron in der Zellwand, der Probe und wiederum in der Zellwand zurücklegt, werden mit l_1 , l_2 und l_3 bezeichnet. Die *optimierte Monte-Carlo-Simulation* erzwingt nun eine Streuung an einem bestimmten Ort \vec{P}_1 der Zelle. Die Wahrscheinlichkeit w_{str} , mit der ein Neutron eine Streuung erfährt, ist nach Gleichung 4.1 abhängig vom Streuort und der Transmissionskoeffizienten μ der Probe und der Zellwand. (Berechnung der verwendeten Größen s. Anhang).

$$w_{\text{str}} = \frac{\mu_{\text{SZelle}}}{\mu_{\text{TZelle}}} (1 - e^{-\mu_{\text{TZelle}} l_1}), \quad l_1 \geq l > 0$$

$$w_{\text{str}} = \frac{\mu_{\text{SProbe}}}{\mu_{\text{TProbe}}} e^{-\mu_{\text{TZelle}} l_1} (1 - e^{-\mu_{\text{TProbe}} l_1}), \quad l_1 + l_2 \geq l > l_1 \quad (4.1)$$

$$w_{\text{str}} = \frac{\mu_{\text{SZelle}}}{\mu_{\text{TZelle}}} e^{-\mu_{\text{TZelle}} l_1} e^{-\mu_{\text{TProbe}} l_2} (1 - e^{-\mu_{\text{TProbe}} l_1 - l_2}), \quad l_1 + l_2 + l_3 > l > l_1 + l_2$$

wobei

$$\mu_{\text{S}} = \bar{\rho} \sum_k x_k \sigma_{\text{streu},k}$$

$$\mu_{\text{T}} = \bar{\rho} \sum_k x_k (\sigma_{\text{streu},k} + \sigma_{\text{abs},k}) \quad (4.2)$$

- μ_T : Transmissionskoeffizient mit Absorption
- μ_S : Transmissionskoeffizient ohne Absorption
- $\sigma_{\text{streu},k}$: Streuquerschnitt der Komponente k
- $\sigma_{\text{abs},k}$: Absorptionsquerschnitt der Komponente k

Die Wahrscheinlichkeit des Streuvorgangs ist nicht nur vom Ort der Streuung, sondern auch vom Winkel Θ_d um den das Neutron abgelenkt wird, abhängig. Sie wird durch die Gewichte w_{str} und w_{winkel} beschrieben, wobei gilt:

$$w_{\text{winkel}} = \frac{S(\Theta_d)}{\sum_{\Theta} S(\Theta)} \quad (4.3)$$

$S(\Theta)$: Strukturfaktor der Probe bzw. Druckzelle

Der Strukturfaktor enthält die Winkelabhängigkeit der Streuung und soll gerade durch unsere Messungen experimentell bestimmt werden. Es können jedoch an Stelle des Strukturfaktors die unkorrigierten Streukurven eingesetzt werden, die zudem den Vorteil haben, daß der Einfluß der Inelastizität auf die Mehrfachstreuung mitberücksichtigt wird. Für eine realistische Simulation müssen Angaben bis zu einem Winkel von 180° vorliegen. Die Eingangsstreukurven lieferten jedoch nur Werte bis 117° und wurden deshalb mit Lorentzfunktionen, die sich bei früheren Auswertungen bewährt haben, bis 180° extrapoliert. Grundsätzlich können nun weitere Streueignisse erzwungen werden, und die Wahrscheinlichkeit dieser Streuvorgänge kann in ähnlicher Weise durch Gewichte festgehalten werden. Für die Korrektur einer Streukurve wurden 30000 Neutronen, die maximal dreimal gestreut wurden, simuliert.

Ziel der Simulation ist es, eine Korrekturfunktion $F_{\text{kor}} zur Beseitigung der Streuintensität, die auf mehrfachgestreute Neutronen zurückzuführen ist, zu erhalten. Nach Simulation der Neutronen kann mit Hilfe der berechneten Gewichte eine ideale Detektorfunktion D_{ideal} , die nur auf einfachen Streueignissen basiert, und eine reale Detektorfunktion D_{real} , die auch mehrfachgestreute Neutronen und Absorptionsverluste berücksichtigt, ermittelt werden. Für die Korrekturfunktion $F_{\text{kor}}(\Theta)$ gilt somit:$

$$F_{\text{korr}}(\Theta) = \frac{I_{\text{exp}}^{\text{korr}}}{I_{\text{exp}}^{\text{roh}}} = \frac{D_{\text{ideal}}}{D_{\text{real}}} \quad (4.4)$$

Die Korrektur auf Mehrfachstreuung und Absorption wurde bei allen acht experimentell bestimmten Streukurven (sechs Dichten, Vanadiumstab, leere Druckzelle) durchgeführt. Anschließend wurde die korrigierte Streuung der leeren Druckzelle von den übrigen sieben Streukurven abgezogen. Die resultierenden Streuintensitäten wurden ausschließlich durch Neutronen verursacht, die in der Probe bzw. dem Vanadiumstab einfach gestreut wurden. Abbildung 4.5 zeigt die korrigierten und unkorrigierten Streukurven der Probe bei einer Dichte von 0.35 g cm^{-3} .

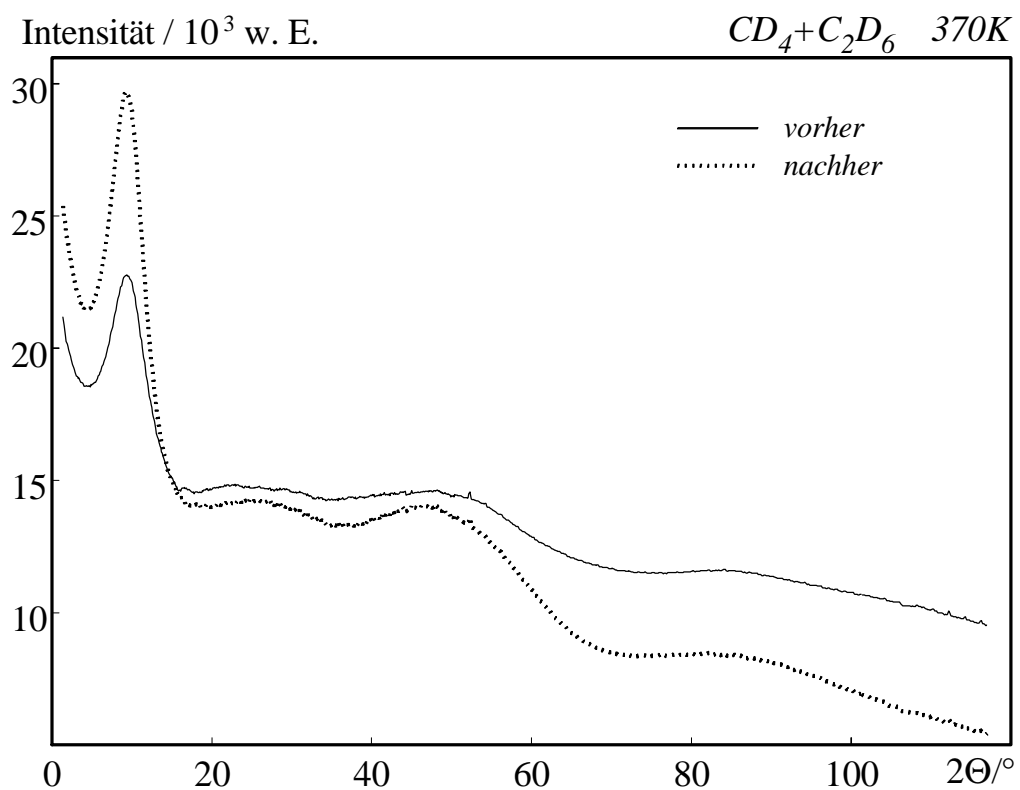


Abbildung 4.5: Auswirkung der Korrektur auf Mehrfachstreuung, Absorption und Druckzelle am Beispiel der Dichte von 0.35 g cm^{-3} .

4.4 Normierung auf Vanadium

Die Streuintensitäten der experimentell bestimmten Streukurven wurden bisher in detektorspezifischen Einheiten angegeben. Mit der Messung des Vanadiumstabs in der Druckzelle konnten Streuintensitäten in absolute Einheiten bzw. in die differentiellen Streuquerschnitte umgerechnet werden. Hierbei wurde sich zu Nutzen gemacht, daß die Streuintensität des Vanadiums theoretisch berechnet werden kann, weil das Vanadium fast ausschließlich inkohärent streut. Mit Gleichung 2.10 und 2.13 ergibt sich die Streuintensität des Vanadiums $I_V(\Theta)$, wenn N_V Vanadiumatome streuen, zu:

$$I_V = b_{\text{ink},V}^2 N_V \eta \Phi \Delta\Theta \quad (4.5)$$

Die Anzahl der einfallenden Neutronen Φ , der Raumwinkelausschnitt $\Delta\Theta$ und die Effizienz des Detektors wurden während der Aufnahme aller Streukurven konstant gehalten und werden zu einem Faktor $F(\Theta)$ zusammengefaßt:

$$I_V = b_{\text{ink},V}^2 N_V F(\Theta) \quad (4.6)$$

Der differentielle Streuquerschnitt der Probe ergibt sich somit zu:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P = \frac{I_P}{N_P F(\Theta)} = \frac{N_V}{N_P} \cdot b_{\text{ink},V}^2 \cdot \frac{I_P}{I_V}, \quad (4.7)$$

wobei der Index P für Probe steht.

Der Quotient der streuenden Teilchen des Vanadium N_V und der Probe N_P kann bei konstantem Volumen durch den Quotienten der Dichten ersetzt werden. Die Streukurven wurden nach Gleichung 4.8 normiert bzw. die differentiellen Streuquerschnitte berechnet:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_P = \frac{\bar{\rho}_V}{\bar{\rho}_P} \cdot b_{\text{ink},V}^2 \cdot \frac{I_P}{I_V} \quad (4.8)$$

Die Berechnung der differentiellen Streuquerschnitte wurde mit dem Computerprogramm "cope" durchgeführt, wobei die differentiellen Streuquerschnitte erst bei der Korrektur auf inelastische Effekte mit dem Quadrat der inkohärenten Streulänge des Vanadiums multipliziert wurden. Der Verlauf der Streukurven wird bei großen Streuwinkeln von kürzeren Abständen und somit von intramolekularen Abständen bestimmt. Da die sechs differentiellen Streuquerschnitte nach der Normierung (s. Abb. 4.6) im Bereich großer Streuwinkel den gleichen Verlauf besitzen, müssen die intramolekularen Abstände der Probe bei den sechs unterschiedlichen Dichten unverändert bleiben. (Die einzelnen differentiellen Streuquerschnitte wurden an den differentiellen Streuquerschnitt der höchsten Dichte durch Multiplikation mit 1.01-1.1 angepaßt und dadurch aufeinander skaliert. Das Multiplizieren mit einem Faktor ist zulässig, da bei der Korrektur auf inelastische Effekte nochmals eine Skalierung stattfindet).

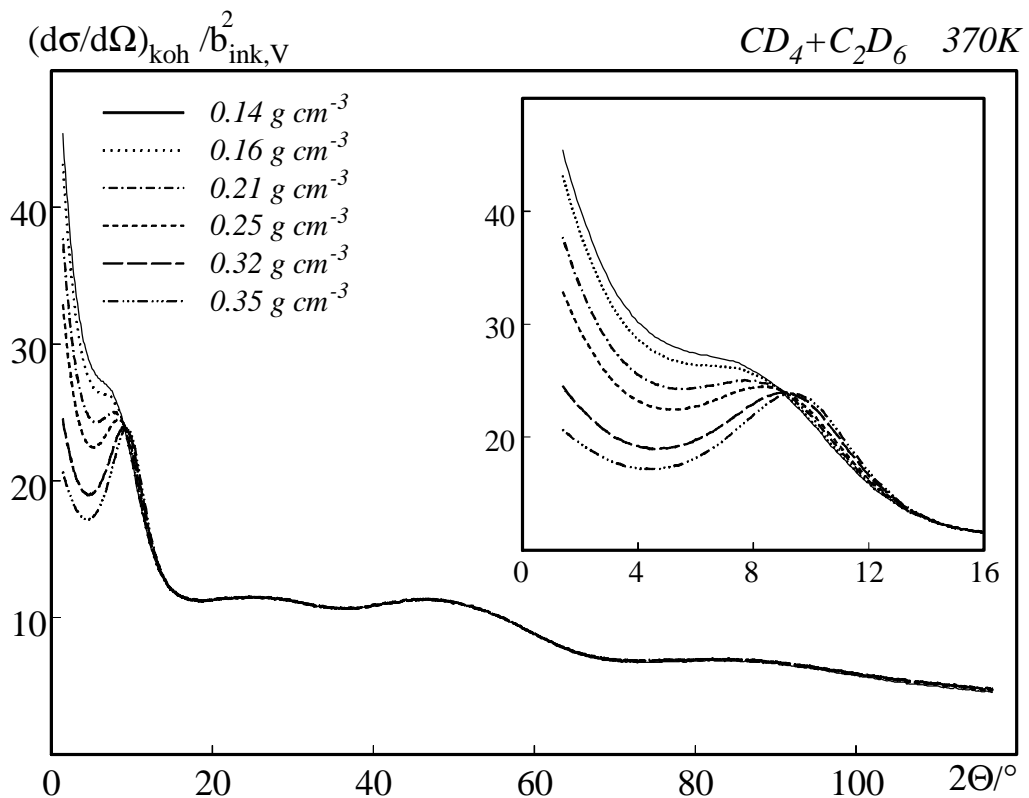


Abbildung 4.6: *Der Quotient aus den kohärenten differentiellen Streuquerschnitten der sechs Dichten und dem Quadrat der inkohärenten Streulänge des Vanadiums nach der Normierung.*

4.5 Korrektur auf inelastische Effekte

Während des Streuprozesses findet neben einem Impulsübertrag \vec{k} auch eine Übertragung von Energie statt. Im Fall molekularer Systeme kann dabei eine Anregung von Schwingungs- und Rotationsübergängen erfolgen. Diese inelastische Streuung bewirkt, besonders bei Proben mit leichten Atomen, einen Abfall der Streuintensität für große 2Θ -Werte. Zur Korrektur dieses Effektes wird das Programm "placzneu", das auf dem Formalismus von Powles²⁴ beruht, verwendet. Der sogenannte Placzek-Selbstterm wurde aufgrund der Komplexität unserer Probe mit Hilfe eines Näherungsverfahrens ermittelt. Bei dieser Näherung wird das System als ein einatomiges Gas mit einer effektiven mittleren Masse m_f verstanden^{11,25,36}. Die effektive Masse wurde so gewählt, daß χ^2 , berechnet nach Gleichung 4.9, möglichst kleine Werte annimmt, wobei die benötigten Intensitätswerte dem Winkelbereich von 47° - 117° entnommen wurden.

$$\chi^2 = \sum_i \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{exp},i} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{pla},i} \right)^2 \quad (4.9)$$

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i$: Intensitätswerte an der Stelle i

Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch den differentiellen Streuquerschnitt und den Placzek-Selbstterm des Systems Methan/Ethan bei einer Dichte von 0.35 g cm^{-3} . Die effektiven Massen, die für die einzelnen Dichten verwendet wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Tabelle 4.1: Effektive Massen, die zur Berechnung des Placzek-Selbst-Terms des Systems Methan/Ethan verwendet wurden.

Dichte /g cm ⁻³	0.14	0.16	0.21	0.25	0.32	0.35
eff. Masse /g	2.5	2.5	2.53	2.58	2.62	2.65

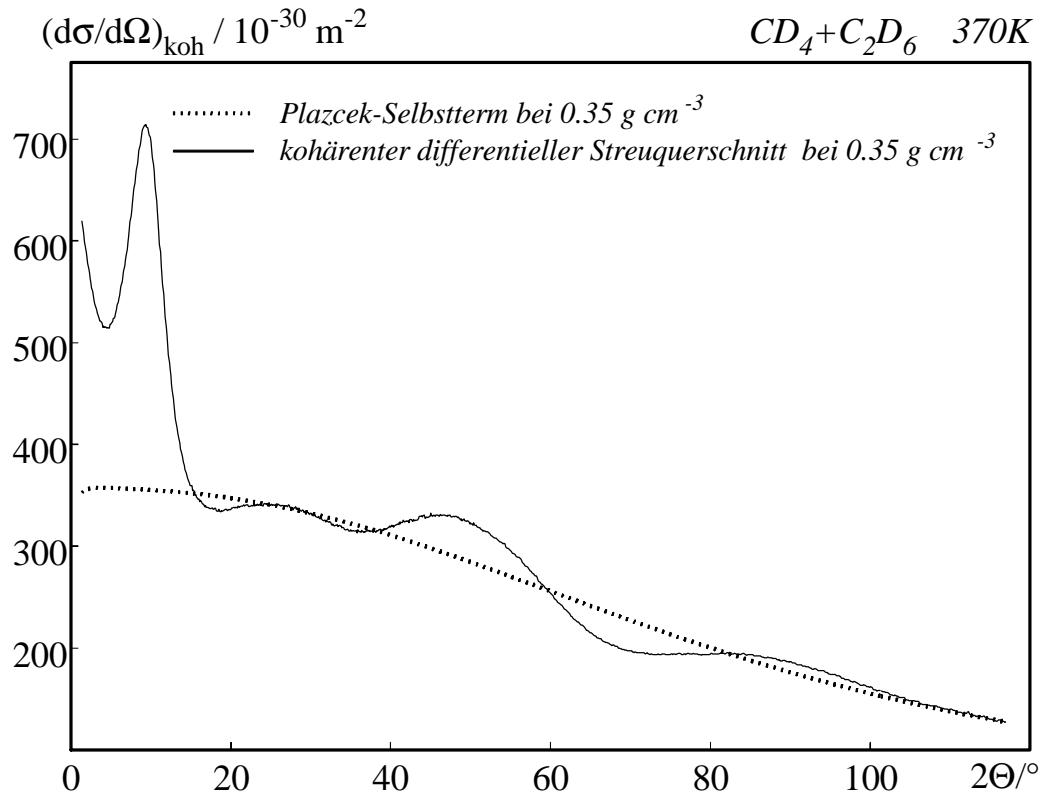


Abbildung 4.7: kohärenter differentieller Streuquerschnitt und Placzek-Selbstterm bei 0.35 g cm^{-3}

Nach Berechnung der Placzek-Selbstterme, wurde die Korrektur der differentiellen Streuquerschnitte nach Gleichung 4.10 vollzogen. Dabei wurde zusätzlich der inkohärente differentielle Streuquerschnitt abgezogen. Dieser inkohärente differentielle Streuquerschnitt und der Selbstterm der Probe wurden mit den Streulängen von Sears³¹ nach den Gleichungen 2.25 und 2.26 berechnet.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{kor}} = \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{exp}}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{pla}}} \left(\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{sel}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ink}} \right) - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ink}} \equiv \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}}^{\text{exp}} \quad (4.10)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{sel}} = 266.525 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2 \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{ink}} = 76.157 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$$

Diese korrigierten differentiellen Streuquerschnitte stellen die experimentell bestimmten kohärenten differentiellen Streuquerschnitte dar. Abbildung 4.8 zeigt die kohärenten differentiellen Streuquerschnitte der Probe bei den sechs Dichten, die sich erwartungsgemäß nur im Bereich kleiner Streuwinkel unterscheiden, da dort der differentielle Streuquerschnitt von intermolekularen Abständen bestimmt wird. Bei großen 2Θ -Werten oszillieren die differentiellen Streuquerschnitte um den Selbstterm bzw. um die kohärente Atomstreuung.

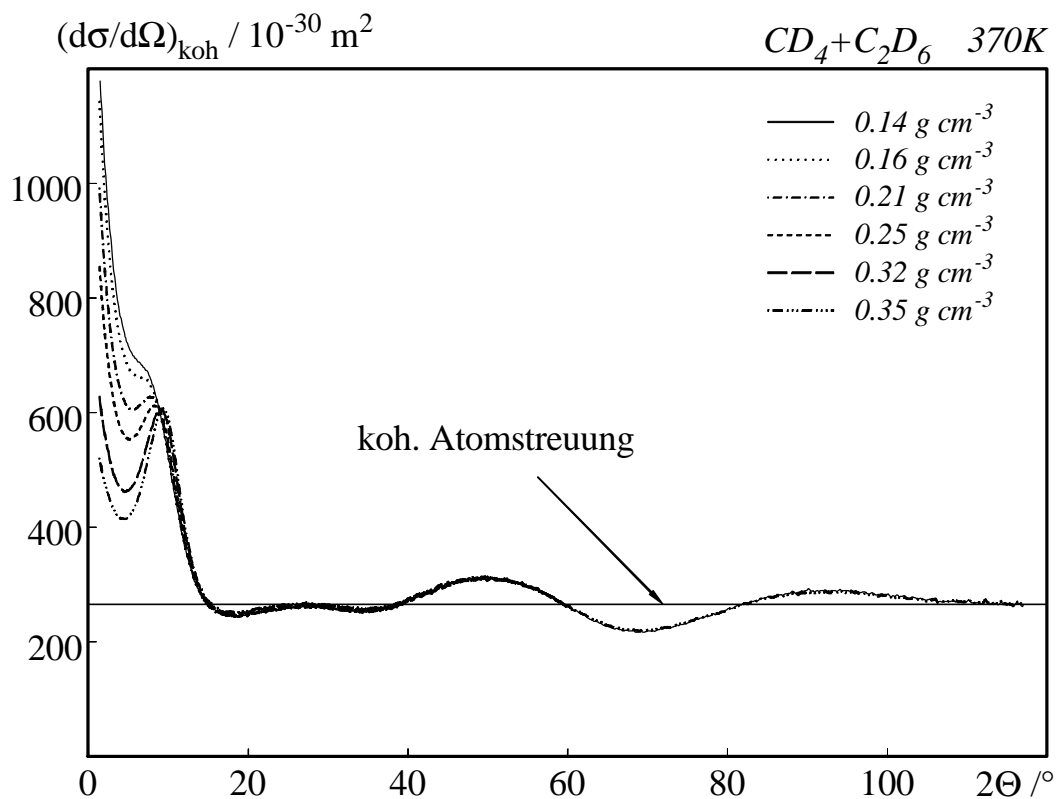


Abbildung 4.8: Vollständig korrigierte kohärente differentielle Streuquerschnitte der Probe der sechs Dichten in Abhängigkeit des Streuwinkels

4.6 Umrechnung von $2\mathbf{Q}$ auf \mathbf{k}

Der kohärente differentielle Streuquerschnitt wurde bisher in Abhängigkeit des Streuwinkels 2Θ angegeben. Er kann jedoch ebenso als Funktion der Impulsübertragung κ verstanden, und mit Hilfe von Gleichung 2.9 umgerechnet werden. Das Programm "intexneu" führt diese Umrechnung durch und extrapoliert zudem die Werte des kohärenten differentiellen Streuquerschnitts für kleine κ -Werte ($\kappa < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$), die experimentell nur durch Kleinwinkelexperimente zugänglich sind.

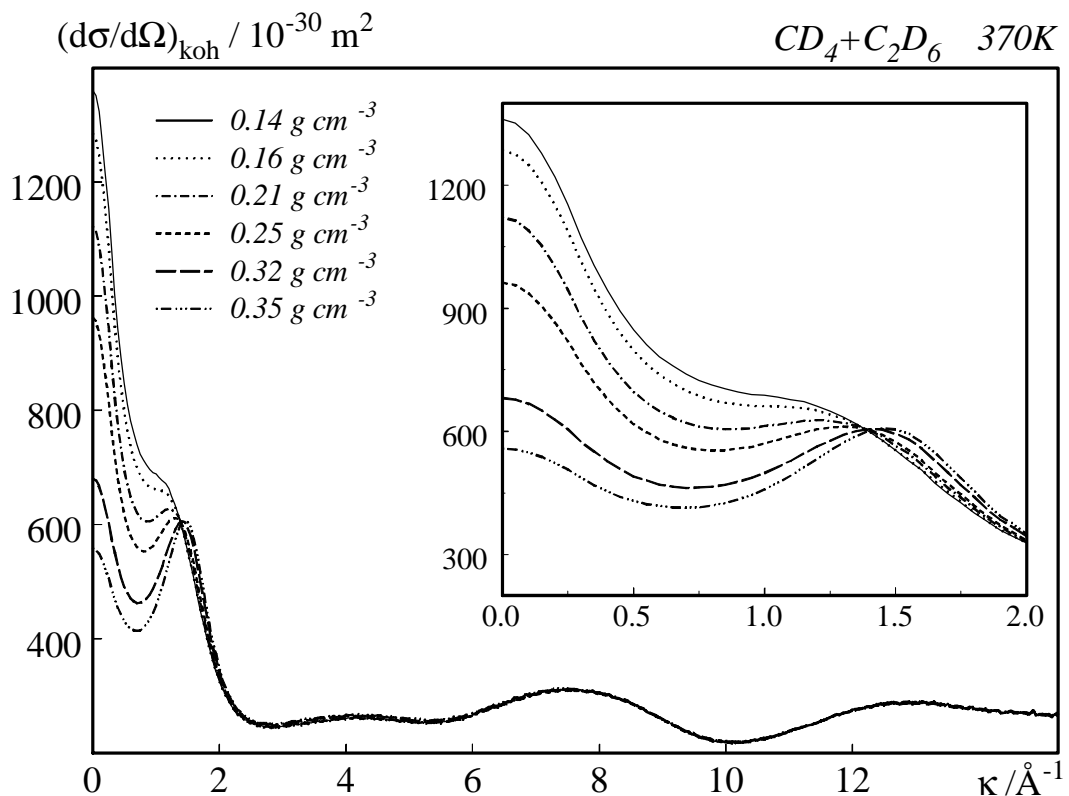


Abbildung 4.9: Die vollständig korrigierten differentielle Streuquerschnitte der sechs Dichten in Abhängigkeit von \mathbf{k} nach der Extrapolation für kleine \mathbf{k} -Werte.

Bei dieser Extrapolation, durch die Abbrucheffekte der späteren Fouriertransformation reduziert werden, wurde dem kohärenten differentiellen Streuquerschnitt im Bereich von $0.2 \text{ \AA}^{-1} < \kappa < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ein Polynom 4. Grades $P(\kappa) = a_1 + a_2 \kappa^2 + a_3 \kappa^4$ angepaßt. Um eine glatte Anbindung der extrapolierten Kurve an den kohärenten differentiellen Streuquerschnitt

schnitt zu erhalten (s. Abb. 4.9), wurden alle drei Parameter $a_{1,2,3}$ frei variiert, obwohl der Grenzwert des differentiellen Streuquerschnitts bzw. der Parameter a_1 nach Gleichung 2.22 theoretisch berechnet werden kann. Bei einer genaueren Betrachtung dieser Gleichung wird deutlich, daß sich die theoretischen Grenzwerte der differentiellen Streuquerschnitte im Fall der Messungen bei unterschiedlichen Dichten neben der mittleren Teilchendichte vor allem durch die unterschiedlichen Werte der isothermen Kompressibilität unterscheiden. Da die isotherme Kompressibilität am kritischen Punkt unendlich groß ist und bei dessen Annäherung stärker ansteigt als die Dichte abnimmt, war auch bei unseren Streukurven mit deutlich höheren Werten der differentiellen Streuquerschnitte mit abnehmender Dichte zu rechnen. In Tabelle 4.2 werden die theoretischen Grenzwerte den durch die Extrapolation erhaltenen Grenzwerten gegenüber gestellt und zusätzlich die berechneten Werte für die isotherme Kompressibilität aufgeführt. Die großen Abweichungen von den theoretischen Grenzwerten sind ohne besondere Auswirkung auf unsere Daten, solange sich deren Interpretation auf Nahordnungen in molekularen Größenordnungen erstreckt.

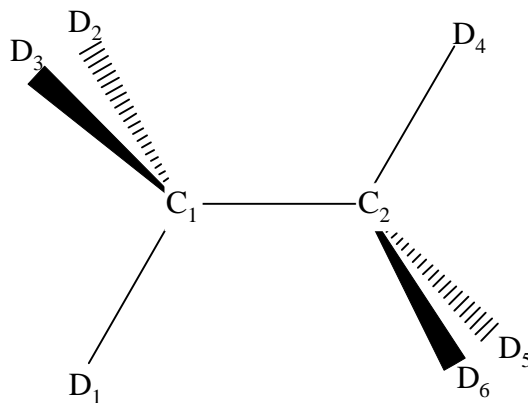
Tabelle 4.2: Grenzwerte der differentiellen Streuquerschnitte (theoretisch und extrapoliert) und die isothermen Kompressibilitäten der Mischung bei den sechs Dichten

Dichte /g cm ⁻³	Kompr. χ_T^* /10 ⁻⁸ m ² N ⁻¹	$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}}$ (theor.) / 10 ⁻³⁰ m ²	$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}}$ (extra.) / 10 ⁻³⁰ m ²
0.14	11.1	3082	1360
0.16	6.4	1986	1284
0.21	4.5	1874	1121
0.25	2.76	1352	962
0.32	1.14	708	681
0.35	0.67	460	558

**Die isothermen Kompressibilitäten der Probe c_T wurden graphisch aus den extrapolierten thermodynamischen Daten (s. 3.3.2) ermittelt. Die Streulängen wurden dem tabellarischen Werk von Sears²⁶ entnommen.*

4.7 Bestimmung der theoretischen kohärenten Molekülstreuung

Mit den bisher beschriebenen Auswertungsschritten wurde der vollständig korrigierte kohärente differentielle Streuquerschnitt erhalten. Dieser setzt sich aus dem "Selbstterm" und dem "distinct-Term" zusammen. Die strukturellen Informationen enthält der "distinct-Term", der wiederum in einen intramolekularen und einen intermolekularen Anteil zerlegt werden kann. Im Bereich hoher κ -Werte wird der "distinct-Term" nicht oder nur sehr wenig von der intermolekularen Streuung bestimmt, so daß die intramolekularen Anteile der Streuung durch eine Anpassung in diesem Bereich ($\kappa \geq 6 \text{ \AA}^{-1}$) an den experimentellen "distinct-Term" ermittelt werden können. Die Anpassung wurde mit dem im Arbeitskreis zur Verfügung stehenden Programm "ges95abst" basierend auf einer Levenberg-Marquardt Routine²⁷ durchgeführt. Hierbei wurde die mit κ gewichtete intramolekulare Streuung nach den Gleichungen 2.17 und 2.27 berechnet und eine möglichst gute Übereinstimmung der gewichteten intramolekularen Streuung mit dem gewichteten "distinct-Term" ($\kappa \geq 6 \text{ \AA}^{-1}$) erreicht, indem die Molekülgeometrie sowie die Schwingungsamplituden $\langle \Delta r_{\alpha\beta} \rangle$ bzw. Debye-Waller-Faktoren DWF variiert wurden.



Winkel ($D_1C_1C_2$) = 112°

Abbildung 4.10: Molekülstruktur des Ethans und die verwendete Bezeichnung der Atome

Tabelle 4.3: Ethanstrukturen (Bez. nach Abb. 4.10).

Atome	C ₁ C ₂	D ₁ C ₁	D ₁ C ₂	D ₁ D ₄	D ₁ D ₅	Lit.(*,**)
Abst. /Å	1.54	1.07	2.18	3.057	2.51	hier
	1.532	1.077	2.189	3.112	2.507	28(g, EB)
	1.54	1.106	2.199	3.134	2.518	29(fl, NB)
	1.531	1.105	2.188	3.114	2.492	30(g)
	1.523	1.089	2.177	3.087	2.492	31(g, EB)

Tabelle 4.4: CD-Abstände in tetraedrischen Methanstrukturen

CD-Abstand	1.084	1.099	1.09	1.091	1.102	1.096
Lit. (*,**)	hier	18 (fd,NB)	32 (fest,RB)	33 (g,RA)	34 (g,EB)	35 (g,RA)

* Aggregatzustand (fd:fluide)

** Methode (NB: Neutronenbeugung, RA: Ramanspektroskopie, EB: Elektronenbeugung, RB: Röntgenbeugung)

Die bestimmten Molekülstrukturen (s. Tabelle 4.3, 4.4, DWF s. Anhang) bleiben über den gesamten untersuchten thermodynamischen Bereich unverändert. Die Struktur des Ethan-Moleküls in der fluiden Phase war nach unserer Kenntnis bisher noch unbekannt. Bei der Bestimmung der Molekülstrukturen wurde davon ausgegangen, daß das Ethan in der "gestaffelten" Konformation vorliegt. Die Winkel und Abstände dieser Struktur weichen kaum von den Werten aus früheren Untersuchungen an gasförmigem oder flüssigem Ethan ab. Die tetraedrische Struktur des Methans im fluiden Zustand wurde bereits mittels Neutronenbeugungsexperimenten bestimmt und konnte mit diesen Messungen bestätigt werden.

Anhand der bestimmten Molekülgeometrien wurde die theoretische intramolekulare Streuung mit Hilfe des Computerprogramms "pamos95" errechnet. Abbildung 4.11 illustriert die gute Übereinstimmung des experimentell bestimmten "distinct-Terms" und der theoretischen intramolekularen Streuung am Beispiel der Probedichte von 0.14 g cm^{-3} . Die auftretenden leichten Abweichungen resultieren aus systematischen Fehlern, die in Kapitel 4.8 besprochen werden.

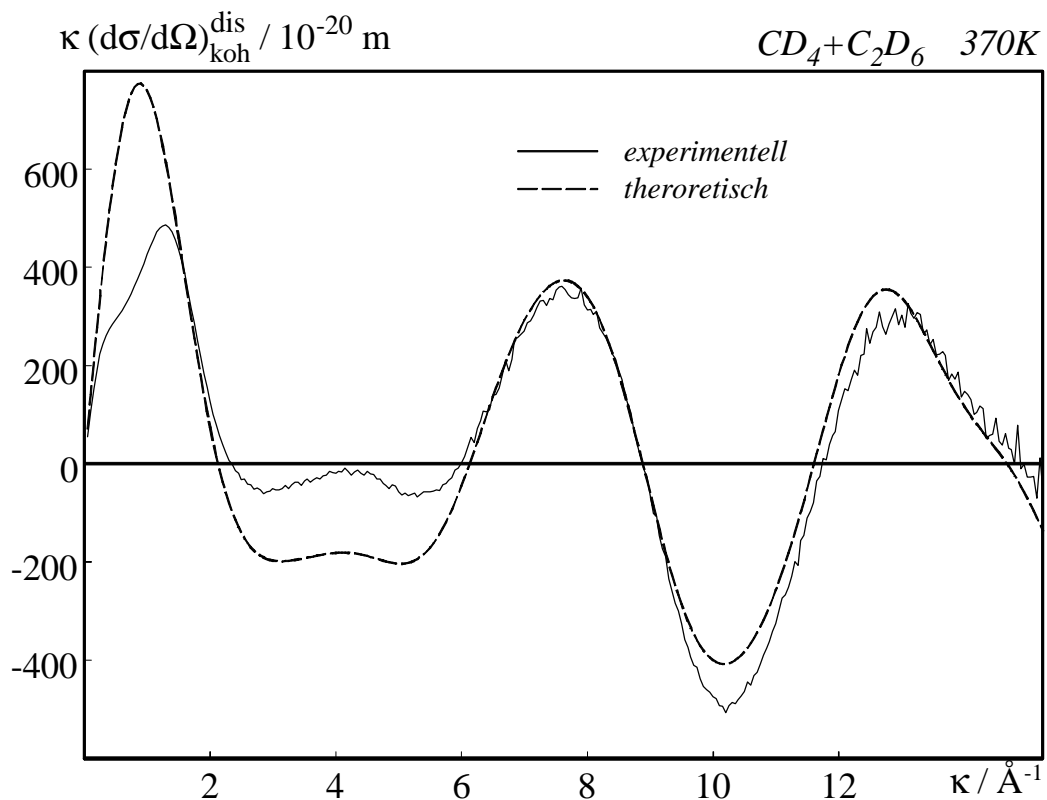


Abbildung 4.11: Experimentell bestimmter "distinct-Term" und theoretische intramolekulare Streuung (mit \mathbf{k} gewichtet) am Beispiel der Probedichte von 0.14 g cm^{-3} .

Der "distinct-Term" ist über eine Fouriertransformation vom Impulsraum in den Ortsraum mit der Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen verbunden (Gl. 2.23). Genauso kann die theoretische intramolekulare Streuung fouriertransformiert werden um die Summe der gewichteten intramolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen $G(\mathbf{r})^{\text{intra}}$ zu erhalten. Die mit κ gewichteten "distinct-Terme" wurden mit dem Programm "ft" fouriertransformiert. Das Ergebnis dieser Fouriertransformation ist exemplarisch für

eine Dichte (0.14 g cm^{-3}) in Abbildung 4.12 dargestellt. Zusätzlich sind die Atom-Atom-Abstände, welche die verschiedenen Maxima verursachen, eingetragen.

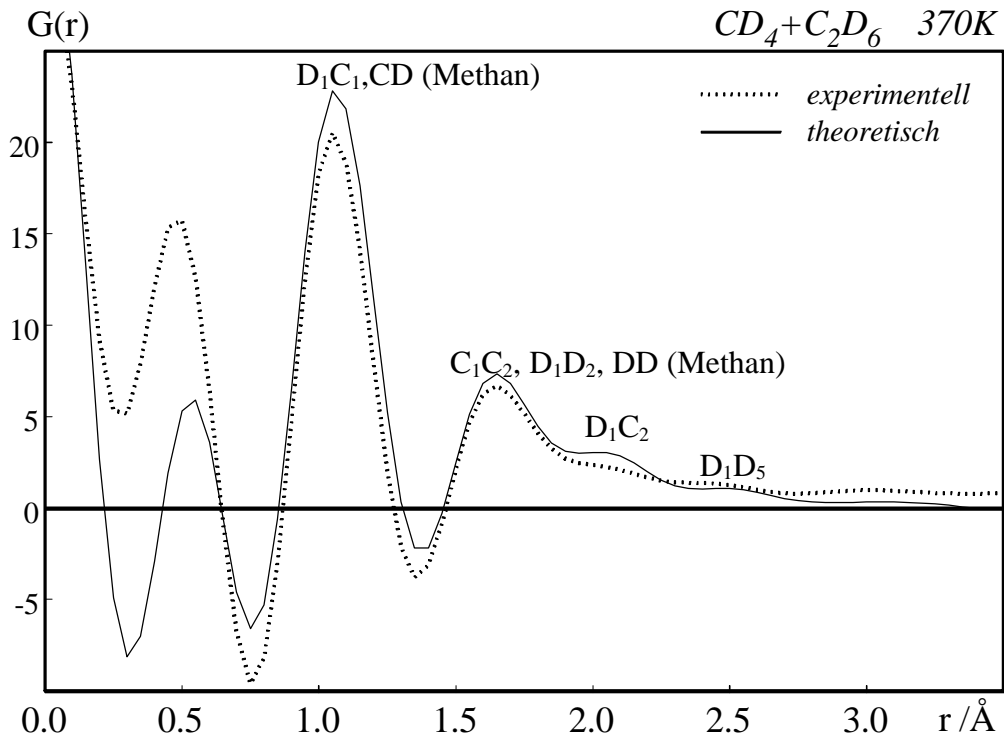


Abbildung 4.12: Summe der gewichteten Atompaarkorrelationsfunktionen (experimentell) und die Fouriertransformierte der theoretischen Molekülstreuung bei 0.14 g cm^{-3} . Die mit k gewichteten Streuungen wurden bis 15 \AA^{-1} fouriertransformiert. Die eingetragenen Abstände sind nach Abbildung 4.10 bezeichnet.

Das Maximum bei einem Abstand von ca. 0.5 \AA kann auf keinen realen Atom-Atom-Abstand zurückgeführt werden und findet seine Ursache in Abbrucheffekten der Fouriertransformation und systematischen Fehlern. Grundsätzlich ist festzustellen, daß die Maxima der beiden Kurven im Bereich intramolekularer Atomabstände übereinander liegen und somit die verwendete Molekülgeometrie nochmals bestätigt wird.

4.8 Korrektur auf systematische Fehler

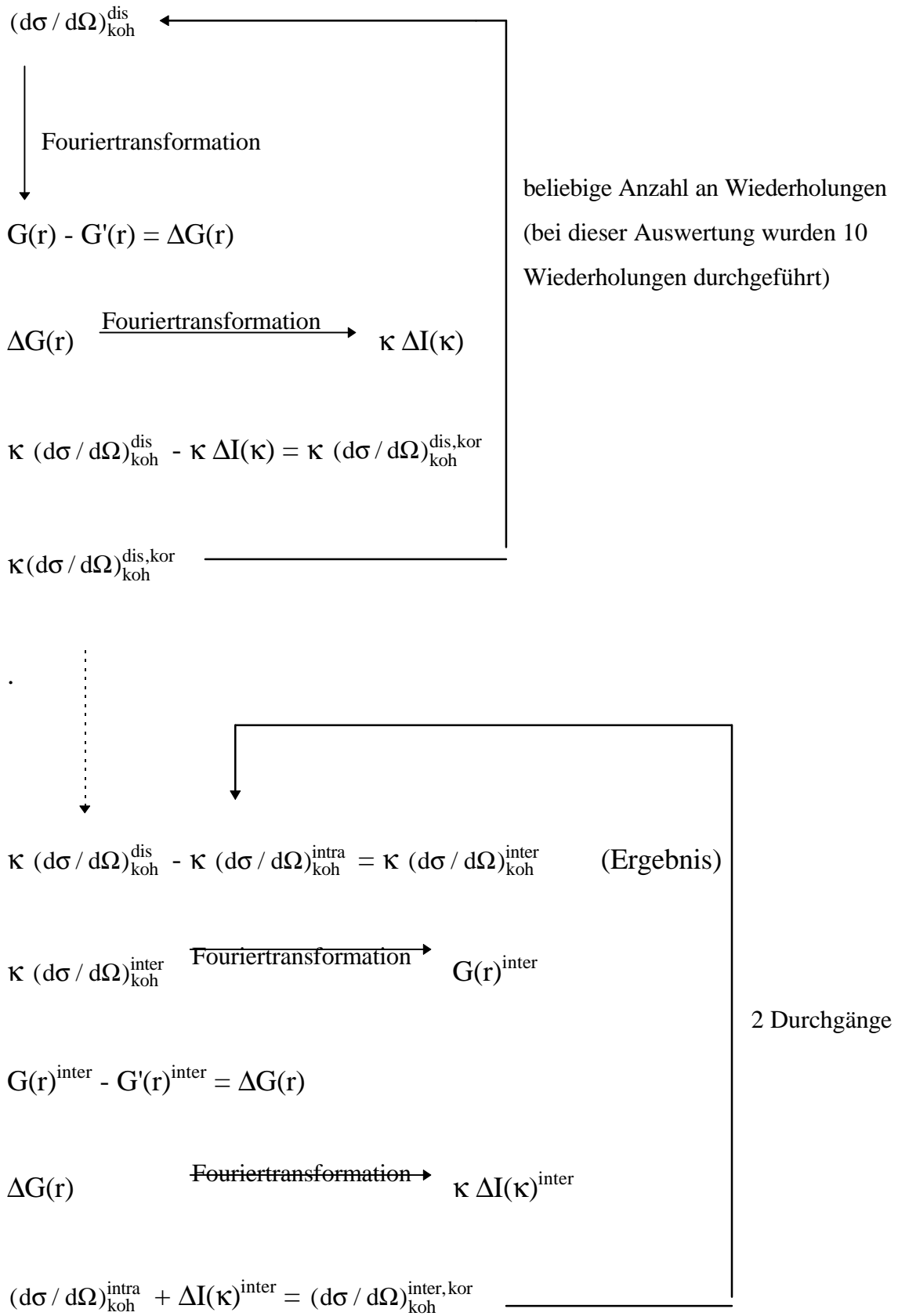
Durch kleine Fehler für den Wert der Streulängen oder Ungenauigkeiten in den Auswertungsprogrammen sind die experimentellen Streukurven noch mit Fehlern behaftet. Diese systematischen Fehler äußern sich durch den etwas unterschiedlichen Verlauf der theoretischen und der experimentellen Streukurven im Bereich, der ausschließlich durch intramolekulare Streuung bestimmt wird. Außerdem kommen unterhalb einer Grenze r' keine intra- oder intermolekularen Atom-Atom-Abstände mehr vor, so daß die Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen $G(r)$ entgegen dem Verlauf der experimentell bestimmten Summe der Atumpaarkorrelationsfunktionen in diesem Bereich null sein müßte. Das Programm "syskor95", mit dem die Korrektur auf systematische Fehler durchgeführt wurde, macht sich letzteres zu Nutzen. Hierbei wird die Differenz aus der experimentellen Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen und einer theoretischen Kurve $G'(r)$ bestimmt, wobei diese theoretische Kurve zunächst für $r < r'$ gleich null ist und oberhalb von r' der experimentellen Kurve entspricht. Die Differenz wird nun einer Fouriertransformation unterzogen und anschließend wird das Ergebnis vom experimentellen "distinct-Term" abgezogen. Der korrigierte "distinct-Term" kann nun wieder zurücktransformiert und die gleiche Prozedur beliebig oft wiederholt werden.

Bei der bisher beschriebenen Vorgehensweise der Korrektur auf systematische Fehler wurde nicht berücksichtigt, daß der fehlerhafte Verlauf der experimentellen Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen unterhalb von r' nicht nur auf systematische Fehler zurückzuführen ist, sondern auch auf Abbrucheffekte der Fouriertransformation. Diese Abbrucheffekte werden zwar möglichst gering gehalten, indem bei der Fouriertransformation bis zu einer Nullstelle des "distinct-Terms" und nicht bis zum maximalen κ -Wert transformiert wird, sie können jedoch nicht vollständig beseitigt werden. Zusätzlich ist die theoretisch bestimmte Summe der gewichteten intramolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen $G(r)^{\text{intra}}$ ebenfalls mit Abbrucheffekten behaftet. Damit nun der intermolekulare Anteil der Streuung, deren Bestimmung Ziel der Neutronenbeugungsexperimente war, ohne Abbrucheffekte erhalten wird, werden die Abbrucheffekte der experimentellen Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen und der Summe der gewichteten intramolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen angeglichen.

Dazu wird die theoretische Kurve $G'(r)$ im Bereich unterhalb von r' nicht null, sondern gleich der theoretischen Summe der gewichteten intramolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen gesetzt.

Außer der experimentellen Streuung wird auch der theoretische intramolekulare Anteil der Streuung einer Korrektur unterzogen, die darauf basiert, daß die Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen in einem Bereich $r < r''$, in dem keine intermolekularen Atom-Atom-Abstände vorkommen, null sein muß. Im Laufe dieser Korrektur wird die Differenz der in erster Näherung bestimmten Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen und einer theoretischen Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen bestimmt, wobei die theoretische Kurve für $r < r''$ gleich null ist und für $r > r''$ der experimentellen Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen entspricht.

Die vollständige Vorgehensweise der Korrektur auf systematische Fehler ist in Abbildung 4.13 dargestellt und wurde in früheren Arbeiten ausführlicher beschrieben³⁶⁻³⁸.



$(d\sigma / d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{dis}}$: experimentelle Streuung

$(d\sigma / d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra}}$: intramolekularer Anteil der Streuung

$G(r)$: Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen

$G(r)^{\text{inter(intra)}}$: Summe der gewichteten inter(intra)molekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen

$G'(r) = G(r)^{\text{intra}}$ für $r < r'$, $G'(r) = G(r)$ für $r \geq r'$

$G'(r)^{\text{inter}} = 0$ für $r < r''$, $G'(r)^{\text{inter}} = G(r)^{\text{inter}}$ für $r \geq r''$

$r' = 0.75 \text{ \AA}$, $r'' = 2.35 \text{ \AA}$

Abbildung 4.13: Schematischer Ablauf der Korrektur auf systematische Fehler mit "syskor95".

Die auf systematische Fehler korrigierten "distinct-Terme" und die korrigierten intramolekularen Streuungen zeigen für $\kappa > 6 \text{ \AA}^{-1}$ eine außerordentlich gute Übereinstimmung (s. Abb. 4.14), so daß die vom Programm "syskor95" gelieferten intermolekularen Anteile der Streuung keiner weiteren Korrektur bedurften und nach einer abschließenden Fouriertransformation zur Interpretation der Nahordnung in der Mischung aus CD_4 und C_2D_6 eingesetzt werden konnten.

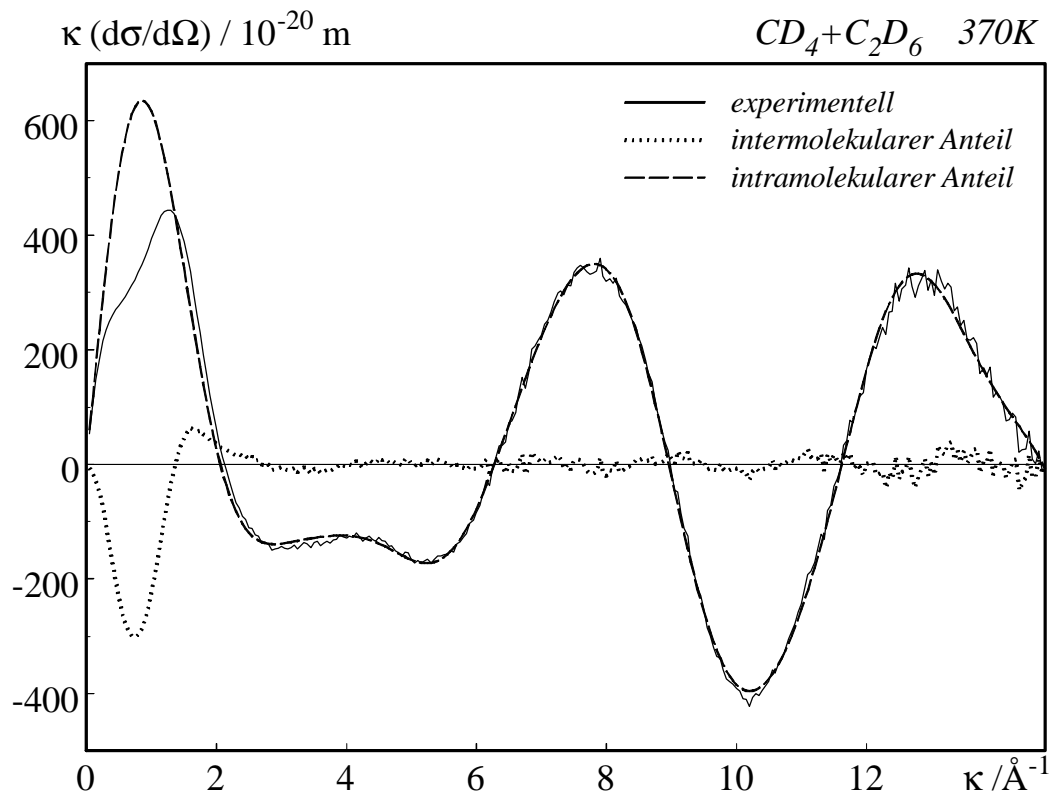


Abbildung 4.14: intramolekulare, intermolekulare Streuung und experimenteller "distinct-Term" (mit \mathbf{k} gewichtet) nach der Korrektur auf systematische Fehler bei einer Dichte von 0.14 g cm^{-3} .

5. Ergebnis und Diskussion

5.1 Die intermolekularen Anteile der Streuung

Nach der Separation von intramolekularen und intermolekularen Anteilen der Streuung und der Beseitigung von systematischen Fehlern wurden die vollständig korrigierten intermolekularen Anteile der Streuung erhalten (Abb. 5.1).

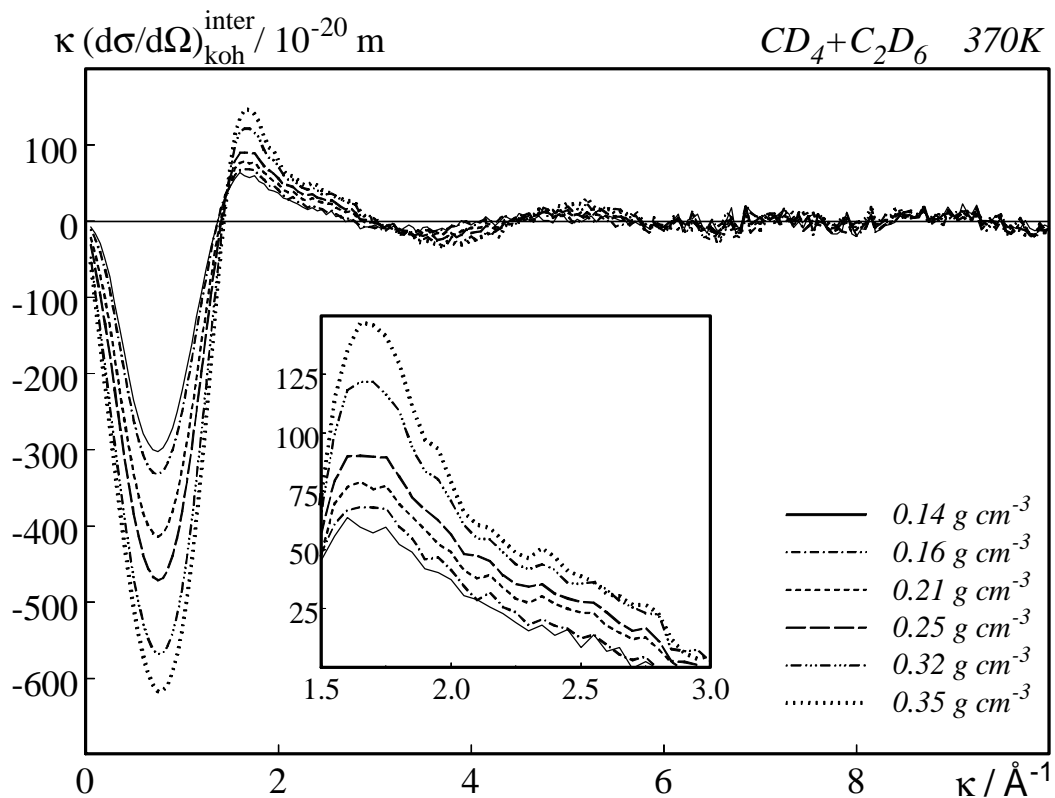


Abbildung 5.1: Vollständig korrigierte mit k gewichtete intermolekulare Anteile der Streuung aller sechs Dichten

Die abgebildeten intermolekularen Anteile der Streuung zeigen vor allem im Bereich niedriger κ -Werte einen deutlichen Einfluß der Dichteveriation. Je höher die Dichte, desto tiefer liegt das erste Minimum und desto höher das erste Maximum der gewichteten Streuung. Bei hohen κ -Werten sind die Unterschiede der Kurvenverläufe sehr gering

und werden zum größten Teil durch statistische Fehler, die aufgrund der Wichtung mit κ bei höheren κ -Werten zunehmen, verursacht.

5.2 Die Summe der gewichteten intermolekularen Atompaarkorrelationsfunktionen

Die Summen der gewichteten intermolekularen Atompaarkorrelationsfunktionen $G(r)^{\text{inter}}$ wurden durch eine Fouriertransformation mit dem Programm "ft" der mit κ gewichteten intermolekularen Streuungen erhalten (s. Abb. 5.2).

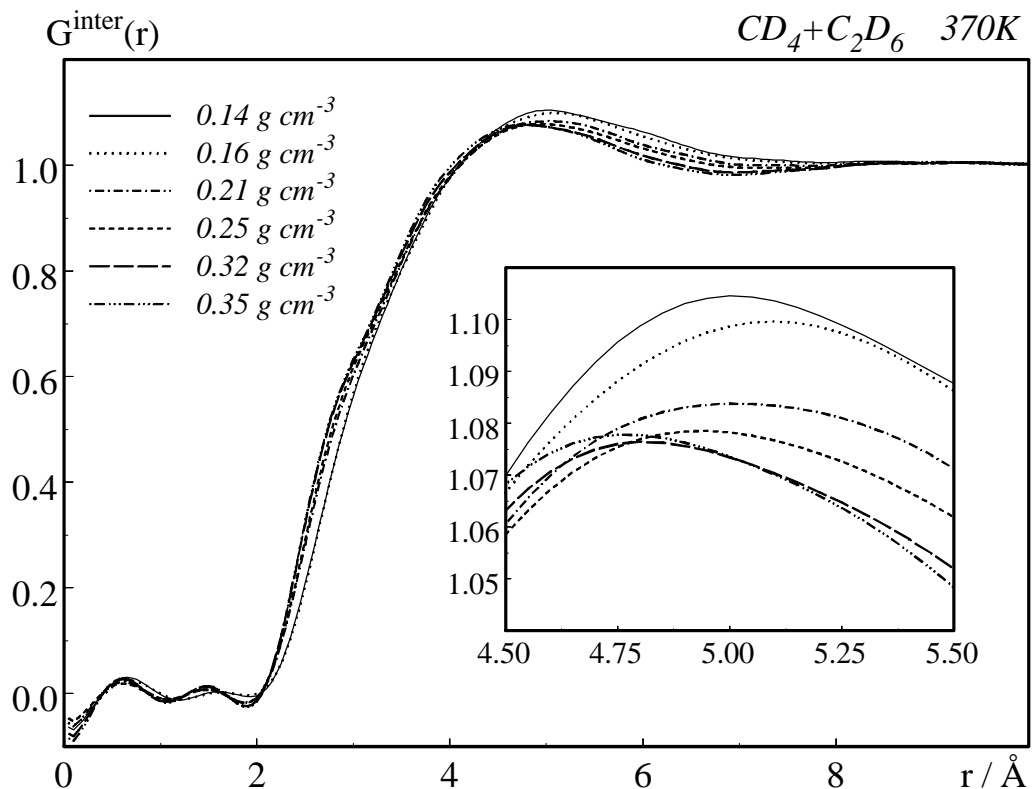


Abbildung 5.2: Summe der gewichteten intermolekularen Atompaarkorrelationsfunktionen der sechs Dichten. Die intermolekularen Anteile der Streuung wurden bis zu einer Nullstelle bei 7\AA^{-1} fouriertransformiert.

Um das Eintragen von Fehlern der Molekülanpassung in die Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen zu verhindern, wurden die intermolekularen Streuungen nicht bis zum maximalen κ -Wert, sondern bis zu einer Nullstelle in der Nähe von 7 \AA^{-1} fouriertransformiert. Diese Einschränkung der Fouriertransformation ist vor allem im Hinblick darauf zulässig, daß der intermolekulare Anteil der Streuung im Bereich hoher κ -Werte ohnehin sehr gering ist.

Im folgenden Abschnitt wird auf die Eigenschaften der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen näher eingegangen und es werden Schlußfolgerungen für die Nahordnung des fluiden Systems $\text{CD}_4 + \text{C}_2\text{D}_6$ getroffen. Diese Schlußfolgerungen sind aufgrund der chemischen Ähnlichkeit des Deuteriums und des Wasserstoffs auf die Wasserstoffverbindungen übertragbar. Die Koeffizienten der Atumpaarkorrelationsfunktionen lauten nach Gleichung 2.24:

$$G(\mathbf{r})^{\text{inter}} = 0.037 g_{\text{CC}}^{\text{inter}} + 0.349 g_{\text{CD}}^{\text{inter}} + 0.614 g_{\text{DD}}^{\text{inter}} \quad (5.1)$$

Der Anstieg der Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen bei 2 \AA ist ein Zeichen dafür, daß ab 2 \AA intermolekulare Atom-Atom-Abstände zu finden sind, wobei diese kürzesten intermolekularen Atom-Atom-Abstände aufgrund der molekularen Struktur des Ethans und des Methans auf Abstände zwischen Deuteriumatomen zurückzuführen sind. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind somit in einem Bereich zu finden, in dem noch intramolekulare Abstände des Ethans vorliegen (D_1C_2 , D_1D_4 , D_1D_5 , s. Kap. 4.7). Die Oszillationen zwischen 0 und 2 \AA werden hingegen durch kleinste Abweichungen der Molekülanpassung verursacht und dürfen nicht mit intermolekularen Abständen in Verbindung gebracht werden. Alle abgebildeten Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen besitzen eine schwach ausgeprägte Schulter im Bereich $2.5\text{-}3.5 \text{ \AA}$ und ein deutliches Maximum bei $4.5\text{-}5.5 \text{ \AA}$. Die Schulter wird vermutlich durch ein Maximum der Atumpaarkorrelationsfunktion g_{DD} in diesem Bereich verursacht, wohingegen das Maximum der Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen durch Maxima der beiden anderen Atumpaarkorrelationsfunktionen g_{CC} und g_{CD} begründet werden kann. Ausgehend von einem beliebigen Atom ist es somit in einem Abstandsbereich, der die Schulter und das

Maximum der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen umfaßt, am wahrscheinlichsten ein Atom eines anderen Moleküls anzutreffen. Diese Tatsache ist mit dem Vorhandensein einer ersten Koordinationssphäre im Bereich von 2-6 Å zu verstehen. Das Fehlen weiterer Maxima in den Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen führt zu der Annahme, daß höhere Koordinationssphären nicht oder zumindest nur sehr schwach ausgebildet sind.

Auf den ersten Blick sind die für die unterschiedlichen Dichten bestimmten Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen sehr ähnlich. Bei genauere Betrachtung ist ein deutlicher Einfluß der unterschiedlichen Dichten des fluiden Systems festzustellen. In Tabelle 5.1 sind die Höhe und die Lage der Maxima in den Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen aufgeführt. Abgesehen von zwei Ausnahmen, auf die im späteren eingegangen wird, nimmt mit zunehmender Dichte die Höhe der Maxima ab, während sich ihre Lage zu niedrigeren Abstandswerten verschiebt.

Tabelle 5.1: Höhe und Lage der Maxima der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen von $\text{CD}_4 + \text{C}_2\text{D}_6$ ($T = 370 \text{ K}$)

Dichte / g cm^{-3}	0.14	0.16	0.21	0.25	0.32	0.35
Höhe des Maximums	1.105	1.100	1.085	1.076	1.075	1.076
Lage des Maximums / Å	5.05	5.10	5.00	4.95	4.85	4.80

In zwei Fällen verlaufen die Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen nicht dieser Erklärung entsprechend. Zum einen liegt das Maximum der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen bei einer Dichte von 0.14 g cm^{-3} bei einem niedrigeren Abstandswert als das Maximum bei einer Dichte von 0.16 g cm^{-3} . Die Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen bei 0.14 g cm^{-3} besitzt jedoch als einzige eine erkennbare Schulter oberhalb des Maximums. Diese Schulter ist vermutlich bei den höheren Dichten näher an das Maximum herangerückt und kann infolgedessen nicht mehr ge-

trennt aufgelöst werden. Auf diese Weise erscheinen die Maxima der Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen aller Dichten außer bei 0.14 g cm^{-3} bei höheren Abstandswerten.

Zum anderen ist das Maximum der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen bei 0.35 g cm^{-3} höher als das bei 0.32 g cm^{-3} . Diese Abweichung vom erwarteten Verlauf kann durch eine grundsätzliche Veränderung des thermodynamischen Zustands des fluiden Systems (z.B. Phasenauftrennung durch Entmischung) bei der Erhöhung der Dichte von 0.32 auf 0.35 g cm^{-3} begründet sein und entzieht sich somit möglichen Interpretationen (Die Abweichung ist nicht sehr groß, so daß beim späteren Vergleich mit Methan aufgrund der Beschränkung auf qualitative Unterschiede darauf keine Rücksicht genommen werden muß).

Grundsätzlich steht die Höhe des Maximums mit der Anzahl der Moleküle der dazugehörigen Koordinationssphäre und die Lage des Maximums mit dem mittleren Abstand dieser Moleküle vom Aufpunktsatom im Zusammenhang. Ausgehend vom Verlauf der experimentell bestimmten Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen können aber nicht ohne weiteres Schlußfolgerungen auf die Änderung der Anzahl der Moleküle in der ersten Koordinationssphäre bei Änderung der Dichte des fluiden System Methan/Ethan getroffen werden. Ohne Kenntnis der Atumpaarkorrelationsfunktionen ist es nicht einfach, einzelne Maxima der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen bestimmten Atumpaarkorrelationsfunktionen zu zuordnen. Die Atumpaarkorrelationsfunktionen sind über statistisch-mechanische Rechnungen oder Computersimulationen zugänglich. Diese konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden.

5.3 Vergleich mit reinem Methan und Ethan

In diesem Abschnitt wird die Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen der Mischung $\text{CD}_4/\text{C}_2\text{D}_6$ mit der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen der reinen Komponenten, die mit Hilfe von

Neutronenbeugungsexperimenten bestimmt wurden, verglichen. Beide Komponenten, sowohl das volldeuterierte Methan als auch das volldeuterierte Ethan, wurden bei der Temperatur $T=370$ K im fluiden Zustand vermessen. Aufgrund der vorliegenden experimentellen Daten, findet der Vergleich mit Ethan⁸ bei einer Teilchendichte von 0.0076 \AA^{-3} und der Vergleich mit Methan⁷ bei einer Teilchendichte von 0.0084 \AA^{-3} statt. Im Fall der Mischung entsprechen 0.0076 \AA^{-3} einer Dichte von 0.32 g cm^{-3} und 0.0084 \AA^{-3} einer Dichte von 0.35 g cm^{-3} .

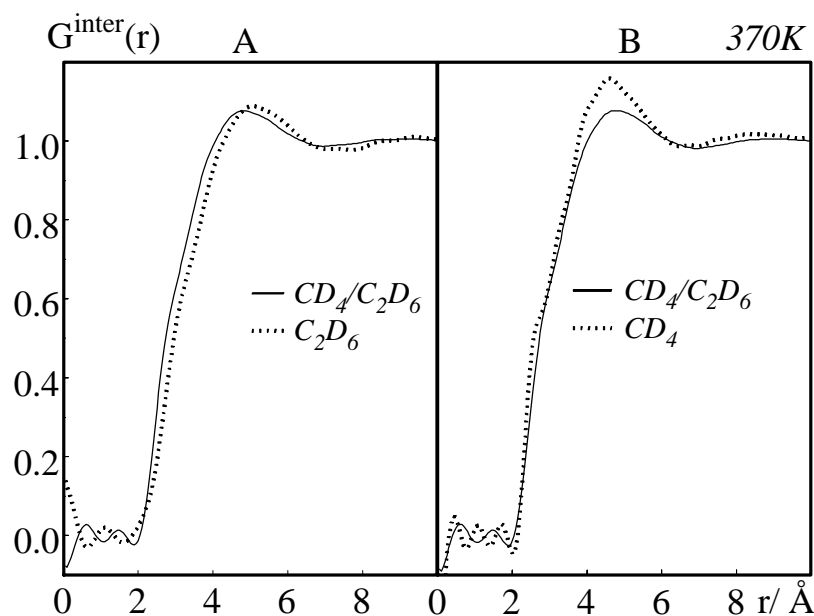


Abbildung 5.3: A) Die Summe der gewichteten intermolekularen Atompaaarkorrelationsfunktionen von C_2D_6 bei einer Teilchendichte von 0.0076 \AA^{-3} und der Mischung aus $CD_4 + C_2D_6$ bei einer Teilchendichte von 0.0076 \AA^{-3} (0.32 g cm^{-3}). Fouriertransformation der intermolekularen Streuung in beiden Fällen bis 7 \AA^{-1} .

B) Die Summe der gewichteten intermolekularen Atompaaarkorrelationsfunktionen von CD_4 und der Mischung aus $CD_4 + C_2D_6$ bei einer Teilchendichte von 0.0084 \AA^{-3} (0.35 g cm^{-3}). Fouriertransformation der intermolekularen Streuung bis 10 \AA^{-1} bei CD_4 und bis 7 \AA^{-1} bei $CD_4 + C_2D_6$.

Grundsätzlich zeigen die Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen der reinen Komponenten die gleichen Charakteristiken wie die Mischung (Abb. 5.3). Sie besitzen beide ein ausgeprägtes erstes Maximum, eine Schulter im Bereich von 2.5-3.5 Å und zeigen bei ca. 2 Å den ersten Anstieg. Diese Übereinstimmung der verschiedenen Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen ist bereits eine Bestätigung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Funktionen.

Zudem ist es möglich die verschiedenen Einflüsse der Komponenten auf den Verlauf der Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen zu diskutieren. Da jedoch der Vergleich mit den reinen Komponenten bei unterschiedlichen Dichten durchgeführt werden muß, ist es von Bedeutung, daß die Dichtevariation im betrachteten Bereich auf alle Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen eine ähnliche Wirkung hat und somit die charakteristischen Unterschiede erhalten bleiben. Dies ist zu erwarten, zumal der Einfluß der Dichtevariation bei den zum Vergleich herangezogenen Dichten nicht sehr groß ist.

Betrachtet man nun den Bereich der ersten Koordinationssphäre von 2-6 Å, so ist eine Verschiebung der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen von Methan zu kürzeren Abständen und der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen von Ethan zu längeren Abständen zu erkennen. Somit ist der mittlere Abstand der Moleküle der ersten Koordinationssphäre in der Mischung kürzer als im Ethan und länger als im Methan. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die kleinere Molekülgröße des Methans plausibel. Außerdem ist aufgrund des höheren ersten Maximums sowie des deutlichen zweiten Maximums der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen von Methan anzunehmen, daß in diesem Fall die erste Koordinationssphäre mehr Moleküle als diejenige der Mischung beinhaltet und eine zusätzliche Koordinationssphäre bei längeren Abständen vorhanden ist. Somit ist die Schlußfolgerung einer ausgeprägteren Nahordnung des Methans im Vergleich zur Mischung naheliegend und erklärt zudem den strukturierten Verlauf der Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen des Methans. (Die höhere Fouriertransformationsgrenze bei Methan kann ebenfalls ein Grund für den

strukturierten Verlauf sein). Die Abnahme der Nahordnung bei Zugabe von Ethan zu reinem Methan ist mit der besonders günstigen sphärischen Molekülstruktur des Methans zu erklären.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Vergleich der Summen der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen der reinen Komponenten mit denjenigen der Mischung zu physikalisch plausiblen Ergebnissen führt, und auf diesem Wege eine Überprüfung der experimentell bestimmten Summe der gewichteten intermolekularen Atumpaarkorrelationsfunktionen durchgeführt sowie interessante Einblicke in den Einfluß der einzelnen Komponenten auf die Nahordnung der Mischung gewonnen werden konnten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Hochdruckneutronenbeugungsexperimente an einer fluiden Mischung aus Methan (66.7 Molprozent) und Ethan (33.3 Molprozent) ausgewertet. Die Messungen wurden am Zweiachsendiffraktometer-D4B des Höchstflußreaktors am Institut Max Laue-Paul Langevin in Grenoble durchgeführt. Anstelle der Wasserstoffverbindungen wurden aufgrund der besseren Streueigenschaften die volldeutერიerten Kohlenwasserstoffe für die Neutronenbeugung eingesetzt. Die Dichte der fluiden Mischung konnte bei konstanter Temperatur durch Änderung des Drucks über einen weiten thermodynamischen Zustandsbereich variiert werden. Eine Hochdruckapparatur, die von Prof. Dr. Tödheide am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe entwickelt wurde, ermöglichte es, die Temperatur und den Druck während der Aufnahme der Streukurven stabil zu halten. Auf diese Weise konnte bei entsprechenden Meßzeiten eine sehr gute statistische Qualität der Messungen erreicht werden.

Zu Beginn der Auswertung wurden die experimentellen Streuintensitäten auf Mehrfachstreuung und Absorption korrigiert und der Anteil der Streuintensitäten, der ausschließlich von der Druckzelle stammte, entfernt. Dieser Korrektur kommt im Fall der Hochdruckneutronenbeugung aufgrund der dickwandigen Meßzelle besondere Bedeutung zu. Sie wurde mit einem auf einer optimierten Monte-Carlo-Simulation basierenden Programm durchgeführt. Anschließend wurden die resultierenden Streuintensitäten mit Hilfe der Messung eines Vanadiumstabs in der Druckzelle auf absolute Einheiten normiert. Damit wurden die differentiellen Streuquerschnitte der Probe erhalten. Beim letzten Korrekturschritt wurden der Anteil der inkohärenten Streuung und die Effekte der inelastischen Streuung unter Verwendung der Näherung des einatomigen Gases beseitigt. Nach der Extrapolation für sehr kleine κ -Werte wurden die vollständig korrigierten kohärenten differentiellen Streuquerschnitte der volldeutერიerten Kohlenwasserstoffe erhalten.

Mit den Neutronenbeugungsexperimenten sollte die Nahordnung des fluiden Systems im untersuchten Bereich thermodynamischer Zustände ermittelt, und festgestellt werden, ob

und wie sich die mikroskopische Struktur durch Variation der Dichte ändert. Dazu wurden zunächst die intramolekularen Anteile der Streuung mittels einer Anpassung der theoretisch berechneten Molekülstreuung an die Gesamtstreuung der Probe bestimmt. Auf diese Weise konnten die Molekülstrukturen der beiden Kohlenwasserstoffe bei den untersuchten fluiden Zuständen bestimmt werden. Die Molekülstruktur von fluidem Ethan war nach unserer Kenntnis bisher noch nicht bekannt. Die Abstände und Winkel der bestimmten Ethanstruktur stehen im Einklang mit den Werten aus früheren Untersuchungen bei Gas- oder Flüssigkeitszuständen. Das Ethan liegt in einer Konformation vor, in der die Deuteriumatome der beiden Methylgruppen auf Lücke stehen ("gestaffelt"). Das Methan behält auch im fluiden Zustand seine tetraedrische Struktur. Mit Hilfe der Beugungsexperimente konnte somit festgestellt werden, daß bei den angelegten hohen Drücken die Molekülstrukturen und Konformationen des Methans und Ethans gegenüber Gas- oder Flüssigkeitszuständen weitgehend unverändert bleiben.

Nach einer abschließenden Korrektur auf systematische Fehler und unter Berücksichtigung von Abbrucheffekten der Fouriertransformation wurden die intermolekularen Anteile der Streuung und die Summe der gewichteten intermolekularen Atomparkorrelationsfunktionen der Probe erhalten.

Anhand der Summe der gewichteten intermolekularen Atomparkorrelationsfunktionen konnte die Ausbildung einer Koordinationssphäre, die sich in dem fluiden System über einen Abstandsbereich von 2-6 Å erstreckt, festgestellt werden. Die Variation der Dichte zeigt deutliche Auswirkungen auf diese Koordinationssphäre. Im Vergleich mit Resultaten von Neutronenbeugungsuntersuchungen der reinen Komponenten konnten die Einflüsse der einzelnen Komponenten auf die Nahordnung untersucht werden.

Als Ausblick ist zu sehen, daß die Ergebnisse dieser Arbeit als Grundlage zur Entwicklung von Potentialmodellen dienen können. Für die Kohlenwasserstoffe werden vor allem das FHS (fused hard-spheres) und das BHS (bonded hard-spheres) Modell für theoretische Rechnungen benutzt. Zur Überprüfung dieser Theorien werden zunächst die Potentialparameter der einzelnen Kohlenwasserstoffe unter Verwendung der Nahordnungen der reinen Kohlenwasserstoffe ermittelt und anschließend die Paarkorrela-

tionsfunktionen der Mischung mit z.B. der Monte-Carlo-Simulation oder den Integralrechnungsmethoden berechnet. Die theoretischen Korrelationsfunktionen sollten dann eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen aufweisen. Dabei ist die Kenntnis der Nahordnung über einen weiten thermodynamischen Zustandsbereich von großem Nutzen, da anzunehmen ist, daß eine Übereinstimmung im gesamten untersuchten Bereich eine hohe Qualität der verwendeten Potentiale voraussetzt. Außerdem bieten das FHS und BHS-Modell noch die Möglichkeit der Potentialüberprüfung mittels Vergleich der experimentellen Nahordnungen mit denjenigen des Propan, da im Rahmen dieser Theorien eine Methan-Ethan-Mischung dem reinen Propan entspricht.

Anhang

Tabelle A.1: Streulängen $b_{\text{koh,ink}}$ und Streu- und Absorptionquerschnitte $\sigma_{\text{streu,abs}}$ nach V. F. Sears²⁶, die zur Auswertung der Neutronenbeugungsmessungen benutzt wurden:

Atom	b_{koh} / 10^{-15}m	b_{ink} / 10^{-15}m	σ_{streu} / 10^{-28}m^2	σ_{abs}^* / 10^{-28}m^2
D	6.671	4.04	7.64	$2.02 \cdot 10^{-3}$
C	6.646	-	5.551	$1.37 \cdot 10^{-3}$
V	-0.402	6.35	5.10	1.98
Ti	-3.438	-	4.35	2.38
Zr	7.16	-	6.46	0.14

*bzgl $\lambda=0.7025 \text{ \AA}$. Berechnung nach $\sigma_{\text{abs},\lambda_1} = \lambda_1/\lambda_2 \cdot \sigma_{\text{abs},\lambda_2}$ aus Werten für $\lambda= 1.8 \text{ \AA}$

Zur Berechnung verwendete Formeln:

$$\sigma_{\text{streu}} = 4\pi b_{\text{koh}}^2 + 4\pi b_{\text{inkoh}}^2$$

$$\sigma_{\text{streu(abs)}}(\text{C}_2\text{D}_6) = 2 \sigma_{\text{streu(abs)}}(\text{C}) + 6 \sigma_{\text{streu(abs)}}(\text{D})$$

$$\sigma_{\text{streu(abs)}}(\text{CD}_4) = \sigma_{\text{streu(abs)}}(\text{C}) + 4 \sigma_{\text{streu(abs)}}(\text{D})$$

$$\mu_{\text{S}} = \bar{\rho}(0.333\sigma_{\text{streu}}(\text{C}_2\text{D}_6) + 0.667\sigma_{\text{streu}}(\text{CD}_4))$$

$$\mu_{\text{T}} = \bar{\rho}(0.333\sigma_{\text{streu}}(\text{C}_2\text{D}_6) + 0.333\sigma_{\text{abs}}(\text{C}_2\text{D}_6) + 0.667\sigma_{\text{streu}}(\text{CD}_4) + 0.667\sigma_{\text{abs}}(\text{CD}_4))$$

μ_{T} : Transmissionskoeffizient mit Absorption

μ_{S} : Transmissionskoeffizient ohne Absorption

$\sigma_{\text{streu}}(i)$: Streuquerschnitt von i

$\sigma_{\text{abs}}(i)$: Absorptionsquerschnitt von i

Tabelle A.2: Zusammenfassung der zur Auswertung der Neutronenbeugungsexperimente an der Mischung 66.7 Molprozent CD₄+ 33.3 Molprozent C₂D₆ bei T= 370 K verwendeten Daten

Probe	Dichte /10 ⁻³ Å ⁻³	Dichte / g cm ⁻³	μ_T / 10 ⁻¹¹ Å ⁻¹	μ_S / 10 ⁻¹¹ Å ⁻¹	$\bar{\rho}_b = \bar{\rho}(\sum_{\alpha} b_{\text{koh},\alpha})^2$ / m ⁻¹	Σb_{ink}^2 / 10 ⁻³⁰ m ²	Σb_{koh}^2 / 10 ⁻³⁰ m ²
CD ₄ + C ₂ D ₆	3.4	0.14	143.37	146.36	5.4362	76.157	266.525
	3.6	0.16	163.59	163.58	6.0757		
	5.1	0.21	219.56	219.54	8.1543		
	6.0	0.25	258.30	258.28	9.5933		
	7.6	0.32	327.19	327.16	12.1515		
	8.4	0.35	361.62	361.60	13.4306		
V	72.2	6.11	511.80	368.39			
Ti/Zr	50.6	5.225	333.61	252.70			

Tabelle A.3: Debye-Waller-Faktor DWF bei den 6 Dichten bei der Bestimmung der Molekülstrukturen in der fluiden Mischung aus 66.7 Molprozent Methan und 33.3 Molprozent Ethan nach "gesabst95" (Bez. nach Abb.4.10)

DWF Dichte/ g cm ⁻³	C ₁ D ₁	C ₁ C ₂	D ₁ C ₂	D ₁ D ₂	D ₁ D ₅	D ₁ D ₄	DD (Meth.)	CD (Meth.)
0.14	0.008	0.067	0.060	0.166	0.180	0.068	0.161	0.057
0.16	0.007	0.058	0.053	0.181	0.129	0.142	0.154	0.056
0.21	0.011	0.065	0.041	0.196	0.137	0.119	0.168	0.068
0.25	0.004	0.102	0.055	0.166	0.130	0.146	0.160	0.071
0.32	0.007	0.106	0.053	0.187	0.121	0.181	0.138	0.074
0.35	0.006	0.023	0.049	0.251	0.116	0.170	0.155	0.065

Tabelle A.4: Zusammenstellung der verwendeten Naturkonstanten

k_B / J K ⁻¹	N_A / mol ⁻¹	m(Neutron) / kg	h / Js
---------------------------	---------------------------	-----------------	--------

$1.38066 \cdot 10^{-23}$	$6.022 \cdot 10^{23}$	$1.6748 \cdot 10^{-27}$	$6.62618 \cdot 10^{-34}$
--------------------------	-----------------------	-------------------------	--------------------------

Literatur

- 1 D. Chandler, *Mol. Phys.*, **1976**, *31*, 1213
- 2 B. M. Ladanyi, D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 4308
- 3 P. T. Cummings, C. G. Gray, D. E. Sullivan, *J. Phys.*, **1981**, *14*, 1483
- 4 I. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot, *The molecular theory of solutions*, North Holland Publishing Company, Amsterdam **1957**
- 5 T. Boublik, F. Nezbeda, *Colln. Czech. Chem. Commun.*, **1986**, *51*, 2301
- 6 A. L. Archer, G. Jackson, *Mol. Phys.*, **1991**, *73*, 881
- 7 G. Strauß, A. Bassen, H. Zweier, H. Bertagnolli, K. Tödheide, A. K. Soper, J. Turner, *Phys. Rev. E*, **1996**, *53*, 3505
- 8 I. Waldner: *persönl. Mitteilung*, Institut der physikalischen Chemie, Universität Stuttgart
- 9 Mc. Quarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York **1976**
- 10 *Methods of Experimental Physics: Neutron Diffraction, Bd. A*, Hrsg. K. Sköld und D. L. Price, Academic Press, Orlando **1986**
- 11 S. W. Lovesey, *Theory of thermal Neutron Scattering, Bd. 1*, Clarendon Press, Oxford **1987**
- 12 R. W. James, *Phys. Z.*, **1932**, *33*, 737
- 13 I. L. Karle, J. Karle, *J. Chem. Phys.*, **1949**, *17*, 1052
- 14 M. L. Boas, *Mathematical Methods in Physical Science, 2. Aufl.*, John Wiley & Sons, New York **1983**
- 15 T. Bausenwein, *Dissertation*, Würzburg **1992**
- 16 A. Münster, *Statistical Thermodynamics*, Berlin **1969**
- 17 C. J. Pings in *Physics of simple Liquids*, Hrsg. H. N. Temperley, J. S. Rowlinson, G. S. Rushbrooke, Amsterdam **1968**
- 18 *Guide to Neutron Research Facilities at ILL*, Hrsg. K. Ibel, Grenoble **1994**
- 19 R. Barlow, *Statistics*, John Wiley & Sons, Chichester **1989**

- 20 O. T. Bloomer, D. C. Gami, J.P. Darent, *Inst. Gas Tech. Res. Bull.*, **1953**, 22
- 21 B. H. Sage and W. N. Lacey, *Thermodyn. Properties of lighter Paraffin Hydrocarbons and Nitrogen*, Hrsg. American Petroleum Institut, New York **1950**
- 22 G. Strauß, *Dissertation*, Würzburg **1995**
- 23 T. Bausenwein, H. Bertagnolli, K. Tödheide, P. Chieux, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **1991**, 61, 527
- 24 J. G. Powles, *Mol. Phys.*, **1979**, 37, 623
- 25 P. Chieux in *Topics in Current Physics: Neutron Diffraction, Bd. A*, Hrsg. Dachs, Springer-Verlag, Berlin **1978**
- 26 V. F. Sears, *Neutron News*, 1992, 3, 26
- 27 W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes.*, Cambridge University Press, Cambridge **1990**.
- 28 L. S. Bartell, H. K. Higginbothan, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 851
- 29 A. K. Adya and C. J. Wormald, *Mol. Phys.*, **1992**, 77, 1217
- 30 K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 4456
- 31 J. L. Buncean, D. C. McKean and A. J. Bruce, *J. Mol. Spectrosc.*, **1979**, 74, 361
- 32 M. K. Kansal, S. K. Trikha, *Aust. J. Phys.*, **1993**, 46, 523
- 33 R. A. Olafson, M. A. Thomas, H. L. Welsh, *Can J. Phys.*, **1961**, 39, 436
- 34 G. G. Shepherd, H. L. Welsh, *J. Mol. Spectrosc.*, **1957**, 1, 286
- 35 L. S. Bartell, K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 35, 1211
- 36 H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeidler, *Mol. Phys.*, **1976**, 32, 759
- 37 E. Bartsch, *Dissertation*, Würzburg **1987**
- 38 T. Bausenwein, *Diplomarbeit*, Würzburg **1989**