

Modellierung der Nahordnung von amorphen Systemen mit Computersimulationen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Angelika Bassen
aus Rotenburg/Wümme

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli

Mitberichter: Prof. Dr. F. Zabel

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1999

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

Zusammenfassung

Die Struktur von Flüssigkeiten kann mit Neutronen- und Röntgenbeugungs-Methoden experimentell untersucht werden. Die so ermittelten Strukturdaten wie der Gesamtstrukturfaktor und die Gesamtverteilungsfunktion ermöglichen jedoch keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die intermolekulare Struktur und die zugrundeliegenden Wechselwirkungen in dem untersuchten System. Daher werden in Ergänzung zum Experiment Computersimulationen durchgeführt, mit deren Hilfe ein realistisches Modell für die Molekülanordnung erstellt werden kann. Die Reverse Monte Carlo (RMC) Methode ermöglicht die direkte Interpretation der experimentell ermittelten Funktionen, ohne daß die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bekannt sein müssen. Bei der Monte Carlo (MC) Methode müssen dagegen intermolekulare Potentiale vorgegeben werden, auf deren Basis ein energetischer Gleichgewichtszustand simuliert wird. Das verwendete Potential kann dann als zuverlässig gelten, wenn die experimentell ermittelten Gesamtverteilungsfunktionen für verschiedene thermodynamische Zustände durch die MC Simulationen gut reproduziert werden. Diese beiden Simulationsmethoden wurden in dieser Arbeit in einem Programm kombiniert und zur Strukturmodellierung sowie zur Entwicklung von Potentialmodellen für drei verschiedene Flüssigkeiten eingesetzt: fluides CF_4 , fluides deuteriertes Ethan und geschmolzenes ZnCl_2 .

Die Simulationen von fluidem CF_4 erfolgten auf der Basis der durch Neutronenbeugungs-Experimente bestimmten Gesamtverteilungsfunktionen für drei überkritische Dichten. In den RMC Simulationen konnte eine sehr gute Übereinstimmung mit diesen Funktionen erzielt werden. MC Simulationen mit verschiedenen in der Literatur bekannten Potentialen für CF_4 konnten die Experimente dagegen nicht reproduzieren. Dieses gelang schließlich mit Hilfe eines optimierten einfachen Fünf-Zentren-Lennard-Jones-Potentials. Die Simulationsergebnisse der beiden Methoden stimmen gut überein. Sie zeigen, daß in fluidem CF_4 die Moleküle statistisch verteilt sind und keine bevorzugten Molekülorientierungen existieren. Fluides CF_4 kann daher ähnliche wie Methan als eine nicht-assozierte Flüssigkeit angesehen werden.

Die Simulationen des fluiden deuterierten Ethan gestalteten sich aufwendiger, da die nicht-sphärische Molekülgeometrie die Parameteroptimierung sowohl für RMC als auch für MC erschwerte. Mit RMC konnte für jede der vier untersuchten Dichten eine gute Anpassung an die durch Neutronenbeugung bestimmten Gesamtverteilungsfunktion erreicht werden. In den MC Simulationen gelang eine gute Reproduktion der Gesamtverteilungsfunktionen mit einem empirisch ermittelten Acht-Zentren-Potential, dessen stark asymmetrische Form mit Hilfe unterschiedlicher LJ-Parameter und LJ-Exponenten für den Bereich vor und

nach dem Potentialminimum beschrieben wird. Die Ergebnisse der RMC und MC Simulationen stimmen gut überein und ergeben eine statistische Verteilung der Molekülzentren. Die Berechnung winkelabhängiger Korrelationsfunktion für vier spezielle Orientierungen "gekreuzt", "T-förmig", "parallel nebeneinander" und "parallel hintereinander" ergaben, daß zwei direkt benachbarte Ethan-Moleküle, die einen bestimmten Zentrenabstand zueinander aufweisen, bevorzugt diejenige Orientierung zueinander einnehmen, die auch für ein isoliertes Molekülpaar bei diesen Abstand die energetisch günstigste Orientierung ist. Aus diesem Grunde treten aus der Vielzahl aller theoretisch möglicher Anordnungen zweier Moleküle bei kleinen Zentrenabständen einige Anordnungen bevorzugt auf, wodurch die deutliche Struktur in den Atomparkorrelationsfunktion verursacht wird. Dies widerlegt die in früheren theoretischen Untersuchungen zu flüssigem Ethan geäußerte Annahme, daß die Form der C-C-Korrelationsfunktion in erster Linie auf das bevorzugte Auftreten T-förmiger Orientierungen zurückgeführt werden muß.

Geschmolzenes ZnCl_2 war aufgrund seiner besonderen strukturellen Eigenschaften das am schwierigsten zu modellierende System. Als Referenz für die Simulationen dienten die Ergebnisse von energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimenten bei zwei Temperaturen. Für die MC Simulationen gelang in dieser Arbeit erstmals die Entwicklung eines effektiven Paarpotentials, mit dem sowohl die Gesamtverteilungsfunktionen als auch der Prepeak im Strukturfaktor gut reproduziert werden konnten. Dieses Potential simuliert die durch Polarisierungseffekte verursachte Schwächung in der Zink-Zink-Abstoßung mit Hilfe einer kurzreichweitigen Coulomb-Abschirmung und erzeugt durch eine zusätzliche gedämpfte Oszillation im Zink-Zink-Paarpotential Dichtefluktuationen in der Kationensubstruktur, die für den Prepeak verantwortlich sind. Die auf diese Weise modellierte Struktur bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften ZnCl_x -Polyedern, die überwiegend als Tetraeder ($x = 4$) von hoher Symmetrie vorliegen. Sie entsteht durch die Besetzung der Tetraederlücken in der nahezu dichtest gepackten Chlor-Substruktur durch die Zink-Ionen. Eine weitere Ähnlichkeit zu den Festkörperstrukturen ist nicht erkennbar. Die RMC Methode produziert – trotz einer guten Anpassung – insgesamt verzerrtere und physikalisch unrealistischere Strukturen.

Abschließend kann festgestellt werden, daß der kombinierte Einsatz der RMC und MC Methode eine detaillierte und umfassende Modellierung der Struktur amorpher ungeordneter Systeme ermöglicht. Gleichzeitig können die Grenzen der RMC Methode erkannt werden, die die Struktur von Systemen mit stark gerichteten Wechselwirkungen nicht unbedingt richtig beschreibt. Hier ist die MC Methode prinzipiell besser geeignet. Die Entwicklung einfacher und zuverlässiger Potentiale, mit denen die experimentell bestimmten Struktureigenschaften reproduziert werden können, wird daher auch weiterhin bei der theoretischen Untersuchung von Flüssigkeiten eine zentrale Rolle spielen.

Veröffentlichungen

- G. Strauß, A. Bassen, H. Zweier, H. Bertagnolli, K. Tödheide, A. K. Soper, J. Turner: High-pressure neutron diffraction on fluid methane; *Phys. Rev. E* **53** (1996) 3505-3517
- I. Waldner, A. Bassen, H. Bertagnolli, K. Tödheide, G. Strauß, A. K. Soper: High-pressure neutron diffraction on fluid carbon tetrafluoride and interpretation by Reverse Monte Carlo simulations; *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 10667-10674
- A. Bassen, I. Waldner, H. Bertagnolli: Structural investigations on fluid carbon tetrafluoride by statistical mechanical calculations and Monte Carlo simulation; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998) 616-622
- A. Bassen, I. Waldner, H. Bertagnolli: Structural modelling of fluid ethane with Monte Carlo methods; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), 737-747
- A. Bassen, A. Lemke, H. Bertagnolli: Monte Carlo and Reverse Monte Carlo simulations on molten zinc chloride; in Vorbereitung

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1994 bis Dezember 1998 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart.

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Helmut Bertagnolli, danke ich für die interessante Themenstellung, die guten Arbeitsbedingungen und seine Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit. Insbesondere bin ich dafür dankbar, daß er es mir ermöglichte, auch außerhalb meiner Promotionsarbeit durch die Betreuung des Projektes "Endnutzerförderung Chemiedatenbanken" eine wertvolle Qualifizierung zu erlangen und Erfahrungen in der Projektarbeit zu sammeln.

Bei Herrn Prof. Dr. O. Steinhauser (Universität Wien) möchte ich mich für die intensiven Gespräche und Diskussionen während meines Aufenthaltes in Wien und seines Besuches in Stuttgart bedanken. Seine langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Computersimulationen und seine Ideen und Anregungen waren für mich eine wertvolle Hilfe bei der Lösung diverser wissenschaftlicher Probleme.

Herrn Dr. Dieter Leicht möchte ich herzlich für seine freundschaftliche und stets humorvolle Art danken. Er schaffte es immer, auch an trüben Tagen die Stimmung im Arbeitskreis wieder aufzuhellen. Die kontroversen Diskussionen mit ihm, insbesondere über die Notwendigkeit von Beschaffungen im Bereich der EDV und deren Finanzierung, haben mir ebenso großes Vergnügen bereitet wie der immer etwas satirisch angehauchte politische Meinungsaustausch in der Mensa.

Meinen Zimmergenossen Isabella Waldner und Till Pfeleiderer danke ich ganz besonders für die ausgezeichnete freundschaftliche und lockere Atmosphäre. Beide haben wesentlich dazu beigetragen, daß die Jahre im Institut mir in sehr positiver Erinnerung bleiben werden.

Weiterhin bedanke ich mich bei Björn Schmid für seine stete Hilfsbereitschaft und seine Geduld bei der Lösung von PC-Problemen aller Art, und natürlich auch dafür, daß er es auf sich genommen hat, diese Arbeit in Rekordzeit Korrektur zu lesen.

Bei allen anderen Kollegen und Mitarbeitern möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und das positive Arbeitsklima bedanken.

Und schließlich danke ich meinem Freund Peter Lassahn, der die Fortschritte meiner Arbeit stets mit Interesse verfolgt und mir außerdem die Lösung einiger kniffliger mathematischer Probleme abgenommen hat, wodurch auch er seinen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Grundlagen	14
2.1	Experimentelle Methoden	14
2.2	Die Monte Carlo Methode	16
2.2.1	Statistisch-mechanische Grundlagen	16
2.2.2	Der Monte Carlo Algorithmus	19
2.2.3	Die Berechnung der potentiellen Energie	23
2.3	Die Reverse Monte Carlo Methode	29
2.4	Methoden zur Analyse der ermittelten Strukturmodelle	33
3	Fluides CF₄	35
3.1	Stand der Forschung	35
3.1.1	Experimentelle Untersuchungen	35
3.1.2	Theoretische Untersuchungen und Potentialmodelle	36
3.2	Reverse Monte Carlo Simulationen	38
3.3	Monte Carlo Simulationen	41
3.4	Ergebnisse	43
3.4.1	Atompaarkorrelationsfunktionen	43
3.4.2	Winkelverteilungsfunktionen	45
3.5	Diskussion	47

4 Fluides Ethan	48
4.1 Stand der Forschung	48
4.1.1 Experimentelle Untersuchungen	49
4.1.2 Theoretische Untersuchungen und Potentialmodelle	50
4.2 Reverse Monte Carlo Simulationen	53
4.3 Monte Carlo Simulationen	58
4.4 Ergebnisse	64
4.4.1 Atomparkorrelationsfunktionen	64
4.4.2 Winkelverteilungsfunktionen	65
4.5 Diskussion	71
5 Geschmolzenes Zinkchlorid	73
5.1 Stand der Forschung	73
5.1.1 Experimentelle Untersuchungen	73
5.1.2 Theoretische Untersuchungen und Potentialmodelle	77
5.2 Reverse Monte Carlo Simulationen	85
5.3 Monte Carlo Simulationen	88
5.4 Ergebnisse	95
5.4.1 Atomparkorrelationsfunktionen und partielle Strukturfaktoren . . .	96
5.4.2 Koordinationssphären und Verknüpfung der Polyeder	98
5.4.3 Winkelverteilungsfunktionen	102
5.5 Diskussion	104
Anhang: Programmbeschreibungen	107
Literaturverzeichnis	111

1 Einleitung

In einem kristallinen Festkörper besetzen die Moleküle feste Gitterpositionen und weisen eine starre Molekülgeometrie mit fester Ausrichtung der Molekülachsen auf. Beim Schmelzen geht der Festkörper in die flüssige Phase über, in der die Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade der Moleküle angeregt sind. Die starre Gitterstruktur und somit die *Fernordnung* des Systems geht verloren. Statt dessen sind die Moleküle ständig in Bewegung und ihre Zentren meist statistisch verteilt [1,2]. Die Dichte ist in einer Flüssigkeit jedoch so hoch, daß sich die Moleküle nicht völlig frei bewegen können, wie z.B. in einem Gas. In einigen sehr dichten Flüssigkeiten sind daher die Molekülzentren in einer Weise angeordnet, die einer verzerrten Festkörperstruktur ähnlich ist [3,4]. Außerdem bilden sich oft teilweise geordnete Strukturen bis zu einer Entfernung von einigen Å um ein Molekül aus (*Nahordnung*), die zum Teil auf Packungseffekte und sterische Wechselwirkungen, zum Teil aber auch auf gerichtete intermolekulare Kräfte zurückgeführt werden können.

Fluide Substanzen, d.h. bei überkritischen Temperaturen unter Druck verflüssigte Gase, besitzen einige vorteilhafte Eigenschaften, die sie für eine Reihe von technischen Anwendungen interessant machen [5–7]. Setzt man z.B. ein Fluid als Reaktionsmedium ein, so kann während der Reaktion der Dissoziationsgrad der gelösten Stoffe und somit der Ablauf der Reaktion nicht nur über die Temperatur, sondern auch über den Druck gesteuert werden. Außerdem können fluide Stoffe nach Ende der Reaktion relativ leicht und vollständig durch Temperaturerhöhung oder Druckerniedrigung vom Produkt abgetrennt werden. Auch in Chromatographie- und Extraktionsverfahren werden zunehmend fluide Lösungsmittel eingesetzt. Trotz ihrer großen technischen Bedeutung sind viele fluide Systeme noch kaum experimentell und theoretisch untersucht.

Dagegen sind Struktur und interionische Kräfte in Salzschnmelzen schon seit längerem Gegenstand intensiver Forschung [8]. Sie weisen zum Teil ebenfalls ungewöhnliche Eigenschaften auf, die auch heute noch nicht vollständig verstanden und theoretisch erklärt werden können. So tendieren einige Salze wie z.B. ZnCl_2 in geschmolzenem Zustand zur Ausbildung komplexer interionischer Netzwerke mit schwierig zu beschreibenden Korrelationen im *mittleren Nahordnungsbereich* und neigen dazu, beim Abkühlen glasartig zu erstarren.

Die Strukturaufklärung und theoretische Erfassung solcher ungewöhnlicher Flüssigkeiten wie fluide Systeme und Salzschnmelzen ist ein wichtiges Ziel der physikalisch-chemischen Forschung. Mit experimentellen Methoden wie Röntgenbeugung und Neutronenbeugung

können allerdings nur wenige Strukturinformationen direkt ermittelt werden. So beschreibt die mit diesen Methoden bestimmbare Gesamtverteilungsfunktion zwar die intermolekulare Struktur des untersuchten Systems in charakteristischer Weise, aber sie ermöglicht keine zuverlässigen Rückschlüsse auf die tatsächliche Anordnung der Moleküle.

Daher werden zur Strukturaufklärung amorpher Systeme oft Computersimulationen eingesetzt, d.h. Verfahren zur schrittweisen Generierung eines möglichst realistischen Modells für die Anordnung der Moleküle im untersuchten System. Zu diesem Zweck wird zunächst ein virtuelles Modellsystem aus zufällig verteilten Molekülen in einer kubischen Simulationszelle erstellt (*Startkonfiguration*). Während der Simulation werden die Moleküle so oft gedreht und verschoben, bis – je nach Simulationsmethode – ein Endzustand oder ein Gleichgewichtszustand aus mehreren Endzuständen erreicht wird. Aus den so erhaltenen *Endkonfigurationen* können die Atompaaorkorrelationsfunktionen berechnet werden, die die intermolekulare Struktur präziser beschreiben als ihre gewichtete Summe, die Gesamtverteilungsfunktion. Auch weitere Strukturfunktionen wie z.B. bestimmte Winkelverteilungen zwischen den Molekülen können aus den Endkonfigurationen bestimmt werden. In dieser Arbeit werden zwei sehr unterschiedliche Computersimulationsmethoden eingesetzt: Die *Reverse Monte Carlo* (RMC) Methode und die *Monte Carlo* (MC) Methode.

Während einer RMC Simulation werden die Moleküle in der Simulationszelle nach einem Zufallsalgorithmus bewegt. Das Ziel der Simulation besteht in der Generierung einer *Endkonfiguration*, deren Gesamtverteilungsfunktion mit der experimentell ermittelten Funktion identisch ist. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß ein System auch ohne Kenntnis eines intermolekularen Wechselwirkungspotentials modelliert werden kann, wenn die Ergebnisse von Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten bekannt sind.

Bei einer MC Simulation werden dagegen intermolekulare Potentialfunktionen vorgegeben, auf deren Basis das Modellsystem – ebenfalls durch zufällige Teilchenbewegungen – in einen energetischen Gleichgewichtszustand überführt wird. Der Vergleich mit experimentellen Daten erfolgt hier erst im Anschluß an die Simulation. Oft sind jedoch die benötigten Potentiale nicht genau bekannt, oder die bekannten Potentiale sind auf den untersuchten thermodynamischen Bereich des Systems nicht anwendbar.

Da sich die MC und RMC Methoden trotz ihres sehr unterschiedlichen theoretischen Ansatzes methodisch sehr ähnlich sind, liegt es nahe, sie in geeigneter Weise zu kombinieren. Die gleichzeitige Verwendung beider Methoden in einer Simulation, in der sowohl die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als auch ein energetisches Gleichgewicht angestrebt wird, erwies sich jedoch als schwierig und bringt keine offensichtlichen

Vorteile [4]. Vielversprechend scheinen dagegen zwei neuere Ansätze für kombinierte MC–RMC–Verfahren zur Berechnung empirischer effektiver Paarpotentiale aus Atumpaarkorrelationsfunktionen zu sein [9, 10]. Diese Verfahren lassen sich zur Zeit allerdings nur auf sehr einfache Systeme anwenden und liefern zwar eine numerische, aber keine geschlossene analytische Form für ein Potential.

In der vorliegenden Arbeit sollten die Vorteile beider Methoden daher auf andere Weise genutzt werden: Mit der RMC Methode werden unter Verwendung der experimentellen Daten zunächst die Atumpaarkorrelationsfunktionen bestimmt. In der nachfolgenden MC Simulation wird durch Parametervariation das verwendete Potential so optimiert, daß die experimentell bestimmten Gesamtverteilungsfunktionen über einen großen thermodynamischen Bereich möglichst gut reproduziert werden. Die durch die RMC Simulationen bestimmten Atumpaarkorrelationsfunktionen können hier Hinweise auf die Lage und Form der Minima in den Potentialfunktionen geben und daher die zeitaufwendige Prozedur der Parameteroptimierung vereinfachen.

Zu diesem Zweck sollte das in diesem Arbeitskreis entwickelte RMC Programm so modifiziert und optimiert werden, daß wahlweise RMC oder MC Simulationen an unpolaren, polaren und ionischen Ein– oder Mehr–Komponentensystemen durchgeführt werden können. Auf der Basis neuer experimenteller Ergebnisse sollten mit diesem Programm die Systeme fluides CF_4 , fluides deuteriertes Ethan und geschmolzenes ZnCl_2 untersucht werden. Für jedes System sollten daher RMC und MC Simulationen mit folgenden Zielen durchgeführt werden:

- Entwicklung geeigneter Paarpotentiale,
- Aufstellung von Strukturmodellen und
- Beurteilung der Anwendbarkeit der MC und RMC Methode.

2 Grundlagen

2.1 Experimentelle Methoden

Zur Untersuchung der Nahordnung in ungeordneten Systemen werden experimentelle Streumethoden wie Neutronenbeugung und Röntgenbeugung eingesetzt. Die theoretischen Grundlagen dieser Beugungsexperimente sind in der Literatur [11–20] sowie in früheren Arbeiten [21, 22] ausführlich dargestellt. Während das Ergebnis eines Röntgenbeugungsexperiments auf der Streuung von Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome basiert, erfolgt bei der Neutronenbeugung eine Streuung an den Atomkernen. Aus den Meßdaten dieser Experimente kann direkt der intermolekulare Strukturfaktor $S(\kappa)$ ermittelt werden, der durch Fouriertransformation in die Gesamtverteilungsfunktion des Systems $G(r)$ überführt werden kann:

$$G(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \cdot \int_{\kappa=0}^{\infty} [S(\kappa) - 1] \cdot \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \cdot 4\pi\kappa^2 d\kappa \quad . \quad (2.1)$$

$G(r)$ ist die mit den Normierungsfaktoren f_{kl} gewichtete Summe der Atumpaarkorrelationsfunktionen $g_{kl}(r)$:

$$G(r) = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n f_{kl} \cdot g_{kl}(r) \quad . \quad (2.2)$$

n = Anzahl der verschiedenen Atomsorten in dem System

k bzw. l = Laufvariable über alle Atomsorten

g_{kl} = Atumpaarkorrelationsfunktion für die Atome der Sorten k und l

f_{kl} = Wichtungsfaktor für g_{kl}

Die Atumpaarkorrelationsfunktion $g_{kl}(r)$ ist definiert als das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit, im Abstand r um ein Atom der Sorte k ein Atom der Sorte l zu finden, zu der entsprechenden Wahrscheinlichkeit bei einer zufälligen Verteilung der Teilchen [23–25]:

$$g_{kl}(r) = \frac{1}{N \cdot 4\pi r^2 \rho} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha_i=1}^{m_k} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\beta_j=1}^{m_l} \delta(r - r_{\alpha_i \beta_j}) \quad . \quad (2.3)$$

N = Gesamtzahl der Teilchen (Moleküle) im System

ρ = Teilchendichte

m_k bzw. m_l = Anzahl der Atome der Sorte k bzw. l in einem Molekül

α (bzw. β) = Laufvariable über alle Atome der Sorte k (bzw. l)
in einem Molekül

$r_{\alpha_i \beta_j}$ = Abstand vom Atom α im Molekül i
zum Atom β im Molekül j

In gleicher Weise ist der intermolekulare Strukturfaktor $S(\kappa)$ durch die gewichtete Summe der partiellen Strukturfaktoren $s_{kl}(\kappa)$ darstellbar:

$$S(\kappa) = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n f_{kl} \cdot s_{kl}(\kappa) \quad . \quad (2.4)$$

Die Definition der Normierungsfaktoren f_{kl} hängt von der verwendeten experimentellen Methode ab:

$$\text{Neutronenbeugung: } f_{kl} = \frac{x_k \cdot x_l \cdot b_k \cdot b_l}{\left[\sum_{k=1}^n x_k b_k \right]^2} \quad (2.5)$$

$$\text{Röntgenbeugung: } f_{kl} = \frac{x_k \cdot x_l \cdot z_k \cdot z_l}{\left[\sum_{k=1}^n x_k z_k \right]^2} \quad (2.6)$$

x_k gibt den Bruchteil der Atome der Sorte k an allen Atomen im System an, b_k die Neutronenstreuungslänge und z_k die Elektronenzahl dieses Atoms. Während $G(r)$ und $S(\kappa)$ aufgrund der unterschiedlichen Normierungsfaktoren von der verwendeten experimentellen Beugungsmethode abhängen, sind die partiellen Funktionen $g_{kl}(r)$ und $s_{kl}(\kappa)$ vom Experiment unabhängig.

Die partiellen Strukturfaktoren $s_{kl}(\kappa)$ können ebenfalls durch Fouriertransformation in die entsprechenden Atumpaarkorrelationsfunktionen überführt werden. Allerdings sind

die $s_{kl}(\kappa)$ nur in wenigen Fällen direkt experimentell zugänglich, z.B. durch Neutronenbeugungsmessungen an isotopensubstituierten Systemen, wobei das unterschiedliche Streuvermögen der Isotope ausgenutzt wird. Meist existieren jedoch für zuverlässige Bestimmungen nicht genügend Isotope. Experimentell kann dann nur die Gesamtverteilungsfunktion $G(\mathbf{r})$ ermittelt werden. Zur Ermittlung von g_{kl} und $s_{kl}(\kappa)$ werden Computersimulationsmethoden eingesetzt, in der die experimentell ermittelte $G(\mathbf{r})$ entweder direkt analysiert wird (Reverse Monte Carlo Simulation) oder als Referenzfunktion (Monte Carlo Simulation) dient. Darüber hinaus liefern die Simulationen nähere Informationen über die Anordnung der Moleküle und ermöglichen somit die Aufstellung detaillierter Strukturmodelle.

2.2 Die Monte Carlo Methode

In einem realen flüssigen oder fluiden System aus Atomen oder Molekülen, das sich in einem Gleichgewichtszustand befindet, sind die Teilchen kontinuierlich in Bewegung. Die sehr populäre Molecular Dynamics Methode (MD) simuliert die realen zeitlichen Abläufe der Teilchenbewegungen unter Verwendung der Newtonschen Bewegungsgleichungen und ist daher hervorragend zur Ermittlung dynamischer Eigenschaften geeignet [26]. In der ebenfalls sehr verbreiteten Monte Carlo Methode (MC) wird die zeitliche Mittelwertbildung ersetzt durch eine Ensemble-Mittelwertbildung, weshalb dieser Methode für die Bestimmung von Gleichgewichtseigenschaften der Vorzug zu geben ist. Die MC Methode basiert auf rein statistischen Überlegungen, die in [27, 28] ausführlich dargestellt sind und im folgenden kurz zusammengefaßt werden sollen.

2.2.1 Statistisch-mechanische Grundlagen

Für ein System aus N Teilchen (Molekülen) in dem Volumen V bei der Temperatur T gibt es nahezu beliebig viele theoretische Möglichkeiten der inter- und intramolekularen Anordnung. In der statistischen Mechanik wird jede dieser Anordnungen als ein Punkt in einem multidimensionalen Raum, dem *Phasenraum*, beschrieben. Im kanonischen Ensemble (NVT-Ensemble: Teilchenzahl, Volumen und Temperatur sind konstant) existiert für jeden Zustand i eine der Boltzmann-Verteilung entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte P_i :

$$P_i = \frac{e^{-\frac{U_i}{k_B T}}}{Q} \quad \text{mit} \quad (2.7)$$

$$Q = \sum_{i=1} e^{-\frac{U_i}{k_B T}} \quad . \quad (2.8)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante, U_i die potentielle Energie des Zustandes i und Q die kanonische Zustandssumme des Systems. Gleichgewichtseigenschaften eines Systems im kanonischen Ensemble sind z.B. die Atomparkorrelationsfunktionen und die potentielle Energie des Gesamtsystems. Um diese zu berechnen, ist es grundsätzlich erforderlich, die entsprechende Größe für jeden Zustand des Systems, d.h. für jeden Punkt im Phasenraum zu berechnen und – gewichtet mit der Wahrscheinlichkeitsdichte dieses Zustandes – in die Mittelwertbildung einzubeziehen (*Ensemble-Mittelwert*).

In der Praxis ist es allerdings nicht möglich, *jeden* Zustand eines Systems zu berechnen. Daher ist in erster Näherung eine *Random-Sampling*-Methode denkbar, nach der eine große Zahl beliebiger Punkte im Phasenraum mit gleicher Wahrscheinlichkeit ausgewählt und die interessierenden Eigenschaften mit P_i gewichtet und gemittelt werden. Diese Methode ist allerdings ineffizient, da die meisten Zustände aufgrund unrealistisch kleiner Teilchenabstände eine sehr hohe potentielle Energie und somit eine geringe Wahrscheinlichkeitsdichte haben. Es müßte eine extrem große Anzahl von Zuständen generiert werden, um auch die vergleichsweise wenigen Zustände höherer Wahrscheinlichkeitsdichte (d.h. niedrigerer Energie) angemessen zu berücksichtigen.

Besser geeignet wäre eine *Importance-Sampling*-Methode, bei der ein Punkt i im Phasenraum mit seiner Wahrscheinlichkeitsdichte P_i gewählt und ungewichtet in die Mittelwertbildung einbezogen wird. Auch diese Methode ist aber in der Praxis nicht anwendbar, da zum einen die zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte benötigte System-Zustandssumme Q nicht exakt bekannt ist, und es zum anderen keine Methode zur gezielten Generierung von Zuständen bestimmter Wahrscheinlichkeitsdichten gibt.

Die Monte Carlo Methode basiert auf einem modifizierten Importance-Sampling Algorithmus, auch *Metropolis Algorithmus* [29] genannt. Hier ist für die Einbeziehung eines Zustandes in die Mittelwertbildung nicht seine absolute Wahrscheinlichkeitsdichte maßgebend, sondern die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Zustand von einem anderen (oder demselben) Zustand aus erreicht wird (*Übergangswahrscheinlichkeit*). Zu diesem Zweck wird im Verlauf der Simulation eine *Markov-Kette* genannte Zufalls-Folge von Zuständen generiert, die oft auch als *Trajektorie* im Phasenraum bezeichnet wird. In der einfachsten und meist verwendeten Vorgehensweise entspricht jeder Übergang im NVT-Ensemble der Translation und Rotation eines zufällig gewählten Teilchens. Die Wahrscheinlichkeit $W_{n \rightarrow m}$, daß das System von einem gegebenen Zustand n in einen neuen, zufällig gewählten Zustand m über-

geht (*Übergangswahrscheinlichkeit*), ist gegeben durch

$$W_{n \rightarrow m} = T_{n \rightarrow m} \cdot A_{n \rightarrow m} \quad \text{mit} \quad (2.9)$$

$$A_{n \rightarrow m} = \min \left[1, \frac{T_{m \rightarrow n} \cdot P_m}{T_{n \rightarrow m} \cdot P_n} \right] . \quad (2.10)$$

$T_{n \rightarrow m}$ = Wahrscheinlichkeit dafür, daß ausgehend vom Zustand n ein Übergang zum Zustand m durchgeführt wird.

$A_{n \rightarrow m}$ = Wahrscheinlichkeit dafür, daß der durchgeführte Übergang vom Zustand n zum Zustand m akzeptiert wird.

Der Ausdruck $\min[a, b]$ steht dabei für den kleineren der beiden Werte a oder b . Nach dem Metropolis-Algorithmus muß die Wahrscheinlichkeit T das Prinzip der *Mikroreversibilität* erfüllen:

$$T_{n \rightarrow m} = T_{m \rightarrow n} , \quad (2.11)$$

womit sich für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit A ergibt:

$$A_{n \rightarrow m} = \min \left[1, \frac{P_m}{P_n} \right] \quad \text{mit} \quad (2.12)$$

$$\frac{P_m}{P_n} = e^{-\frac{(U_m - U_n)}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} . \quad (2.13)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist somit als quadratische Übergangsmatrix darstellbar:

$$\begin{aligned} W_{n \rightarrow m} &= T_{n \rightarrow m} && \text{für } \Delta U \leq 0 \\ W_{n \rightarrow m} &= T_{n \rightarrow m} \cdot e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} && \text{für } \Delta U > 0 \\ W_{n \rightarrow n} &= 1 - \sum_{n \neq m} W_{n \rightarrow m} . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Anders formuliert: Nimmt die Energie des Systems ab, wird der Schritt immer akzeptiert, nimmt sie zu, wird er mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}}$ akzeptiert. Wird der neue Zustand

abgelehnt, zählt der alte Zustand als neues Glied in der Markov-Kette. Außerdem muß die Bedingung der *Ergodizität* erfüllt sein, d.h. jeder Punkt im Phasenraum muß von jedem beliebigen anderen Punkt aus mit einer endlichen Anzahl von Schritten erreichbar sein. Dies kann in der Praxis Probleme bereiten, z.B. wenn ein System dazu neigt, geschlossene Trajektorien auszubilden, die nur einen Teil des gesamten Phasenraums erfassen. Die Gesamtheit aller Glieder der Markov-Kette stellt eine repräsentative Auswahl von Zuständen dar, deren gemittelte Eigenschaften als Ensemble-Mittelwerte betrachtet werden können [30].

2.2.2 Der Monte Carlo Algorithmus

Im folgenden wird die in dieser Arbeit angewandte Methode der MC Simulation im NVT-Ensemble vorgestellt. Daneben gibt es eine Reihe von weiteren Varianten und Verfeinerungen, so z.B. die Verwendung anderer Ensembles (μ VT, NPT, NVE, Gibbs-Ensemble) [30], die *force biased* [31], *configurational biased* [32,33] oder *association biased* [34] MC Methode. Auf diese Verfahren soll hier nicht näher eingegangen werden. Ausführliche Darstellungen von theoretischen Grundlagen und Techniken der MC Methode findet man in [27,28,35,36].

Eine MC Simulation im kanonischen Ensemble beginnt mit der Platzierung von N Teilchen in einer kubischen Simulationszelle mit einer Kastenlänge L von meist 20 bis 100 Å. Dabei werden für jedes Atomsortenpaar $\alpha\beta$ bestimmte intermolekulare Mindestabstände $r_{s,\alpha\beta}$ vorgegeben, um physikalisch unrealistische Überlappungen zu vermeiden. Die Anzahl der Teilchen N wird so gewählt, daß die Teilchendichte mit der des Experiments übereinstimmt. In dieser sogenannten *Startkonfiguration* müssen die Teilchen zufällig verteilt sein, um jeden Einfluß einer vorgegebenen geordneten Struktur auf das Ergebnis der Simulation zu verhindern. Werden die Teilchen in der Startkonfiguration auf den Gitterplätzen einer Festkörperstruktur angeordnet, was die Platzierung der Moleküle insbesondere bei hohen Teilchendichten vereinfacht, so müssen sie vor dem Beginn der eigentlichen Simulation solange verschoben und gedreht werden, bis die ursprüngliche Ordnung vollkommen verloren gegangen ist.

Bei der Simulation makroskopischer Systeme wie Flüssigkeiten ist es aufgrund der endlichen Größe des Modellsystems notwendig, eine scheinbar grenzenlose Umgebung um jedes Teilchen zu schaffen. Das übliche Verfahren ist die Einführung periodischer Randbedingungen (s. Abb. 2.1). Hier befindet sich die Originalzelle im Zentrum eines unendlich ausgedehnten kubischen Gitters, das aus identischen Kopien der Originalzelle und der in ihr enthaltenen Teilchen aufgebaut ist. Bewegt sich während der Simulation ein Teilchen aus dem Original-

kasten heraus, so entspricht dies seinem gleichzeitigen Eintritt auf der gegenüberliegenden Seite des Kastens. Zur Berechnung der potentiellen Energie zweier Teilchen wird die *Minimum Image Convention* (auch *Nearest Image Convention* genannt) angewandt. Jedes Teilchen befindet sich danach in der Mitte einer virtuellen kubischen Zelle mit den Dimensionen der Originalzelle. Diese enthält die dem Zentral-Teilchen am nächsten gelegenen Abbilder aller anderen Teilchen. Abbrucheffekte in den Atomparkorrelationsfunktionen und die Ausbildung physikalisch unrealistischer Strukturen (z.B. Ansammlung gleichgeladener Ionen in den Kastenecken, sog. *cube corner effect*) werden vermieden durch einen sphärischen Cutoff, wodurch nur Teilchenpaare mit einem Minimum-Image-Abstand bis maximal $L/2$ in die Berechnung der potentiellen Energie einbezogen werden [37].

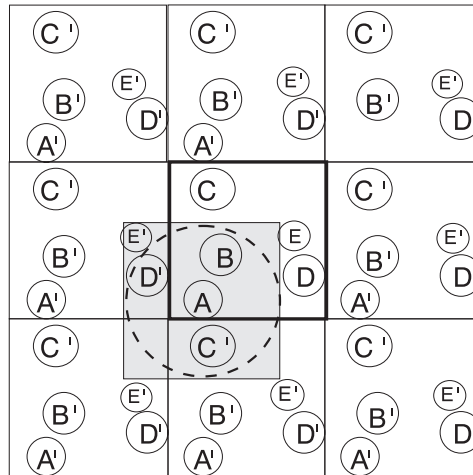


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der periodischen Randbedingungen in einem zwei-dimensionalen System. Der Originalkasten in der Mitte enthält fünf Teilchen und ist periodisch von Kopien seiner selbst umgeben. Der grau unterlegte "virtuelle" Kasten mit dem Teilchen A im Zentrum entspricht der in der Simulation berücksichtigten lokalen Umgebung dieses Teilchens ("Minimum Image Convention"). Der gestrichelte Kreis stellt den "sphärischen Cutoff" dar.

Im Laufe der Simulation werden zufällig ausgewählte Teilchen verschoben. Dabei werden entsprechend der Definition des kanonischen Ensembles die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Temperatur T konstant gehalten. Jeder Verschiebungsschritt setzt sich zusammen aus Translation, Rotation (bei Molekülen) und ggf. intramolekularen Bewegungen (z.B. Schwingung oder Torsionsdrehung). Richtung und Länge des Translationsschrittes sowie die Drehwinkel (Euler-Winkel [27, 28]) werden zufällig gewählt. Vor Beginn der Simulation werden die Parameter dr_{max} [Å] und da_{max} [Grad] festgelegt, die die maximal zulässigen Werte für die Verschiebung und den Drehwinkel pro Verschiebungsschritt bestimmen. Bei

der Auswahl der Bewegungsalgorithmen ist darauf zu achten, daß jeder Verschiebungsschritt reversibel ist, d.h. im nächsten Verschiebungsschritt der Ausgangszustand theoretisch wieder erreicht werden kann. Nach jedem Verschiebungsschritt wird die aktuelle Energie des Systems neu berechnet (s. Kap. 2.2.3) und die neu erzeugte Konfiguration gemäß dem Metropolis-Algorithmus (s. Gln. 2.12 und 2.13) akzeptiert oder verworfen.

Die Akzeptanzrate wird dabei stark beeinflußt von den Werten für dr_{max} und da_{max} . Eine allgemeingültige Regel für eine optimale Akzeptanzrate gibt es nicht. Der meist angestrebte Wert von 50% muß nicht unbedingt der für den Simulationsverlauf effizienteste Wert sein [28]. Grundsätzlich sollte das Simulationsergebnis nicht von diesen Parametern abhängig sein. Allerdings können ungünstig gewählte Parameter zu nicht-ergodischen Simulationsverläufen führen, bei denen sich das System dauerhaft in einem lokalen Energieminimum, nicht aber im echten thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Daher sollten immer Testsimulationen mit verschiedenen Werten für dr_{max} und da_{max} durchgeführt werden.

Bei einem System aus N Teilchen wird die Gesamtheit von N versuchten Verschiebungsschritten als Simulationsschritt bezeichnet. Bei Monte Carlo Simulationen von einfachen, unpolaren Molekülen sind meist einige 100 bis einige 1000 Simulationsschritte bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts ausreichend. Bei ionischen oder polaren Systemen können deutlich längere Simulationsläufe ($10^4 - 10^5$ Simulationsschritte) erforderlich sein. Sobald das Gleichgewicht erreicht ist, beginnen die potentielle Energie und die Akzeptanzrate um einen Mittelwert zu schwanken (s. Abb. 2.2). Der Parameter $rmsd$ (= root mean squared displacement) für die mittlere quadratische Verschiebung der Teilchen

$$rmsd = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i - \vec{r}_i^0|^2 \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \vec{r}_i &= \text{Ortsvektor zur aktuellen Position des Zentrums des Moleküls } i \\ \vec{r}_i^0 &= \text{Ortsvektor zur Startposition des Zentrums des Moleküls } i \end{aligned}$$

steigt oder schwankt um den Wert $L/2$. Der Parameter rp (= rotational order parameter), der sich aus dem Cosinus der mittleren Orientierung der Moleküle bezüglich ihrer Anfangsorientierungen nach

$$rp = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos \gamma_i \quad (2.16)$$

berechnet, sinkt oder schwankt um Null. γ_i ist der Winkel zwischen einer zu definierenden Achse im Molekül i und Ausgangslage dieser Achse zu Beginn der Simulation. Trotz der Zuverlässigkeit dieser Indikatoren muß dennoch darauf geachtet werden, daß das System nicht lediglich einen temporären Gleichgewichtszustand erreicht hat, der u.U. mehrere tausend Simulationsschritte andauern kann. Zur Abschätzung der Anzahl der benötigten Simulationsschritte sollten daher immer erst Testsimulationen mit einer kleinen Teilchenzahl durchgeführt werden.

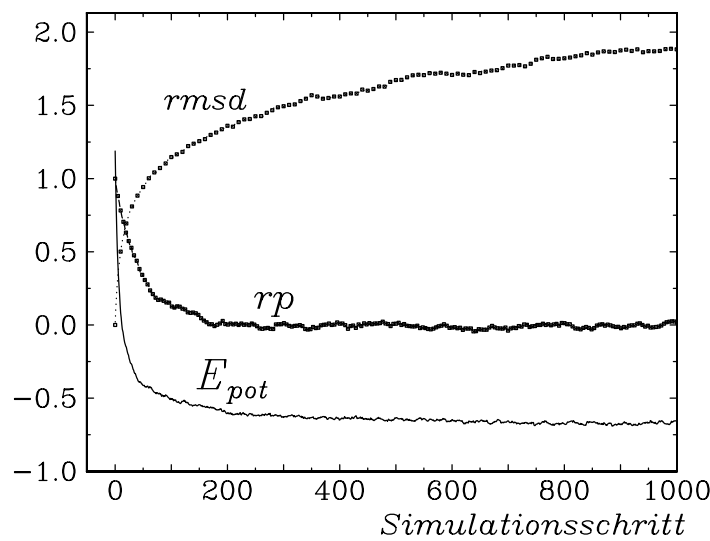


Abbildung 2.2: Typischer Verlauf der mittleren potentiellen Energie E_{pot} und der Parameter $rmsd$ (Gl. 2.15) und rp (Gl. 2.16) während einer Monte Carlo Simulation.

Anschließend beginnt die Mittelungsphase, in deren Verlauf die Mittelwerte für verschiedene Funktionen und System-Eigenschaften (z.B. potentielle Energie und Atomparkorrelationsfunktionen) berechnet werden. Üblicherweise wird dazu jeweils am Ende eines Simulationsschrittes die aktuelle Konfiguration in die Mittelwertbildung einbezogen. Auch die Mittelungs-Phase sollte nicht zu früh beendet werden, um die Ergodizität der Simulation nicht zu gefährden. Aus diesem Grund empfiehlt es sich, neben dem Gesamtmittelwert für die potentielle Energie und die Gesamtverteilungsfunktion des Systems auch abschnittsweise Mittelwerte zu berechnen, wobei ein Abschnitt je nach System einige hundert bis einige tausend Simulationsschritte umfaßt. Die Mittelung kann dann beendet werden, wenn a) die Gesamtmittelwerte konvergiert sind und b) die abschnittswise Mittelwerte um die Gesamtmittelwerte schwanken. Außerdem sollten die Atomparkorrelationsfunktionen auf einer hinreichend großen statistischen Basis beruhen, um die präzise Interpretation von Strukturdetails zu ermöglichen. Je nach Anspruch des Systems, erforderlicher Genauigkeit

der Ergebnisse und Rechenleistung der Workstation kann eine komplette MC Simulation daher wenige Stunden bis einige Wochen dauern.

Neben den direkt im Verlauf der Simulation ermittelbaren Werten und Funktionen können die generierten Konfigurationen mit separaten Analyseprogrammen weiter untersucht werden (s. Kap.2.4). Jede aktuelle Konfiguration am Ende eines Simulationsschrittes zu speichern, würde einen enormen Bedarf an Festplattenplatz erfordern und darüber hinaus die MC Simulation selbst durch die häufigen Schreibprozesse verzögern. In der Praxis wird daher nach jeweils 10 bis 100 Simulationsschritten die aktuelle Konfiguration gespeichert, was für die erforderliche Genauigkeit der gewünschten Strukturinformationen im allgemeinen voll ausreicht.

2.2.3 Die Berechnung der potentiellen Energie

Die potentielle Energie eines Systems aus N Teilchen kann allgemein beschrieben werden durch:

$$U_{ges} = \sum_i^N u_1(\vec{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j}^N u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) \quad \dots \quad (2.17)$$

\vec{r}_i steht für den Ortsvektor des Teilchens i . u_1 bezeichnet die potentielle Energie eines isolierten Teilchens aufgrund eines ggf. vorhandenen äußeren Feldes. u_2 ist das *Paarpotential*, das meist den größten Einfluß auf die potentielle Energie hat. u_3 und die nachfolgenden höheren Terme in Gl. 2.17 beschreiben die Drei- und Mehrkörper-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die komplizierter und aufgrund der Mehrfach-Summen sehr rechenzeitaufwendig sind [38–41], weshalb sie in Computersimulationen meist nicht direkt berücksichtigt werden.

Da diese Terme aber in der Praxis durchaus einen signifikanten Einfluß haben können, verwendet man in Computersimulationen üblicherweise Potentiale, in denen der Einfluß der Mehrkörperwechselwirkungen näherungsweise durch *effektive Paarpotentiale* beschrieben wird. Diese haben allerdings häufig den Nachteil, von Druck und Temperatur des Systems abhängig zu sein [42]. Sie sind jedoch eine einfache und oft die einzige Möglichkeit, die Eigenschaften eines Systems unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen theoretisch zu erfassen.

Unter Verwendung dieser effektiven Paarpotentiale läßt sich die gesamte potentielle Energie

eines Systems in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Teil aufteilen:

$$U_{ges} = U_{short} + U_{long} \quad (2.18)$$

- *Kurzreichweitige (short range) Wechselwirkungen*

entstehen durch Abstoßung der Elektronenhüllen bei sehr kurzen Abständen und die attraktiven Kräfte zwischen den Atomen aufgrund gegenseitig induzierter Multipole (van der Waals–Wechselwirkungen) bei etwas größeren Abständen. Die gesamte durch diese Wechselwirkungen verursachte potentielle Energie eines Systems ergibt sich aus der Summe der Wechselwirkungen aller Teilchenpaare:

$$U_{short} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta>\alpha}^N u_{short}(r_{\alpha\beta}) \quad (2.19)$$

Ein gängiges Paarpotential für unpolare Systeme ist das *Lennard–Jones–Potential* (LJ–Potential). In seiner allgemeinen Form beschreibt es die potentielle Energie zweier Atome α und β in Abhängigkeit von ihrem Abstand $r_{\alpha\beta}$ nach

$$u_{short}(r_{\alpha\beta}) = \frac{\epsilon_{\alpha\beta}}{n_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta}} \cdot \frac{n_{\alpha\beta} \left(\frac{n_{\alpha\beta}}{n_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta}} \right)}{m_{\alpha\beta} \left(\frac{m_{\alpha\beta}}{n_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta}} \right)} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta}} \right)^{n_{\alpha\beta}} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta}} \right)^{m_{\alpha\beta}} \right]. \quad (2.20)$$

Der Nulldurchgang dieser Potentialkurve liegt bei

$$r_{\alpha\beta}^0 = (1 + v_{\alpha\beta}) \cdot \sigma_{\alpha\beta} \quad , \quad (2.21)$$

das Minimum mit der Tiefe $\epsilon_{\alpha\beta}$ bei

$$r_{\alpha\beta,min} = \sigma_{\alpha\beta} \cdot \left[\left(\frac{n_{\alpha\beta}}{m_{\alpha\beta}} \right)^{\frac{1}{n_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta}}} + v_{\alpha\beta} \right] \quad . \quad (2.22)$$

Die Form der Potentialkurve wird also für jedes Atomsortenpaar $\alpha\beta$ durch vier Parameter bestimmt: die LJ–Parameter ϵ und σ und die LJ–Exponenten n und m . Die ϵ und σ –Werte für Atompaare aus unterschiedlichen Atomsorten werden dabei meist mit Hilfe der Lorentz–Berthelot–Mischungs–Regeln berechnet [27]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} [\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}] \quad (2.23)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta}} \quad (2.24)$$

Der Parameter $v_{\alpha\beta}$ verschiebt die Potentialkurve um den Betrag $\sigma_{\alpha\beta} \cdot v_{\alpha\beta}$ auf der x-Achse und wird üblicherweise auf Null gesetzt. Für die Exponenten werden am häufigsten die Parameter $n = 12$ und $m = 6$ verwendet. Damit vereinfacht sich Gl. 2.20 zum bekannten (12-6)-LJ-Potential [43]:

$$u_{short}(r_{\alpha\beta}) = 4 \epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (2.25)$$

Während die Proportionalität des Abstoßungs-Terms zu r^{-12} als Konvention nicht direkt physikalisch begründbar ist, gibt der r^{-6} -Term die Proportionalität der Wechselwirkungen zwischen den wechselseitig in den Elektronenhüllen der Teilchen induzierten Dipole wieder. Seltener findet man auch Erweiterungen des LJ-Potentials um Terme für die Dipol-Quadrupol- und die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen (r^{-8} bzw. r^{-10}). Ein weiteres gängiges Paarpotential ist das (exp-6)-Potential [43]:

$$u_{short}(r_{\alpha\beta}) = \frac{A_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6} + B_{\alpha\beta} \cdot e^{-C_{\alpha\beta} \cdot r_{\alpha\beta}} \quad (2.26)$$

Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer weniger verwendete Potentiale wie das Buckingham-Potential [43] und seine Modifikationen [44] und das Sutherland- [43], das Kihara- [45] und das Stockmeyer-Potential [46]. Zur Beschreibung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen bei ionischen Systemen wird oft das Born-Mayer-Huggins-Potential (BMH-Potential [47]) eingesetzt, das nur die Abstoßung der Elektronenhüllen berücksichtigt und die Van der Waals-Wechselwirkungen vernachlässigt:

$$u_{short}(r_{\alpha\beta}) = b_{\alpha\beta} \cdot e^{\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta} - r_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha\beta}} \right)} \quad (2.27)$$

$\sigma_{\alpha\beta}$ entspricht der Summe der Ionenradien, $\rho_{\alpha\beta}$ beeinflusst die Steilheit (Härte) des Potentialverlaufs und der $b_{\alpha\beta}$ bestimmt die absolute Stärke des Potentials.

- *Langreichweitige (long range) Wechselwirkungen:*

werden verursacht durch die elektrostatischen Kräfte zwischen geladenen Teilchen. Im einfachsten Fall läßt sich der elektrostatische Beitrag zur potentiellen Energie des Gesamtsystems ebenfalls durch die Summe der Paarwechselwirkungen darstellen:

$$U_{long} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta>\alpha}^N u_{long}(r_{\alpha\beta}) \quad (2.28)$$

Als Paarpotential wird hier das Coulomb–Potential eingesetzt:

$$u_{long}(r_{\alpha\beta}) = \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4 \pi \epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} q_{\alpha} &= \text{Ladung des Teilchens } \alpha \\ \epsilon_0 &= \text{Dielektrizitätskonstante des Vakuums.} \end{aligned}$$

Diese Paarpotentiale können zur Beschreibung atomarer ionischer Systeme eingesetzt werden, sind aber auf molekulare Systeme erweiterbar. Dazu werden in jedem Molekül ein oder mehrere Wechselwirkungszentren – oft auf den Positionen der Atomkerne oder im Schwerpunkt des Moleküls – definiert (*site-site-Formalismus*). Intramolekulare Ladungsverteilungen bei polaren Molekülen können dabei entweder durch Multipole oder durch Partiaalladungen beschrieben werden [48], wobei die letzte Möglichkeit den Vorteil der einfacheren Berechnung der intermolekularen potentiellen Energie mittels Gleichung 2.29 hat.

Der kurzreichweitige Anteil der potentiellen Energie U_{short} kann in einer MC Simulation sehr einfach durch Berücksichtigung aller Teilchenpaare mit einem Minimum–Image–Abstand bis zu einem sphärischen Cutoff r_c berechnet werden. Meist wird $r_c = L/2$ verwendet, es kann aber auch ein kleinerer Wert gewählt werden. Wichtig ist, daß bei $r = r_c$ der Wert für U_{short} bereits vernachlässigbar klein ist, da sonst Abbrucheffekte in den Atomparkorrelationsfunktionen aufgrund des Potentialssprungs auftreten können.

Auch bei der Berechnung des Coulomb–Potentials kann ein sphärischer Cutoff verwendet werden, wenn es sich um ein System aus neutralen Molekülen handelt, deren Partiaalladungen keine langreichweitigen Multipol–Wechselwirkungen (z.B. Dipol–Dipol–Wechselwirkungen) erzeugen. Aufwendiger gestaltet sich dagegen die Berechnung des Coulomb–Potentials u_1 in ionischen und polaren Systemen, wo es oft über mehrere hundert oder tausend Å einen signifikanten Einfluß hat. Ein Teilchen wechselwirkt dann in der MC Simulation nicht nur mit dem nächstliegenden Abbild jedes anderen Teilchens, sondern auch mit deren periodischen Kopien im unendlichen Raumgitter:

$$U_{long} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \sum_n^{\infty} \frac{q_{\alpha} \cdot q_{\beta}}{|\vec{r}_{\alpha\beta} + \vec{n} \cdot L|} \quad . \quad (2.30)$$

$\vec{r}_{\alpha\beta}$ beschreibt den Ortsvektor vom Teilchen β zum Teilchen α . Die mit der Kastenlänge L multiplizierten Vektoren \vec{n} zeigen vom Zentrum der Originalzelle auf die Zentren ihrer periodischen Kopien. Die Vektorkomponenten n_x , n_y und n_z sind ganze Zahlen.

Die direkte Berechnung von Gl. 2.30 ist aufgrund der extrem langsamen Konvergenz dieser Summe nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Daher wurden einige Näherungsverfahren zur Berechnung dieser langreichweitigen Wechselwirkungen entwickelt, die sich jedoch als zu ungenau erwiesen haben [49]. Ein aufwendigeres, aber zuverlässiges und vielverwendetes Verfahren zur exakten Berechnung von Gl. 2.30 ist die *Ewald-Summation* [27, 28, 50–54]. Hier wird die langsam konvergierende Summe in Gleichung 2.30 aufgeteilt in zwei schnell konvergierende Summen, den Realteil U_r und den Reziprokteil U_k , sowie den Selbstterm U_s :

$$U_{long} = U_r + U_k + U_s \quad \text{mit} \quad (2.31)$$

$$U_r = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \sum_{n=1}^{\infty} q_{\alpha} \cdot q_{\beta} \cdot \frac{\text{erfc}(\kappa \cdot |\vec{r}_{\alpha\beta} + \vec{n} \cdot L|)}{|\vec{r}_{\alpha\beta} + \vec{n} \cdot L|} \quad , \quad (2.32)$$

$$U_k = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \sum_{n=1}^{\infty} q_{\alpha} \cdot q_{\beta} \cdot \frac{1 - \text{erfc}(\kappa \cdot |\vec{r}_{\alpha\beta} + \vec{n} \cdot L|)}{|\vec{r}_{\alpha\beta} + \vec{n} \cdot L|} \quad \text{und} \quad (2.33)$$

$$U_s = \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \sum_{\alpha}^N q_{\alpha}^2 \quad . \quad (2.34)$$

$\text{erfc}(x)$ ist die komplementäre Fehlerfunktion. Damit stellt U_r ein gedämpftes einfaches Paarpotential dar. Der Dämpfungsparameter κ muß so groß gewählt werden, daß das Potential im Abstand r_c vernachlässigbar klein wird und daher alle Terme für $n > 1$ in Gl. 2.32 entfallen [55]. Dann kann U_r nach

$$U_r = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N q_{\alpha} \cdot q_{\beta} \cdot \frac{\text{erfc}(\kappa \cdot r_{\alpha\beta})}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.35)$$

berechnet werden, wobei $r_{\alpha\beta}$ der Minimum-Image-Abstand der Teilchen α und β ist.

Der Reziprokteil U_k (Gl. 2.33) kann mittels Fouriertransformation in eine Summe über die reziproken Gittervektoren $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \cdot \vec{n}$ überführt werden:

$$U_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{L}{2\pi} \cdot \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \sum_{k=1}^K \frac{q_{\alpha} \cdot q_{\beta}}{|\vec{k}|^2} \cdot e^{-\frac{|\vec{k}|}{4\kappa^2}} \cdot \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha\beta}) \quad . \quad (2.36)$$

Die Berechnung geht hier über alle Teilchenpaare $\alpha\beta$, d.h. es wird *keine* Minimum-Image-Convention und *kein* sphärischer Cutoff angewendet. Die Summe wird beschränkt auf K k -Vektoren, die über ihre Komponenten $k_x, k_y, k_z \leq k_{max}$ definiert und innerhalb eines Radius mit dem Wert k_{max} um den Ursprung des periodischen Systems aufgespannt sind. k_{max} muß so groß gewählt werden, daß Gl. 2.36 konvergiert. Eine deutliche Beschleunigung der Rechenzeit für die Reziprok-Summe wird ermöglicht durch die Überführung der Dreifach-Summe über α, β und k in eine Doppelsumme über α und k [56, 57]. Außerdem kann aufgrund symmetrischer Überlegungen eine Einschränkung der Berechnung auf alle k -Vektoren mit $k_x \geq 0$ vorgenommen werden, wodurch die Gesamtzahl der k -Vektoren von K auf K' nahezu halbiert wird [27]. Die so abgeleitete komplexe Summe

$$U_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot A \cdot \frac{2\pi}{L^3} \cdot \sum_k^{K'} \frac{1}{|\vec{k}|^2} \cdot e^{-\frac{|\vec{k}|}{4\kappa^2}} \cdot \text{sum}(\vec{k}) \cdot \text{sum}(\vec{k})^* \quad \text{mit} \quad (2.37)$$

$$\text{sum}(\vec{k}) = \sum_{\alpha}^N q_{\alpha} \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \quad , \quad (2.38)$$

$$A=1 \quad \text{für} \quad k_x = 0 \quad , \quad A=2 \quad \text{für} \quad k_x > 0$$

wird zu Beginn der Simulation berechnet. Nach jedem Verschiebungsschritt wird die potentielle Energie aktualisiert, indem die Energiedifferenz der aktuellen Konfiguration gegenüber der direkt vorhergehenden Konfiguration berechnet wird. Diese ergibt sich ausschließlich aus den Paar-Wechselwirkungen des verschobenen Teilchens mit dem Ortsvektor \vec{r}_{α} mit allen anderen Teilchen. Dadurch vereinfacht sich im Reziprokteil die Berechnung der aktuellen Werte für jedes $\text{sum}(\vec{k})$ auf

$$\text{sum}^{neu}(\vec{k}) = \text{sum}^{alt}(\vec{k}) - q_{\alpha} \cdot \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha,alt}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\alpha,neu}} \right) \quad , \quad (2.39)$$

was der Überführung der Dreifachsumme über i , β und k in Gleichung 2.36 in eine Einfachsumme über k in jedem Verschiebungsschritt entspricht. Der molekulare Selbstterm U_s (Gl. 2.34) neutralisiert schließlich die in U_k enthaltene Wechselwirkung eines Atoms mit sich selbst und den anderen Atomen desselben Moleküls.

Grundsätzlich muß die potentielle Energie des Systems unabhängig von der Wahl des Wertes κ sein. Dies trifft jedoch nur zu, wenn zum einen der Energiebeitrag des Realteils am Cutoff r_c vernachlässigbar wird, und zum anderen die Anzahl der k -Vektoren groß genug ist, um eine Konvergenz der Reziprok-Summe zu garantieren. In der Praxis wird für κ meist ein Wert um $5/L$ gewählt [27]. Die Anzahl der k -Vektoren sollte nicht kleiner als 100 sein [58]. Jede Erhöhung der Zahl der k -Vektoren führt zu einer deutlich längeren Rechenzeit, so daß bei jedem System individuell abgewogen werden muß, ob sich mit diesem erhöhten numerischen Aufwand tatsächlich eine signifikant bessere Genauigkeit erzielen läßt.

2.3 Die Reverse Monte Carlo Methode

Das Ziel einer Reversen Monte Carlo (RMC) Simulation ist die Generierung einer Molekülanordnung, deren Gesamtverteilungsfunktion $G_{sim}(r)$ mit der experimentell bestimmten Funktion $G_{exp}(r)$ eine möglichst gute Übereinstimmung aufweist. Daher kann mit dieser Methode im Gegensatz zur ursprünglichen MC Methode die Struktur eines Systems ohne Kenntnis eines intermolekularen Potentials allein auf der Basis experimenteller Daten modelliert werden. Die experimentell bestimmte $G(r)$ ist allerdings nicht immer eindeutig einer bestimmten Konfiguration zuzuordnen, da u. U. sehr verschiedene Molekülanordnungen identische Gesamtverteilungsfunktionen aufweisen können. Die RMC Methode basiert auf der Idee, daß von diesen verschiedenen Konfigurationen diejenigen am meisten wahrscheinlich sind, die den höchsten Grad an statistischer Unordnung aufweisen [59].

Die RMC Methode wurde in ihrer ursprünglichen Form als *ab-initio* Monte Carlo Methode 1974 von Rechten et al. [60, 61] entwickelt und zur Strukturaufklärung von Halbleitern und Gläsern eingesetzt. R. L. McGreevy und L. Pusztai beschrieben 1988 mit einem als *Reverse Monte Carlo* bezeichneten leicht modifizierten Verfahren flüssiges Argon [62]. Inzwischen wurde die RMC Methode zur Strukturaufklärung eine Vielzahl weiterer Systeme angewendet, wie elementare [63, 64] und molekulare [65–71] Flüssigkeiten, ionische Lösungen [72], Salzschnmelzen [73–76], Gläser [77–80], Legierungen [81–83], Kristalle [75, 84] und Kolloide [85]. Mit der Modellierung der Struktur von C_6H_6 , C_6F_6 und der äquimolaren Mischung dieser Flüssigkeiten durch M. Ostheimer [86, 87] gelang 1989 erstmals die Anwendung

der RMC Methode auf molekulare Mischungen. Weiterhin konnten in dieser Arbeitsgruppe die Ergebnisse der experimentellen Messungen an wässriger CsOH-Lösung [88], fluidem CO₂ [89], fluidem NH₃ [90], fluidem SF₆ [3, 4], flüssigem Chloroform [4, 91], der Mischung Chloroform/Benzol [4], fluidem CD₄ [1, 2] und wässriger ZnBr₂-Lösung [4, 92] mit RMC Simulationen erfolgreich interpretiert werden. Ausführliche Beschreibungen der RMC Methode sind von McGreevy und Howe [59, 93, 94] veröffentlicht worden.

Der Ablauf einer RMC Simulation ist der einer MC Simulation in vieler Hinsicht sehr ähnlich. Auch hier werden, ausgehend von einer statistischen Startkonfiguration, zufällig gewählte Teilchen nach einem Zufallsalgorithmus verschoben und gedreht. In früheren RMC Simulationen dieses Arbeitskreises wurde als Simulationszelle eine von einer Schale umgebene Kugel (“sphärische Randbedingungen“) gewählt [2, 4, 87]. In dieser Arbeit wird dagegen die allgemein übliche Methode der “periodischen Randbedingungen“ mit einer kubischen Simulationszelle angewendet. Im wesentlichen bestehen in der Durchführung von MC und RMC Simulationen vier Hauptunterschiede:

- **Die Berechnung des Akzeptanz-Kriteriums**

In einer RMC Simulation wird keine Energieberechnung vorgenommen. Statt dessen wird nach jeder Teilchenverschiebung die Abweichung der Gesamtverteilungsfunktion $G_{sim}(r)$, die sich aus der aktuellen Konfiguration ergibt, von der experimentellen Gesamtverteilungsfunktion $G_{exp}(r)$ in Form des χ^2 -Wertes berechnet:

$$\chi^2 = \sum_{r=0}^{r_{max}} \frac{[G_{exp}(r) - G_{sim}(r)]^2}{\sigma_{exp}^2} \quad (2.40)$$

σ_{exp} gibt den experimentellen Fehler an. Das Akzeptanz-Kriterium ist also nicht wie in einer MC Simulation die Änderung der potentiellen Energie U_{pot} , sondern die Änderung des χ^2 -Wertes. Der maximale Abstand für die Berechnung des χ^2 -Wertes r_{max} darf nicht zu klein gewählt werden, damit alle in der Gesamtverteilungsfunktion enthaltenen Strukturmerkmale erfaßt werden. Andererseits wird ein zu groß gewählter Wert keine höhere Genauigkeit, sondern lediglich eine deutlich verlängerte Rechenzeit zur Folge haben. In der Praxis haben sich, je nach untersuchtem System, Werte von 10 Å bis 16 Å als sinnvoll erwiesen.

- **Der Akzeptanz-Algorithmus**

Eine MC Simulation hat zum Ziel, das System in ein thermodynamisches Gleichgewicht zu überführen, in dem die Energie um einen Mittelwert fluktuiert. Dagegen

wird mit einer RMC Simulation eine möglichst vollständige Übereinstimmung zwischen $G_{sim}(r)$ und $G_{exp}(r)$ angestrebt, also das Erreichen des Grenzwertes $\chi^2 = 0$. Daher wird im Verlauf der Simulation jede neue Konfiguration akzeptiert, deren χ^2 -Wert kleiner ist als der der vorhergehenden Konfiguration (*Verbesserung*). Bei einer *Verschlechterung* wird zur Berechnung der Akzeptanzwahrscheinlichkeit $A_{n \rightarrow m}$ oft der in der MC Methode verwendete Algorithmus (2.12 bis 2.13) in modifizierter Form mit einem zu optimierenden Parameter σ (Halbwertsbreite der Gaußverteilung) verwendet:

$$A_{n \rightarrow m} = \min \left[1, e^{-\frac{(\chi_{neu}^2 - \chi_{alt}^2)^2}{\sigma^2}} \right] . \quad (2.41)$$

In dieser Arbeit wurde ein alternatives Verfahren, der sog. ‘‘Great Deluge’’-Algorithmus (*Sintflut-Algorithmus*) verwendet, der 1993 von Dueck et al. [95, 96] entwickelt und 1994 erstmals auf die RMC-Methode angewendet wurde [2]. Dieses Verfahren führt zu einer deutlich verbesserten Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Nach dem *Sintflut-Algorithmus* wird eine Teilchenverschiebung nur dann akzeptiert, wenn der neue χ^2 -Wert unterhalb eines Grenzwertes χ_{max}^2 liegt:

$$A_{n \rightarrow m} = 0 \quad \text{für} \quad \chi_{neu}^2 > \chi_{max}^2 , \quad (2.42)$$

$$A_{n \rightarrow m} = 1 \quad \text{für} \quad \chi_{neu}^2 \leq \chi_{max}^2 . \quad (2.43)$$

χ_{max}^2 wird zu Beginn der Simulation festgesetzt und ist grundsätzlich frei wählbar, muß aber in jedem Fall größer sein als der χ^2 -Wert der Startkonfiguration. Nach jeder akzeptierten Teilchenverschiebung wird χ_{max}^2 nach der Vorschrift

$$\chi_{max,neu}^2 = \chi_{max,alt}^2 - \frac{(\chi_{max,alt}^2 - \chi_{neu}^2) * gp}{100} \quad (2.44)$$

reduziert, wobei gp (= Great-Deluge-Parameter) ein frei wählbarer Parameter zwischen 0 und 100 ist. Auf diese Weise verbessert sich im Laufe der Simulation die Übereinstimmung zwischen $G_{sim}(r)$ und $G_{exp}(r)$, bis in der Schlußphase die Akzeptanzrate so klein wird, daß der χ^2 -Wert nahezu stagniert und die Simulation beendet werden kann. Auf welchem Niveau der χ^2 -Wert stagniert, hängt von der Wahl des Parameter-Wertes für gp ab. Mit kleinen Werten für gp läßt sich eine bessere Anpassung erreichen, allerdings auf Kosten längerer Simulations-Zeiten. Der optimale Wert für gp ist daher immer ein Kompromiß zwischen der geforderten Qualität der Ergebnisse und einem angemessenen Rechenaufwand.

- **Mindestabstände bei Teilchenverschiebungen**

Während in MC Simulationen die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen zwei Atomen durch den repulsiven Teil des Wechselwirkungspotentials bestimmt werden, ist bei RMC Simulationen die Vorgabe von Mindestabständen notwendig, um physikalisch unrealistische Molekülanordnungen zu vermeiden und die Geschwindigkeit und Qualität der Anpassung zu verbessern. Kommen sich durch einen Verschiebungsschritt zwei Teilchen näher, als es der Mindestabstand zuläßt, wird dieser Schritt nicht mehr der Akzeptanz-Prozedur unterzogen, sondern sofort verworfen. Dieses Verfahren wurde in [97] weiterentwickelt, indem die Mindestabstände durch Gauß-Verteilungen ersetzt wurden, die für jedes Atomsortenpaar $\alpha\beta$ individuell definiert werden. Danach wird ein Schritt, der zwischen einem Atom der Sorte α und einem Atom der Sorte β einen Abstand $r_{\alpha\beta} < r_{g,\alpha\beta}$ erzeugt, mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W = e^{-\frac{(r_{\alpha\beta} - r_{g,\alpha\beta})^2}{\sigma_{g,\alpha\beta}^2}} \quad (2.45)$$

vorläufig akzeptiert, wobei $\sigma_{g,\alpha\beta}$ die Halbwertsbreite und $r_{g,\alpha\beta}$ das Maximum der Gauß-Funktion ist. Anschließend erfolgt die endgültige Akzeptanzprüfung nach Gln. 2.42-2.43.

- **Mittelungs-Verfahren**

Grundsätzlich kann die Ensemble-Mittelwertbildung der Korrelationsfunktionen bei RMC Simulationen genauso erfolgen wie bei MC Simulationen. In der Mittelungs-Phase der Simulation wird dann der χ_{max}^2 -Wert konstant gehalten und nach jedem Simulationsschritt die aktuelle Konfiguration in die Mittelwertbildung einbezogen. Oft ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da sehr niedrige Akzeptanzraten ($< 1\%$) extrem lange Mittelungsläufe erforderlich machen würden. Ein Alternativverfahren ist die Durchführung mehrerer unabhängiger RMC Simulationen, die jeweils von unterschiedlichen Startkonfigurationen ausgehen, und die Mittelung der einzelnen Endergebnisse [2].

Eine RMC Simulation liefert ebenso wie die MC Simulation die Atomparkorrelationsfunktionen und partiellen Strukturfaktoren sowie repräsentative Molekülanordnungen (Endkonfigurationen). Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Analyse dieser Konfigurationen werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

2.4 Methoden zur Analyse der ermittelten Strukturmodelle

Aus den mit MC und RMC erhaltenen Endkonfigurationen können Winkelverteilungsfunktionen berechnet werden, die Informationen über die Lage und Orientierung der Teilchen liefern.

Hinweise auf eine mögliche Gitterstruktur in der Anordnung der Molekülzentren liefert die Verteilungsfunktion des Winkels zwischen jeweils drei Molekülzentren

$$g_{ijk}(\vartheta) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\substack{k=j+1 \\ k \neq i,j}}^N \delta(\vartheta - \vartheta_{ijk}) \quad . \quad (2.46)$$

ϑ gibt den Winkel zwischen den Zentren der Moleküle i , j und k mit dem Zentrum von i im Scheitelpunkt an. Durch Vorgabe einer minimalen und maximalen Schenkellänge können gezielt bestimmte Abstandsbereiche untersucht werden.

In einem theoretischen Modellsystem, in dem die Zentren der Moleküle statistisch verteilt sind und beliebige Überlappungen der Moleküle zugelassen werden, erhält man für die Winkelverteilungsfunktion $g_{ijk}(\vartheta)$ eine Sinusfunktion zwischen 0° und 180° mit dem Maximum bei 90° . Die Winkelverteilungsfunktion $g_{ijk}(\vartheta)$ eines *realen* Systems wird daher normiert, indem sie durch einen Sinus mit dem gleichen Flächeninhalt dividiert wird. Sind die Moleküle in diesem System statistisch verteilt, erhält man durch die Normierung eine Funktion, die fast keine kleinen Winkel, ein Maximum bei etwas größeren Winkeln und den Funktionswert 1 bei mittleren und großen Winkeln aufweist. Diese Funktionsform ist auf das Ausschlußvolumen der Moleküle zurückzuführen und ist umso deutlicher ausgeprägt, je weniger sich die Werte für die minimale und maximale Schenkellänge unterscheiden, je schmaler also der erfaßte Abstandsbereich ist.

Die relative Orientierung zweier Moleküle kann mit Hilfe einer winkelabhängigen Zentren–Zentren–Korrelationsfunktion

$$g_{ij}^0(R, \Theta) = \frac{1}{4\pi N R^2 \rho} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(R - R_{ij}) \cdot \delta(\Theta - \Theta_{ij}) \quad (2.47)$$

ermittelt werden. N ist die Gesamtzahl der Teilchen, ρ die Teilchendichte. R_{ij} ist der Zentrenabstand von Molekül i zu Molekül j , Θ_{ij} gibt den Winkel zwischen einer ausgewählten

Achse im Molekül i und der entsprechenden Achse im Molekül j an. Um den gesamten Winkelbereich von 180° zu erfassen, werden insgesamt 18 Funktionen berechnet, die jeweils einen Winkelbereich von 10° umfassen.

Die Normierung erfolgt in ähnlicher Weise wie bei $g_{ijk}(\vartheta)$: Für jeden Zentrenabstand wird die für einen bestimmten Θ -Bereich ($= \Theta \pm 5^\circ$) zu berechnende Funktion $g_{ij}^0(R, \Theta)$ durch das Integral der Sinusfunktion in diesen Θ -Bereich dividiert. Die Sinusfunktion muß dabei so normiert sein, daß ihre Gesamtfläche zwischen 0° und 180° der Gesamtzahl aller Teilchenabstände bei dem Abstand R entspricht.

Darüber hinaus können anhand der Endkonfigurationen weitere Strukturanalysen durchgeführt werden, wie z.B. die Berechnung von Zentren-Zentren-Korrelationsfunktionen oder Atomparkorrelationsfunktionen solcher Molekülpaare, die eine spezielle Orientierung zueinander aufweisen oder die Bestimmung von möglichen Polyeder-Strukturen sowie deren Verknüpfung. Art und Umfang der Untersuchungen sind von der inter- und intramolekularen Struktur der betrachteten Teilchen abhängig. Daher wird auf diese weiterführenden Analysen jeweils im Rahmen der Auswertung der Simulationsergebnisse jedes Systems eingegangen.

3 Fluides CF₄

3.1 Stand der Forschung

CF₄ ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas. Es ist der einfachste und stabilste Vertreter der Fluor-Kohlenwasserstoffe, die als Feuerlöschmittel und Kältemittel Verwendung finden. Die Darstellung erfolgt durch Fluorierung von Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Verbindungen [98]. Das CF₄-Molekül bildet einen regelmäßigen Tetraeder mit einer C-F-Bindungslänge von 1.324 Å. Einen Überblick über die wichtigsten physikalisch-chemischen Daten liefert Tabelle 3.1.

Molmasse [g/mol]	88.01	[99]
Schmelzpunkt [K]	89.5	[100]
Siedepunkt [K]	145.120	[101]
Temperatur am Tripelpunkt [K]	89.55	[101]
Dichte bei 75 K (fest) [g/cm ³]	2.086	[99]
Dichte bei 122 K (flüssig) [g/cm ³]	1.731	[99]
Kritischer Druck [bar]	37.727	[102]
Kritische Temperatur [K]	227.49	[102]
Kritische Dichte [g/cm ³]	0.625	[102]
Oktopolmoment [DÅ ²]	3.6	[103]

Tabelle 3.1: *Physikalisch-chemische Daten von CF₄*

3.1.1 Experimentelle Untersuchungen

Über die Struktur der Festkörper-Phasen des CF₄ wurden widersprüchliche Untersuchungsergebnisse publiziert [100, 104–106]. Neuere Untersuchungen von Fitch et al. [107] ergaben, daß CF₄ in einer monoklinen α -Phase (Tiefemperaturmodifikation) vorliegt (s. Abb. 3.1), die bei 76.2 K in die rhomboedrische β -Phase (Hochtemperaturmodifikation) übergeht, wobei die geordnete Ausrichtung der Molekülachsen verlorengeht.

Auch die gasförmige und flüssige Phase von CF₄ sind bereits mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht worden. Anfangs stand dabei die intramolekulare Struk-

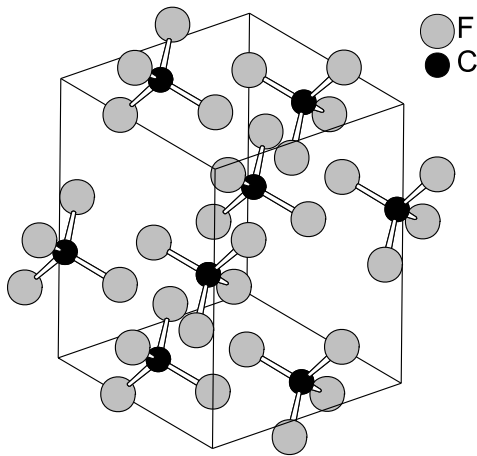


Abbildung 3.1: Einheitszelle des kristallinen monoklinen α - CF_4 [107].

tur des CF_4 im Vordergrund, insbesondere die C–F–Bindungslänge. So bestimmten Alock und Hurst [108] 1951 mit Neutronenbeugungsexperimenten an gasförmigem CF_4 den C–F–Abstand zu 1.33 Å. Dieser Wert wurde durch die Ergebnisse von Elektronenbeugungsmessungen an CF_4 in der Gasphase bei 90 K bestätigt [109].

Die intermolekulare Struktur von flüssigem CF_4 wurde 1966 von Harris et al. [110] untersucht. Aus den Ergebnissen ihrer Röntgenbeugungsmessungen bestimmten sie die Gesamtverteilungsfunktion bei drei verschiedenen Temperaturen.

Die fluide Phase des CF_4 wurde schließlich in diesem Arbeitskreis [111,112] mit Hochdruck–Neutronenbeugungsmessungen bei der überkritischen Temperatur von 370 K und drei verschiedenen Dichten untersucht. Der C–F–Abstand wurde hier zu 1.315 Å bestimmt.

3.1.2 Theoretische Untersuchungen und Potentialmodelle

In der Literatur sind eine Reihe von theoretischen Untersuchungen zu finden, die sich mit der Entwicklung und Überprüfung von Potentialmodellen für CF_4 beschäftigen. Das erste publizierte CF_4 –Potential [113,114], ein Ein–Zentren–Potential mit dem C–Atom als Wechselwirkungs–Zentrum, wurde auf der Basis der experimentellen Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten entwickelt.

Mourits und Rummens [46] schlugen 1977 ein Ein–Zentren–Potential vor, das aus Viskositätsmessungen abgeleitet wurde. 1985 wurden von Rubio et al. [115] Ergebnisse von pVT–Messungen von CF_4 über einen großen Dichte– und Temperaturbereich und ein entsprechend angepaßtes Ein–Zentren–Potential publiziert.

Das erste Mehr-Zentren-Potential von CF_4 wurde 1979 von Shinoda et al. [116] angegeben. Die Parameter dieses Fünf-Zentren-Lennard-Jones-Potentials wurden so gewählt, daß sich die mittels Röntgenbeugung experimentell bestimmte Struktur des festen $\alpha\text{-CF}_4$ bei 10 K [104] in einem Energie-Minimum-Zustand befindet.

1983 stellten Nosé et al. [117] ein Fünf-Zentren-Potential vor, das sowohl für das Molvolumen des flüssigen CF_4 als auch für die Gitterenergie des festen CF_4 befriedigende Werte ergibt. Mit diesem Potential führten sie NPT-MD Simulationen von festem und flüssigem CF_4 durch und verglichen die Atompaaarkorrelationsfunktionen mit den Ergebnissen von Röntgenbeugungsexperimenten [104,110]. Für die flüssige Phase ergaben sich dabei deutliche Abweichungen zwischen den simulierten und experimentellen Peak-Positionen.

Schoen et al. [118] führten 1986 MD Simulationen mit einem Vier-Zentren-Potential durch, in dem die Wechselwirkungszentren etwas außerhalb der F-Kern-Positionen liegen. Der so ermittelte Selbstdiffusionskoeffizient des flüssigen CF_4 steht in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert. Später wurde dieses Potential in weiteren MD Simulationen zur Bestimmung von Transportkoeffizienten des CF_4 in Mischungen verwendet [119].

Das Flüssigkeit-Gas-Gleichgewicht von CF_4 wurde 1987 von Lustig [120] theoretisch untersucht. Mit einem Vier-Zentren-Potential, in dem die Zentren-Positionen etwas von den F-Kern-Positionen in Richtung des C-Atoms verschoben liegen, konnten experimentell bestimmte thermodynamische Daten erfolgreich reproduziert werden.

Brode et al. [121] führten 1988 NPT-MD Simulationen für eine Mischung von CH_4 und CF_4 bei 107 K durch und erzielten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten für das Überschuß-Volumen und die Überschuß-Energie dieser Mischung. Dabei verwendeten sie für jede Komponente ein Fünf-Zentren-Potential, das mit der "test-particle"-Methode von Böhm et al. [122] bestimmt worden war.

Die Parameter der hier erwähnten Mehr-Zentren-Potentiale für CF_4 sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die experimentellen Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsmessungen [111,112] an fluidem CF_4 bei drei verschiedenen Teilchendichten ($\rho = 0.00735 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho = 0.00801 \text{ \AA}^{-3}$ und $\rho = 0.00861 \text{ \AA}^{-3}$, s. Abbildung 3.2) dazu verwendet, die intermolekulare Struktur von fluidem CF_4 zu modellieren und ein Potentialmodell mit Gültigkeit für den fluiden Zustand des CF_4 zu entwickeln.

	Art des Potentials	z	ϵ_{CC} [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	σ_{CC} [\AA]	ϵ_{FF} [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	σ_{FF} [\AA]	d_F [\AA]	q_F [e]	Lit.
a	LJ 12-6	5	1.24	3.479	0.25	3.235	?	-	[116]
b	LJ 12-6	5	0.32	3.35	0.31	2.95	1.323	-	[117]
c	LJ 12-6	4	-	-	0.73	2.74	1.540	-	[118]
d	LJ 12-6	4	-	-	0.25	3.11	1.144	-	[120]
e	ab initio	5	-	-	-	-	1.264	-0.187	[121]
f	LJ 12-6	5	0.10	3.45	0.10	3.10	1.324	-0.17	XRISM
g	LJ 12-6	5	0.10	2.80	0.20	2.80	1.324	-0.17	MC

Tabelle 3.2: Parametersätze für verschiedene Mehr-Zentren-Potentiale für CF_4 , aus der Literatur entnommen (a-e) und in dieser Arbeitsgruppe entwickelt (f und g). LJ-Potential s. Gl. 2.25. z ist die Anzahl der Wechselwirkungs-Zentren im CF_4 -Molekül. ϵ und σ sind die Lennard-Jones-Parameter, ϵ_{CF} und σ_{CF} ergeben sich aus der Anwendung der Lorentz-Berthelot-Regeln (Gl. 2.23). d_F ist der Abstand vom Molekül-Zentrum zum Wechselwirkungs-Zentrum des F-Atoms. Die Einheit für die Ladung q_F ist $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

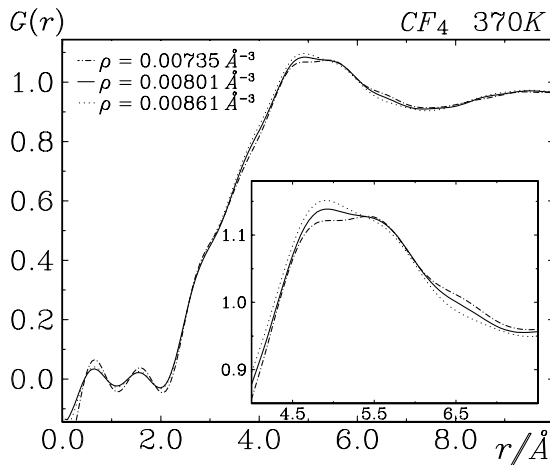


Abbildung 3.2: Durch Neutronenbeugungsmessungen [111, 112] bestimmte Gesamtverteilungsfunktionen von CF_4 für drei Dichten bei $T = 370 \text{ K}$.

3.2 Reverse Monte Carlo Simulationen

Für jede der drei Dichten wurden 20 Simulationen durchgeführt, bei denen jeweils von unterschiedlichen Startkonfigurationen mit zufälligen Molekülanordnungen ausgegangen wurde. Für die Molekülgeometrie des CF_4 wurde ein idealer Tetraeder mit einer C-F-Bindungslänge von 1.324 \AA [111,112] angenommen. Die Parameter für die intermolekularen

Mindestabstände und die aus den Neutronenstreu­längen der Atome (6.6460 fm für C und 5.6540 fm für F [123]) bestimmten Wichtungsfaktoren für die Berechnung der Gesamtverteilungsfunktion können Tab. 3.3 entnommen werden. Weitere Simulations­Parameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

Atomsorten	f	r_s [Å]	r_g [Å]	σ_g [Å]
C–C	0.0516	2.5	3.4	0.20
C–F	0.3511	2.5	2.6	0.20
F–F	0.5973	2.5	2.4	0.05

Tabelle 3.3: Simulationsparameter für die Atompaare des CF_4 : Wichtungsfaktoren f (für RMC und MC), Mindestabstände r_s für die Startkonfiguration (für RMC und MC) sowie Gaußmaxima r_g und Halbwertsbreiten σ_g für die Mindestabstände des CF_4 während der RMC Simulationen.

Teilchendichte [Å ⁻³]	0.00735	0.00801	0.00861
Dichte [g · cm ⁻³]	1.07	1.17	1.26
Kastenlänge [Å]	50	50	50
Anzahl der Moleküle im Kasten	919	1001	1076
maximale Verschiebung [Å]	0.5	0.5	0.5
maximale Drehung [Grad]	15°	15°	15°
Gesamtzahl der gemittelten Konfigurationen	20	20	20
mittlere Akzeptanzrate der letzten 50 Simulationsschritte [%]	0.84	0.60	0.45
gemittelter χ^2 -Wert	3.04	2.75	2.07

Tabelle 3.4: Parameter und Ergebnisse der RMC Simulationen von fluidem CF_4 .

Die Berechnung des χ^2 -Wertes erfolgte bis 16 Å. Der Anfangswert für den Parameter χ_{max}^2 wurde auf 1000 gesetzt, und für den Absenkungs­Parameter gp wurde 1% angesetzt. Bereits nach 200 Simulationsschritten konnte eine gute Anpassung erzielt werden, wie aus den gemittelten χ^2 -Werten in Tab. 3.4 hervorgeht.

Für jede Dichte wurden die resultierenden Atomparkorrelationsfunktionen und die Gesamtverteilungsfunktion gemittelt. In Abb. 3.3a sind die simulierte und die experimentelle Gesamtverteilungsfunktion für die kleinste Dichte ($\rho = 0.00735 \text{ Å}^{-3}$) als ein repräsentatives Ergebnis dargestellt. Obwohl der bei dieser Dichte erzielte χ^2 -Wert höher liegt als bei den beiden anderen Dichten, ist auch hier eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Ex-

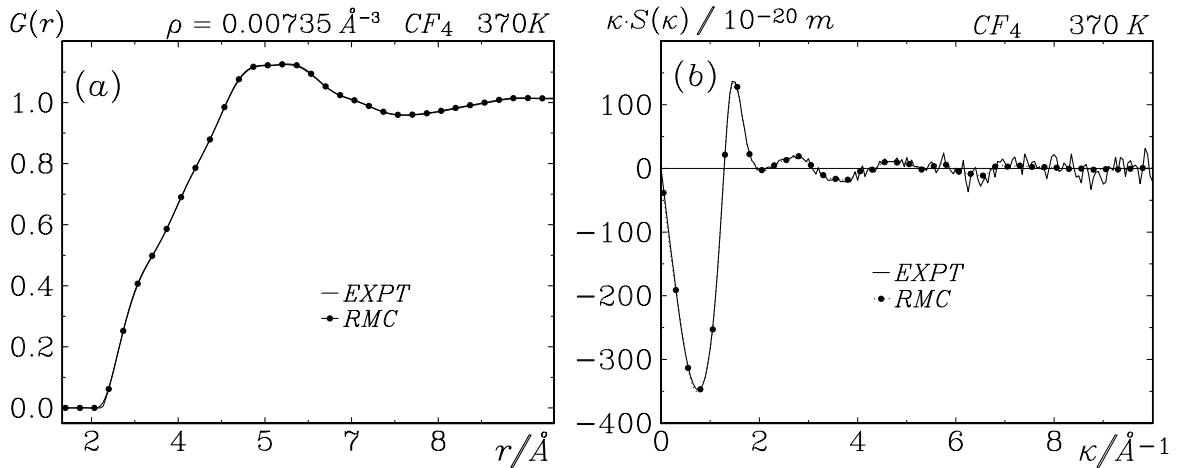


Abbildung 3.3: a) Gesamtverteilungsfunktion und b) Strukturfaktor von CF_4 für $\rho = 0.00735 \text{ \AA}^{-3}$ bei $T = 370$ K, bestimmt durch Experiment [111, 112] und RMC Simulationen.

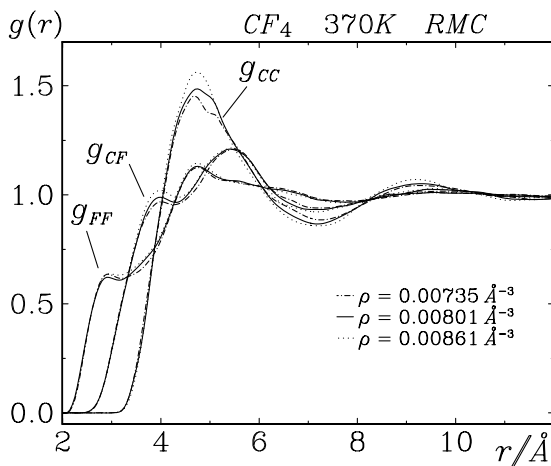


Abbildung 3.4: Durch RMC Simulationen bestimmte Atmpaarkorrelationsfunktionen für CF_4 bei drei Dichten und $T = 370$ K.

periment und Simulation zu erkennen. Auch die aus den Endkonfigurationen berechneten Strukturfaktoren stimmen ausgezeichnet mit dem experimentell bestimmten Strukturfaktor überein (s. Abb. 3.3b). Dieses zeigt, daß bei der Fouriertransformation des experimentellen Strukturfaktors in die Gesamtverteilungsfunktion keine Abbrucheffekte auftraten und die RMC Ergebnisse somit auf zuverlässigen experimentellen Daten beruhen.

Die Atmpaarkorrelationsfunktionen für alle untersuchten Dichten sind in Abb. 3.4 dargestellt. Sie werden in Kapitel 3.4 mit den Ergebnissen der MC Simulationen verglichen und näher untersucht.

3.3 Monte Carlo Simulationen

Für alle drei experimentell untersuchten Dichten wurden NVT–MC Simulationen durchgeführt. Für das CF_4 –Molekül wurde dieselbe Geometrie angenommen wie in den RMC Simulationen. Die statistischen Startkonfigurationen wurden unter Einhaltung der in Tab. 3.3 aufgeführten Mindestabstände erstellt. Die zur Berechnung der Gesamtverteilungsfunktion benötigten Wichtungsfaktoren sind ebenfalls in Tab. 3.3 aufgeführt. Weitere Simulationsparameter sind in Tab. 3.5 zusammengefaßt.

Teilchendichte [\AA^{-3}]	0.00735	0.00801	0.00861
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1.07	1.17	1.26
Kastenlänge [\AA]	50	50	50
Anzahl der Moleküle im Kasten	919	1001	1076
maximale Verschiebung [\AA]	0.5	0.5	0.5
maximale Drehung [Grad]	15°	15°	15°
Akzeptanzrate während der Mittelung [%]	46.98	43.45	40.24
gemittelte potentielle Energie [kJ/mol]	-2.85	-3.07	-3.36

Tabelle 3.5: Parameter und Ergebnisse der MC Simulationen von fluidem CF_4 .

In die Berechnung des Potentials wurden alle Atompaare mit einem maximalen Zentrenabstand von 16\AA einbezogen. Ausgehend von einer statistischen Startkonfiguration wurden jeweils 200 Schritte bis zum Erreichen des energetischen Gleichgewichtszustandes durchgeführt, gefolgt von 1000 Mittelungsschritten.

Zunächst wurden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Mehr–Zentren–Potentiale getestet. Die Übereinstimmung zwischen den simulierten und den experimentell ermittelten Gesamtverteilungsfunktionen [111] war allerdings unbefriedigend, wie aus den in Abbildung 3.5 dargestellten Ergebnissen für die höchste Dichte deutlich wird. Auch mit einem in dieser Arbeitsgruppe entwickelten Parameter–Satz (Tabelle 3.2 Zeile *f*), mit dem in XRISM–Rechnungen¹ die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente erfolgreich reproduziert wurden [112, 124], konnte in MC Simulationen kein gutes Ergebnis erzielt werden.

Daher wurden eine Reihe von Testsimulationen mit LJ–Potentialen mit verschiedenen ϵ –,

¹**XRISM** = *Extended Reference Interaction Site Model*, ein aus der statistischen Thermodynamik entwickeltes iteratives Verfahren zur Berechnung von Atompaarkorrelationsfunktionen auf der Basis eines intermolekularen Potentials.

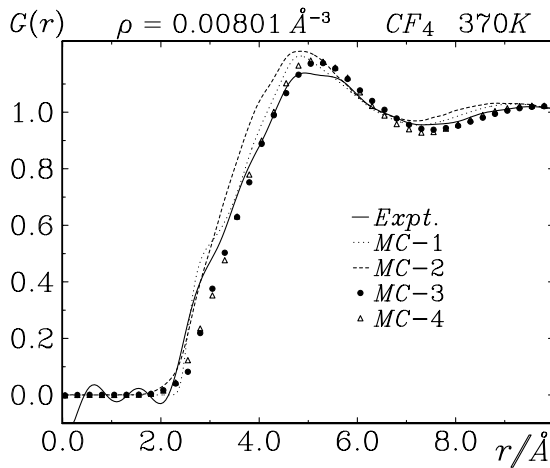


Abbildung 3.5: Vergleich der aus Neutronenbeugungsmessungen [111, 112] erhaltenen Gesamtverteilungsfunktion (EXPT) von CF_4 für $\rho = 0.00801\text{ \AA}^{-3}$ bei $T = 370\text{ K}$ mit den Ergebnissen der MC Simulationen mit aus der Literatur entnommenen Potentialen: MC-1 = Nosé et al. [117], MC-2 = Brode et al. [121], MC-3 = Schoen et al. [118] und MC-4 = Lustig [120].

σ - und Exponential-Parametern durchgeführt. Außerdem wurden verschiedene in der Literatur vorgeschlagene Werte für die Größe und Position der Partialladungen im CF_4 -Molekül [103, 117, 121] getestet und variiert. Im Verlaufe dieser Tests konnte oft beobachtet werden, daß für ein bestimmtes Potentialmodell bei einer Dichte eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erzielt werden konnte, während bei den jeweils anderen beiden Dichten deutliche Abweichungen auftraten.

Ein für alle drei Dichten gutes Ergebnis (s. Abb. 3.6) konnte schließlich mit den in Tabelle 3.2 unter Zeile *g* aufgeführten Potential-Parametern erzielt werden, bei dem die Wechselwirkungszentren für das Lennard-Jones- und das Coulomb-Potential auf den Atomkernen plaziert sind. Die Verteilung der Partialladungen im CF_4 -Molekül entspricht dem von Hehre et al. [103] bestimmten Oktopolmoment von 3.6 D\AA^2 . Die resultierenden Atompaar-korrelationsfunktionen sind in Abb. 3.7 dargestellt.

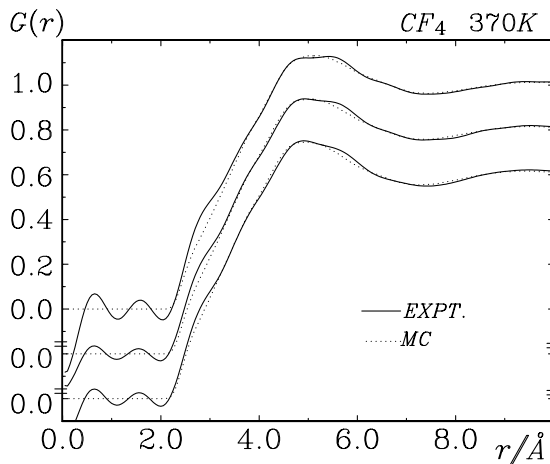


Abbildung 3.6: Vergleich der durch Neutronenbeugungsexperimente [111, 112] und MC Simulationen bestimmten Gesamtverteilungsfunktionen von CF_4 für drei Dichten bei $T = 370\text{ K}$. Verwendetes Potential s. Tab.3.2, Zeile *g*.

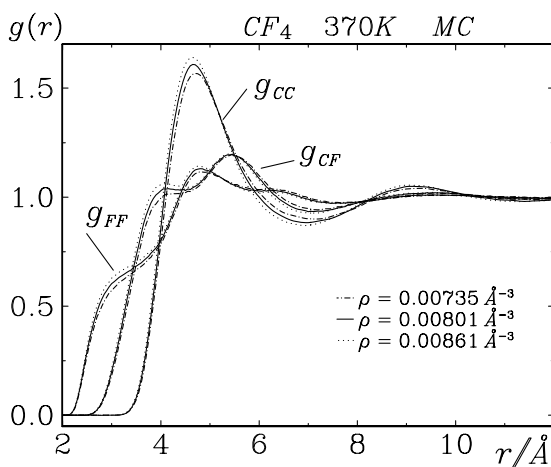


Abbildung 3.7: Durch MC Simulationen bestimmte Atompaarkorrelationsfunktionen von CF_4 für drei Dichten bei $T = 370 \text{ K}$.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Atompaarkorrelationsfunktionen

Der bereits bei den Gesamtverteilungsfunktionen in Abbildung 3.2 sichtbare Dichteeffekt ist auch in den aus den RMC und MC Simulationen erhaltenen Atompaarkorrelationsfunktionen $g(r)$ (s. Abb. 3.4 und 3.7) erkennbar. Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen gut überein, wie aus einem Vergleich der Funktionen $g(r)$ für die mittlere Dichte in Abbildung 3.8 deutlich wird.

Die Atompaarkorrelationsfunktionen g_{CF} und g_{FF} weisen für Abstände unterhalb von 4.5 \AA Schultern bzw. Maxima auf, die deutlicher ausgeprägt ist in den durch frühere Simulationen von flüssigem CF_4 bestimmten Atompaarkorrelationsfunktionen [117]. Dies weist darauf hin, daß das in dieser Arbeit entwickelte Potential die Korrelationen der C–F–Achsen direkt benachbarter Moleküle besser beschreiben kann als die bisher verwendeten Potentialmodelle.

Die Position der Maxima in den Funktionen g_{CF} und g_{FF} liegen bei etwas höheren Abständen als die entsprechenden Peakpositionen im Festkörper, die aus den Daten von Fitch et al. [107] für monoklines $\alpha\text{-CF}_4$ berechnet wurden. Der in den MC Simulationen verwendete LJ-Parameter $\sigma_{FF} = 2.8 \text{ \AA}$, der im Vergleich zu früher veröffentlichten Potentialparametern von CF_4 ungewöhnlich niedrig ist, kann in Anbetracht der Lage des ersten Hauptpeaks der F–F–Funktion in festem CF_4 bei 3.1 \AA als ein realistischer Wert betrachtet werden.

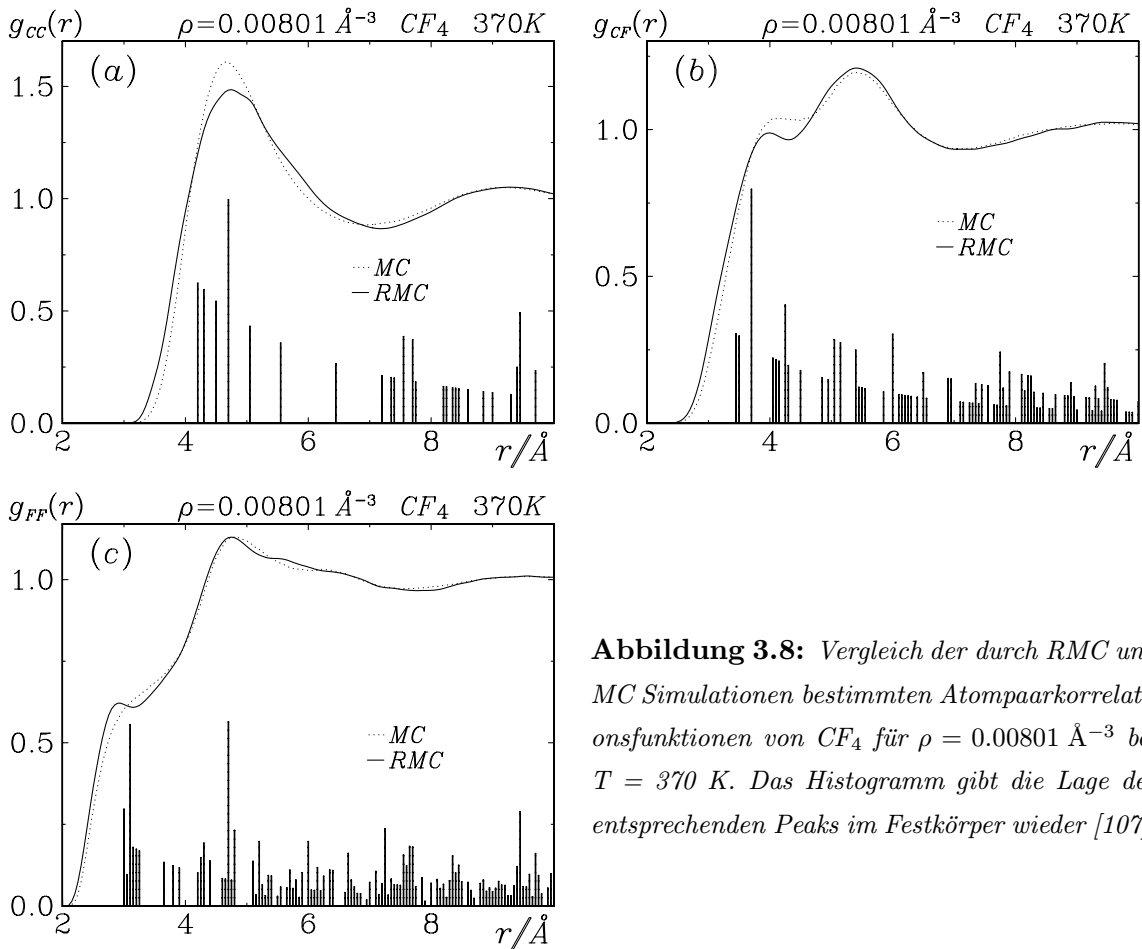


Abbildung 3.8: Vergleich der durch RMC und MC Simulationen bestimmten Atompaaarkorrelationsfunktionen von CF_4 für $\rho = 0.00801 \text{ \AA}^{-3}$ bei $T = 370 \text{ K}$. Das Histogramm gibt die Lage der entsprechenden Peaks im Festkörper wieder [107].

Das Maximum der Funktion g_{CC} bei 4.7 \AA stimmt gut mit den Ergebnissen früherer MD Simulationen von flüssigem CF_4 überein, bei denen dieser Peak bei 4.8 \AA [117] bzw. 4.6 \AA [121] gefunden wurde. Die leicht asymmetrische Form dieses Peaks in der durch RMC ermittelten Funktion bei $\rho = 0.00735 \text{ \AA}^{-3}$ (s. Abb. 3.4) ist wahrscheinlich auf die relativ kleine statistische Basis der Simulationen bei dieser Dichte zurückzuführen und soll daher nicht näher interpretiert werden.

Für alle Atompaaarkorrelationsfunktionen des CF_4 gilt, daß die Lage der Maxima dichteunabhängig ist, aber die Höhe der Peaks mit steigender Dichte zunimmt. Die aus den C–C–Korrelationsfunktionen berechneten Koordinationszahlen sind in Tab. 3.6 zusammengefaßt. Die aus MC und RMC ermittelten Werte stimmen gut überein. Die Zahl der nächsten Nachbarn in fluidem CF_4 nimmt proportional zur Dichte zu, was typisch für eine ungeordnete Molekülverteilung ist, in der äußerer Druck relativ leicht zu Änderungen in der Anordnung direkt benachbarter Moleküle führen kann.

ρ [\AA^{-3}]	0.00735	0.00801	0.00861
r_{CC}^{max} [\AA]	5.10	5.05	5.00
$N_{C,RMC}$	6.47	6.80	7.17
$N_{C,MC}$	6.47	6.92	7.28

Tabelle 3.6: Koordinationszahlen N_C für fluides CF_4 bei $T = 370$ K und drei Dichten, berechnet durch Integration der aus den MC und RMC Simulationen erhaltenen und mit $4\pi r^2 \rho$ gewichteten C–C–Korrelationsfunktion g_{CC} bis zur Position des ersten Maximums r_{CC}^{max} und Verdoppelung des Ergebnisses.

3.4.2 Winkelverteilungsfunktionen

Um weitere Informationen über die Nahordnung in fluidem CF_4 zu erhalten, wurde die Anordnung der Moleküle in den Endkonfigurationen näher untersucht. Zu diesem Zweck wurden für jede Dichte die aus den RMC Simulationen erhaltenen 20 Endkonfigurationen analysiert und die Ergebnisse gemittelt. Analog wurde mit den jeweils 20 während der MC–Mittelungs–Phase gespeicherten Konfigurationen verfahren.

Zuerst wurde die Verteilung des Winkels ϑ zwischen jeweils drei Molekülzentren mit einer Schrittweite von 1° berechnet und auf die statistische Winkelverteilung normiert. Als maximaler Zentrenabstand wurde $S_{max} = 7.3 \text{ \AA}$ (= Position des ersten Minimums in den C–C–Korrelationsfunktionen g_{CC}) bzw. 12 \AA vorgegeben. Da die resultierenden Funktionen nur einen sehr schwachen Dichteeffekt aufweisen, sind als ein repräsentatives Ergebnis in Abb. 3.9 nur die Funktionen für die mittlere Dichte ($\rho = 0.00801 \text{ \AA}^{-3}$) dargestellt. Die Winkelverteilung entspricht einer zufälligen Molekülverteilung. Das Fehlen kleiner Winkel und das anschließende Maximum bei etwas größeren Winkeln ist lediglich auf das Ausschlußvolumen der Moleküle zurückzuführen. Dieser Effekt ist daher für $S_{max} = 12 \text{ \AA}$ weniger ausgeprägt als für $S_{max} = 7.5 \text{ \AA}$ (s. Kap. 2.4).

Anschließend wurden die Zentren–Zentren–Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen den C–F–Achsen zweier Moleküle (Definition von Θ s. Abb. 3.10) berechnet. Die Schrittweiten betragen 10° und 0.05 \AA . Aus der dreidimensionalen Darstellung der Ergebnisse für die höchste Dichte ($\rho = 0.00861 \text{ \AA}^{-3}$) in Abb. 3.10 wird deutlich, daß zwischen den CF_4 –Molekülen keine bevorzugte Orientierung vorhanden ist. Nur direkt benachbarte Moleküle weisen einen erhöhten Korrelationsgrad auf, wie bereits aufgrund der Feinstruktur in den g_{CF} und g_{FF} bei kurzen Abständen zu vermuten war.

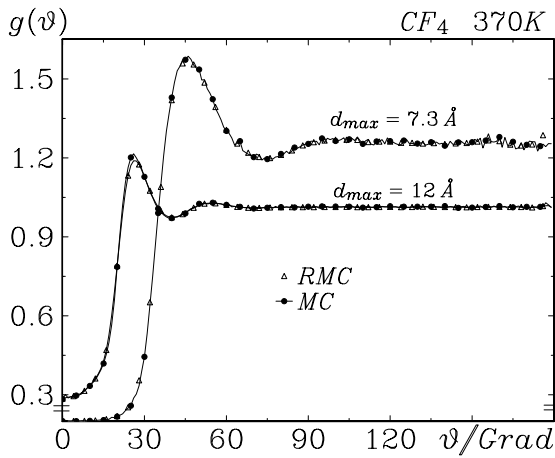


Abbildung 3.9: Verteilung des Winkels θ zwischen den Molekülzentren von fluidem CF_4 bei $\rho = 0.00801 \text{ \AA}^{-3}$ und 370 K , normiert (s. Kap. 2.4) und leicht geglättet, berechnet aus den durch RMC und MC Simulationen erhaltenen Konfigurationen.

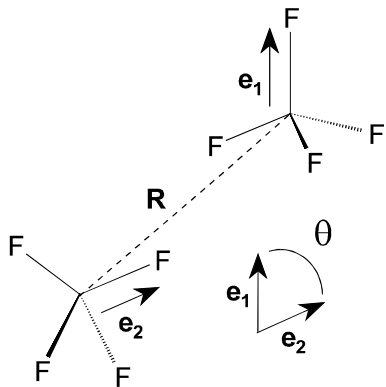
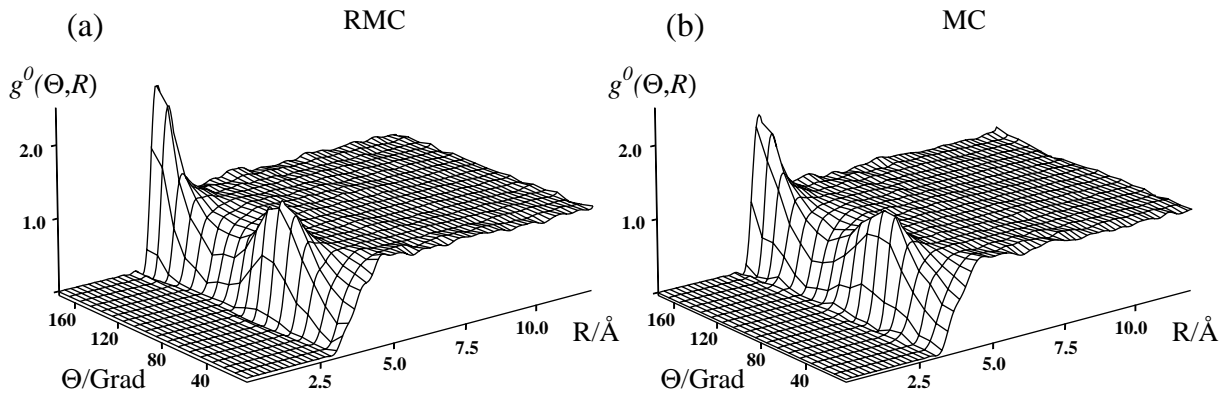


Abbildung 3.10: Zentren-Zentren-Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen den C-F -Achsen aller Molekülpaare (16 Winkel für jedes Molekülpaar, s. Definition links) in fluidem CF_4 bei $\rho = 0.00861 \text{ \AA}^{-3}$ und $T = 370 \text{ K}$, auf eine statistische Winkelverteilung normiert und leicht geglättet, berechnet aus den durch a) RMC und b) MC Simulationen erhaltenen Konfigurationen.

Dennoch konnte auch mit Hilfe einer visuellen Analyse der erhaltenen Endkonfigurationen das bevorzugte Auftreten *bestimmter* Orientierungen zweier benachbarter CF_4 -Moleküle zueinander nicht nachgewiesen werden. Auf die graphische Darstellung der $g^0(\Theta, R)$ für die beiden niedrigeren Dichten wird hier verzichtet, da sie – abgesehen von einer etwas geringeren Ausprägung der Winkelkorrelationen bei kleinen Abständen – im wesentlichen mit denen für die höchste Dichte identisch sind.

3.5 Diskussion

Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsmessungen an überkritischem CF_4 bei drei verschiedenen Dichten bieten eine sehr gute Möglichkeit, die Zuverlässigkeit von Potentialmodellen zu testen und die intermolekulare Struktur des fluiden CF_4 und seine Dichteabhängigkeit zu untersuchen. Gleichzeitig ist CF_4 als einfaches Modellsystem gut geeignet, die Leistungsfähigkeit der beiden unterschiedlichen Simulationsmethoden MC und RMC zu vergleichen.

Die Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten MC Simulationen belegen, daß auch ein vergleichsweise einfaches Modellsystem nicht immer durch ein universelles Potential beschrieben werden kann, wenn ausschließlich paarweise additive Wechselwirkungen angenommen werden. So sind die verschiedenen der Literatur entnommenen Potentiale zwar auf bestimmte thermodynamische Zustände von flüssigem und festem CF_4 anwendbar, jedoch nicht auf den überkritischen Zustand. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Potentialmodell konnten dagegen in MC Simulationen die experimentell bestimmten Gesamtverteilungsfunktionen von fluidem CF_4 über einen großen Dichtebereich mit hoher Qualität reproduziert werden. Es kann somit als ein für den überkritischen Zustand des CF_4 gültiges effektives Potential angesehen werden.

Mit den RMC Simulationen konnte eine sehr gute Anpassung der simulierten an die experimentell ermittelten Gesamtverteilungsfunktionen erzielt werden. Außerdem stimmen die Atomparkorrelationsfunktionen und die Winkelverteilungsfunktionen gut mit den entsprechenden MC Ergebnissen überein. Dieses läßt den Schluß zu, daß sowohl die mit MC als auch die mit mit RMC berechneten Konfigurationen eine gute Beschreibung für fluides CF_4 bei den untersuchten thermodynamischen Bedingungen darstellen.

Aus den Atomparkorrelationsfunktionen und den Winkelverteilungsfunktionen wird deutlich, daß Dichteänderungen nur geringen Einfluß auf die Struktur dieses fluiden Systems haben. Im untersuchten Dichtebereich liegen die Molekül-Zentren in einer ungeordneten Verteilung vor, die keine Ähnlichkeit zu einem festkörperähnlichen Gitter aufweist. Die Molekülachsen nehmen – wie auch in der Hochtemperatur-Festkörper-Modifikation – keine bestimmte Orientierung im Raum ein. Die ausgeprägteren Winkelkorrelationen direkt benachbarter Moleküle sind allein auf sterische Effekte zurückzuführen. Zusammenfassend kann der Schluß gezogen werden, daß fluides CF_4 in dem untersuchten thermodynamischen Bereich bei nur geringen Dichteeffekten und statistischer Verteilung der Molekülachsen in keiner eindeutig definierten Struktur vorliegt und daher als eine nicht-assoziierte Flüssigkeit betrachtet werden kann.

4 Fluides Ethan

Fluides Ethan gewinnt seit einigen Jahren zunehmend an technischer Bedeutung. Insbesondere hat es sich als Lösungsmittel in verschiedenen industriell eingesetzten Hochdruck-Verfahren bewährt [125,126]. Dennoch gibt es bislang nur relativ wenige experimentelle und theoretische Untersuchungen, die sich speziell mit dem überkritischen Zustand des Ethan befassen. Die im folgenden vorgestellten MC und RMC Simulationen wurden daher mit dem Ziel durchgeführt, genauere Kenntnisse über die intermolekulare Struktur in diesem Zustand zu gewinnen. Darüber hinaus sollte ein effektives Paarpotential entwickelt werden, das die intermolekularen Wechselwirkungen in diesem System zutreffend beschreibt.

4.1 Stand der Forschung

Ethan ist bei Raumtemperatur ein farbloses, geruchloses, schwach betäubend wirkendes Gas. Es brennt mit schwach leuchtender Flamme und ist in Wasser wenig, in Alkohol etwas leichter löslich. Ethan kommt in vielen Erdgasen sowie Raffineriegasen vor und wird daraus für die Verwendung in der chemischen Industrie in reiner Form gewonnen. Einen Überblick über die wichtigsten physikalisch-chemischen Daten liefert Tabelle 4.1.

Molmasse [g/mol]	30.07	[127]
Gefrierpunkt [K]	90.37	[128]
Siedepunkt [K]	184.50	[129]
Dichte bei Raumtemperatur ([mol/l])	0.5327	[127]
Temperatur am Tripelpunkt[K]	90.34	[130]
Kritischer Druck [MPa]	48.80	[131]
Kritische Temperatur [K]	305.33	[131]
Kritische Dichte [kg/m ³]	202.2	[131]
Quadrupolmoment [10 ⁻⁴⁰ C · m ²]	3.34	[132]

Tabelle 4.1: *Physikalisch-chemische Daten von Ethan*

4.1.1 Experimentelle Untersuchungen

Neben zahlreichen Untersuchungen zur Struktur des Ethan-Moleküls [133–136] wurden mehrere Beugungsexperimente zur Bestimmung der intermolekularen Struktur in festem und flüssigem Ethan vorgenommen.

Festes Ethan liegt unterhalb des Schmelzpunktes von 90.27 K [137] als Hochtemperaturmodifikation in der kubisch innenzentrierten Raumgruppe $Im\bar{3}m$ [138] mit zwei Molekülen pro Einheitszelle vor. Die experimentell beobachtete Unordnung in der Orientierung der Molekülachsen zueinander wurde von Nes et al. [138] auf eine starke Libration der Moleküle um die C–C–Achse zurückgeführt. Dieses Strukturmodell wurde von Amoureux et al. [139] weiter verfeinert. Unterhalb von 89.82 K [137] geht festes Ethan in die monokline Tieftemperaturphase mit der Raumgruppe $P2_1/n$ über, in der die Moleküle in ihrer gestaffelten Konformation und fester Ausrichtung der C–C–Achsen vorliegen (s. Abb. 4.1).

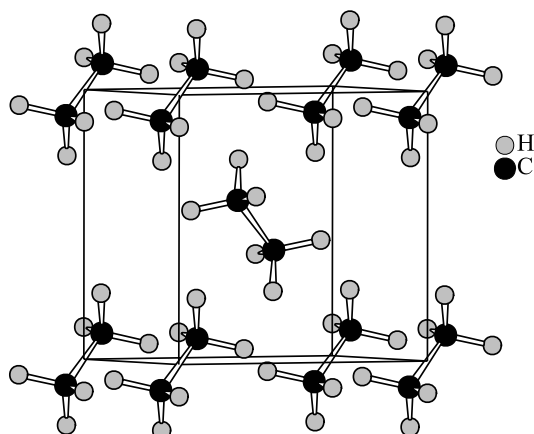


Abbildung 4.1: Einheitszelle des kristallinen monoklinen Ethan [138].

Die ersten experimentell bestimmten Strukturfunktionen für flüssiges Ethan lieferten die Röntgenbeugungsexperimente von Sandler et al. [140] bei $T = 105$ K ($\rho = 0.0127 \text{ \AA}^{-3}$) und $T = 181$ K ($\rho = 0.0111 \text{ \AA}^{-3}$). Aus ihren Ergebnissen bestimmten sie die $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ -Korrelationsfunktion.

1990 führten Adya und Wormald [141] Neutronenbeugungsexperimente an Ethan bei $T = 220$ K und $\rho = 0.00996 \text{ \AA}^{-3}$ durch und bestimmten die Gesamtverteilungsfunktion für den flüssigen Zustand.

Schließlich wurden 1995 in dieser Arbeitsgruppe Neutronenbeugungsexperimente an unter Hochdruck verflüssigtem deuterierten Ethan im überkritischen Zustand bei $T = 370$ K und vier verschiedenen Dichten ($\rho = 0.00509 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho = 0.00596 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho = 0.00760 \text{ \AA}^{-3}$ und $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$) [112, 142] durchgeführt (s. Abb. 4.2).

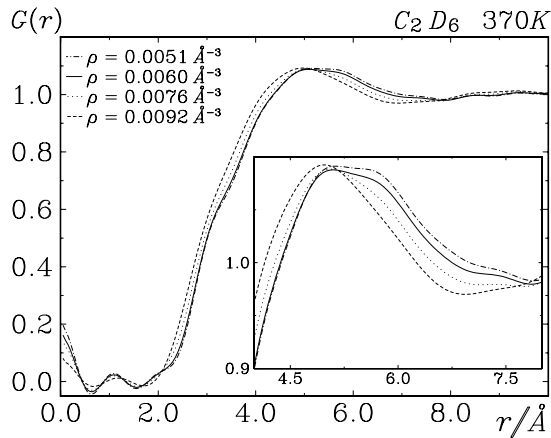


Abbildung 4.2: Durch Neutronenbeugungsmessungen [112, 142] bestimmte Gesamtverteilungsfunktionen von deuteriertem Ethan bei $T = 370\text{ K}$ und vier Dichten.

4.1.2 Theoretische Untersuchungen und Potentialmodelle

Viele der in der Literatur vorhandenen theoretischen Untersuchungen zu Ethan beschäftigen sich mit der Entwicklung und dem Test geeigneter Potentialmodelle. Grundsätzlich tragen drei verschiedene Wechselwirkungen zur potentiellen Energie des Systems Ethan bei:

- Das kurzreichweitige (van der Waals)–Potential u_{short} , meist in Form des Lennard–Jones–Potentials (s. Gl. 2.25) oder des (exp-6)–Potentials (s. Gl. 2.26) mit einem, drei oder acht Wechselwirkungszentren (s.u.).
- Das langreichweitige Coulomb–Potential u_{long} (s. Gl. 2.29), mit dem die intermolekulare Wechselwirkungsenergie der Partialladungen berechnet wird. Wie MC Simulationen mit drei [143] bzw. acht [144] Wechselwirkungszentren belegen, hat diese Energie allerdings nur einen sehr geringen Einfluß auf die Simulationsergebnisse.
- Das intramolekulare Potential u_{intra} aufgrund der internen Rotation der CH_3 –Gruppen im Ethan–Molekül:

$$u_{intra} = \frac{1}{2} \cdot u_0 \cdot [1 + \cos(3 \cdot \gamma)] . \quad (4.1)$$

u_0 gibt die Höhe der Rotationsbarriere an (siehe Tab. 4.2), $\gamma = 0^\circ$ entspricht der gestaffelten und $\gamma = 60^\circ$ der verdeckten Konformation des Moleküls. Die Verteilung des Winkels γ und damit der mittleren intramolekularen Energie in flüssigem Ethan entspricht im wesentlichen der mittleren Winkelverteilung im isolierten Ethan–Monomer [144]. Die höhere Dichte in der Flüssigkeit hat also keinen Einfluß auf die Molekülgeometrie. Außerdem stellte sich heraus, daß das Zulassen intramolekularer Rotation in MC Simulationen von flüssigem Ethan nur einen sehr geringen Einfluß auf die Atomparkorrelationsfunktionen hat [145].

Anfangs wurden die intermolekularen Wechselwirkungen in Ethan ausschließlich durch Ein-Zentren-Potentiale beschrieben, bei denen das Van der Waals-Wechselwirkungszentrum in der Mitte zwischen den beiden C-Atomen liegt. Die Energie-Beiträge aus u_{long} und u_{intra} wurden hier vernachlässigt [146]. Zum Teil werden diese Potentiale noch immer verwendet, z.B. in Simulationen von Mischungen von Ethan mit deutlich größeren Molekülen [125] oder bei der Berechnung von Adsorptionsisothermen [126].

Mittlerweile ist es jedoch üblich, Ethan als ein Molekül mit zwei van der Waals-Wechselwirkungszentren zu betrachten, die meist auf den C-Atomen lokalisiert sind. Sandler et al. verwendeten 1982 die durch ihre Röntgenbeugungsexperimente bestimmten $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ -Korrelationsfunktionen dazu, in MC Simulationen zwei verschiedene Potentialmodelle für Ethan zu testen [140]. Sie stellten dabei fest, daß das von Narten et al. [147] aus dem klassischen Acht-Zentren-(exp-6)-Williams-Potential [148] entwickelte Zwei-Zentren-Potential das Experiment nicht reproduzieren konnte. Mit einem komplizierteren winkelabhängigen Potential mit acht unabhängigen Parametern konnten sie dagegen eine gute Übereinstimmung erzielen. Der experimentell bestimmte zweiten Virialkoeffizient konnte allerdings nur im Bereich von 220 K bis ca. 300 K in guter Qualität reproduziert werden, was darauf schließen läßt, daß die Gültigkeit dieses Potentials auf diesen thermodynamischen Bereich beschränkt ist.

Zwei Jahre später führten Byrnes und Sandler [145] ebenfalls MC Simulationen durch mit dem Ziel, ein einfaches Potentialmodell mit winkelunabhängigen Site-Site-Wechselwirkungen zu entwickeln. Mit dem oben genannten Narten-Potential konnten sie eine verbesserte Übereinstimmung mit dem Röntgenbeugungsexperiment erzielen, indem sie die beiden Wechselwirkungszentren auf der C-C-Bindungsachse, aber außerhalb der C-Kernpositionen in einem Abstand von 2.0 Å voneinander plazierten.

1989 verwendeten Lustig et al. [149] ein von Fischer et al. [150] entwickeltes Zwei-Zentren-Lennard-Jones-Potential in MD Simulationen, um verschiedene thermodynamische Daten von flüssigem Ethan zu berechnen. Obwohl für den Dampfdruck und die innere Energie über einen großen Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten erzielt werden konnte, versagte das Potential bei der Berechnung anderer thermodynamischer Größen wie der Wärmekapazität und der adiabatischen Kompressibilität.

Später wurde das "united-atom"-OPLS-Potential (optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons) von Jorgensen et al. [151] zum meistverwendeten Potentialmodell in Computersimulationen von flüssigen Alkanen. In z.T. etwas modifizierter Form wurde dieses Zwei-Zentren-Lennard-Jones-Potential in verschiedenen theoretischen

Untersuchungen von Ethan und seinen Mischungen eingesetzt [126, 143, 152]. 1992 verwendeten de Pablo et al. [153] dieses Potential zur Berechnung thermodynamischer Daten flüssiger Alkane bei verschiedenen Temperaturen in NPT- und Gibbs-Ensemble MC Simulationen. Durch die Verwendung eines dichteabhängigen Lennard-Jones-Parameter ϵ konnten sie auch für flüssiges Ethan eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielen.

Trotz der erfolgreichen Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften kann das OPLS-Potential die Struktureigenschaften von flüssigem Ethan nicht zutreffend beschreiben, wie aus den Ergebnissen der MC Simulationen von Gotlib und Piotrovskaya [143] sowie aus den XRISM-Rechnungen von Talitskikh und Khalatur [154] deutlich wird. Die mit diesen Methoden erhaltenen C-C-Korrelationsfunktionen konnten die im Röntgenbeugungsexperiment von Sandler et al. sichtbare Aufspaltung des Maximums in dieser Funktion nur unzureichend reproduzieren.

Auch einige Acht-Zentren-Potentiale für Ethan, bei denen jedes Atom ein Wechselwirkungszentrum repräsentiert, sind in der Literatur zu finden. So setzten Lal und Spencer [155] bereits 1973 ein (exp-6)-Potential in einer MC Simulation erfolgreich zur Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten ein.

1984 konnten Byrnes und Sandler [145] in MC Simulationen die CH₃-CH₃-Korrelationsfunktionen des Röntgenbeugungsexperiments von Sandler et al. mit dem Acht-Zentren-(exp-6)-Williams-Potential [148] deutlich besser reproduzieren, als es mit den oben aufgeführten Zwei-Zentren-Potentialen möglich war.

Außerdem wurde kürzlich als eine Weiterentwicklung des “united-atom“-OPLS-Potentialmodells das “all-atom“-OPLS-Potentialmodell von Kaminski et al. [144] vorgestellt. In MC Simulationen konnte hier allerdings nur eine mäßig gute Übereinstimmung mit dem Röntgenbeugungsexperiment von Sandler et al. erzielt werden [144].

Die Parameter dieser drei verschiedenen Acht-Zentren-Potentiale für Ethan sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt.

In vielen der oben erwähnten Computersimulationen wurde das Röntgenbeugungsexperiment von Sandler et al. [140] zum Vergleich herangezogen. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen der simulierten g_{CC} -Funktion und der experimentell bestimmten CH₃-CH₃-Korrelationsfunktion als ein Beleg für die Zuverlässigkeit des verwendeten Potentials ausgelegt. Dies ist allerdings nur eingeschränkt zulässig, da nicht der Kern des C-Atoms, sondern die Elektronenhülle der Methylgruppe das Streuzentrum des Röntgen-

Pot.-Art	Ref.	CC	CD	DD	q_C	q_H	u_0
exp-6	[155, 156]	A = -1519 B = 3801582 C = 4.59	A = -531 B = 360242 C = 4.57	A = -189 B = 41631 C = 4.54	-	-	11.7
exp-6	[145, 148]	A = -2113 B = 258990 C = 3.60	A = -536 B = 46024 C = 3.67	A = -135 B = 11000 C = 3.74	-	-	12.3
(12-6) LJ	[144]	$\sigma = 3.5$ $\epsilon = 0.28$	$\sigma = 3.0$ $\epsilon = 0.19$	$\sigma = 2.5$ $\epsilon = 0.13$	-0.18	0.06	12.6

Tabelle 4.2: Parameter von verschiedenen in früheren Computersimulationen verwendeten Acht-Zentren-Potentialen für Ethan. A [$\text{kJ/mol} \cdot \text{Å}^{-6}$], B [kJ/mol] und C [Å^{-1}] sind die Parameter für das (exp-6)-Potential (s. Gl. 2.26). ϵ [kJ/mol] und σ [Å] sind die Parameter für das (12-6) Lennard-Jones-Potential (s. Gl. 2.25). Die Einheit für die Ladung q ist $e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C. u_0 [kJ/mol] ist die Höhe der Rotationsbarriere im Ethan-Molekül.

beugungsexperiments darstellte. Darüber hinaus ist die erfolgreiche Reproduktion einer experimentell bestimmten C-C-Korrelationsfunktion in MC Simulationen kein ausreichender Beweis für die Zuverlässigkeit des verwendeten Potentials, solange nicht klar ist, ob auch die Atomparkorrelationsfunktionen für C-H und H-H und somit die Gesamtverteilungsfunktion $G(r)$ korrekt beschrieben werden.

Während alle bisher erwähnten theoretischen Arbeiten sich mit flüssigem Ethan unter Atmosphärendruck beschäftigen, werden in dieser Arbeit die Ergebnisse der RMC und MC Simulationen für fluides Ethan vorgestellt. Hierzu wurden die durch die oben erwähnten Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente erhaltenen Gesamtverteilungsfunktionen $G(r)$ bei vier verschiedenen Dichten verwendet [112, 142].

4.2 Reverse Monte Carlo Simulationen

Es wurden insgesamt 80 RMC Simulationen durchgeführt, jeweils 20 für jede der vier untersuchten Dichten. Das Ethan-Molekül wurde dabei als ein starres Molekül mit der in den Neutronenbeugungsexperimenten [142] bestimmten und in Abb. 4.3 dargestellten Geometrie angenommen. Für jede Simulation wurden unterschiedliche Startkonfigurationen aus

zufällig verteilten Molekülen erstellt, wobei die in Tab. 4.4 für jedes Atomsortenpaar aufgeführten Mindestabstände r_s eingehalten wurden. Die aus den Neutronenstreuweiten der Atome (6.6460 fm für C und 6.6710 fm für D [123]) bestimmten Wichtungsfaktoren für die Berechnung der Gesamtverteilungsfunktion sowie die Parameter für die Gaußverteilung der intermolekularen Mindestabstände während der Simulation sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Weitere Simulations-Parameter sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

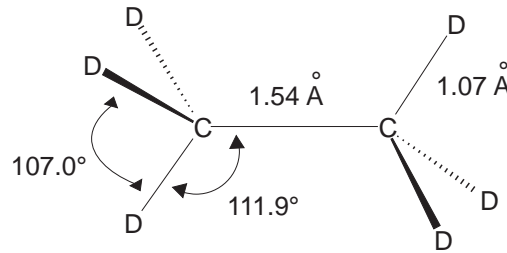


Abbildung 4.3: Molekülmodell für C_2D_6 mit den durch Neutronenbeugungsexperimente [142] bestimmten Parametern.

Atomsorten	f	r_s [Å]	RMC		MC_{rnd}	
			r_g [Å]	σ_g [Å]	r_g [Å]	σ_g [Å]
C–C	0.0622	2.0	3.600	0.200	3.400	0.200
C–D	0.3743	2.0	3.000	0.200	2.800	0.200
D–D	0.5635	2.0	2.800	0.500	2.600	0.200

Tabelle 4.3: Simulationsparameter für die Atompaare des Ethan: Wichtungsfaktoren f (für RMC, MC_{rnd} und MC), Mindestabstände r_s für die Startkonfiguration (für RMC und MC) sowie Gaußmaxima r_g und Halbwertsbreiten σ_g für die Mindestabstände während der RMC- und MC_{rnd} -Simulationen.

Der χ^2 -Wert wurde aus dem Vergleich von G_{exp} und G_{sim} bis 16 Å berechnet. Der anfängliche Wert von 5000 für den Parameter χ_{max}^2 wurde nach jedem Verschiebungsschritt nach Gl. 2.44 mit dem Wert $gp = 8\%$ abgesenkt. Mit diesen Parametern waren 500 Simulationsschritte ausreichend, um für alle vier untersuchten Dichten eine gute Übereinstimmung zwischen G_{exp} und G_{sim} zu erzielen. Die über alle 20 Simulationen pro Dichte gemittelten χ^2 -Werte für die Endkonfigurationen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Als ein repräsentatives Ergebnis ist die gemittelte Gesamtverteilungsfunktion $G_{sim}(r)$ für $\rho = 0.00509 \text{ Å}^{-3}$ in Abb. 4.4a zusammen mit der experimentellen Funktion $G_{exp}(r)$ dargestellt. Obwohl der bei dieser Dichte erzielte χ^2 -Wert höher liegt als der für die drei anderen

Teilchendichte [\AA^{-3}]	0.00509	0.00596	0.00760	0.00924
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	0.305	0.367	0.455	0.553
Kastlänge [\AA]	50	50	50	50
Anzahl der Moleküle im Kasten	636	745	950	1154
maximale Verschiebung [\AA]	1.5	1.5	1.5	1.5
maximale Drehung [Grad]	15°	15°	15°	15°
Gesamtzahl der gemittelten Konfigurationen	20	20	20	20
mittlere Akzeptanzrate der letzten 100 Simulationsschritte [%]	0.46	0.31	0.32	0.27
gemittelter χ^2 -Wert	3.27	1.97	1.33	1.51

Tabelle 4.4: Parameter und Ergebnisse der RMC Simulationen von fluidem Ethan.

Dichten, ist auch hier eine sehr gute Übereinstimmung vorhanden. Der aus den Endkonfigurationen berechnete und gemittelte Strukturfaktor ist ebenfalls mit der experimentellen Funktion nahezu identisch (s. Abb. 4.4b). Dieses zeigt, daß bei der Fouriertransformation des experimentellen Strukturfaktors nach $G_{exp}(r)$ keine Abbrucheffekte aufgetreten sind. Die Berechnung des χ^2 -Wertes durch Vergleich der Funktionen im r -Raum statt im k -Raum hat die Zuverlässigkeit der Simulationsergebnisse also nicht beeinflusst.

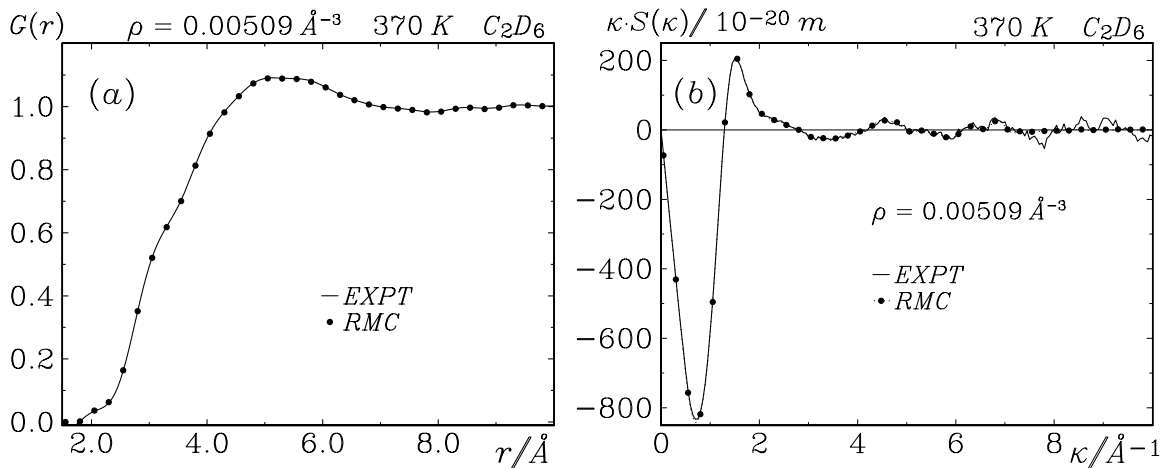
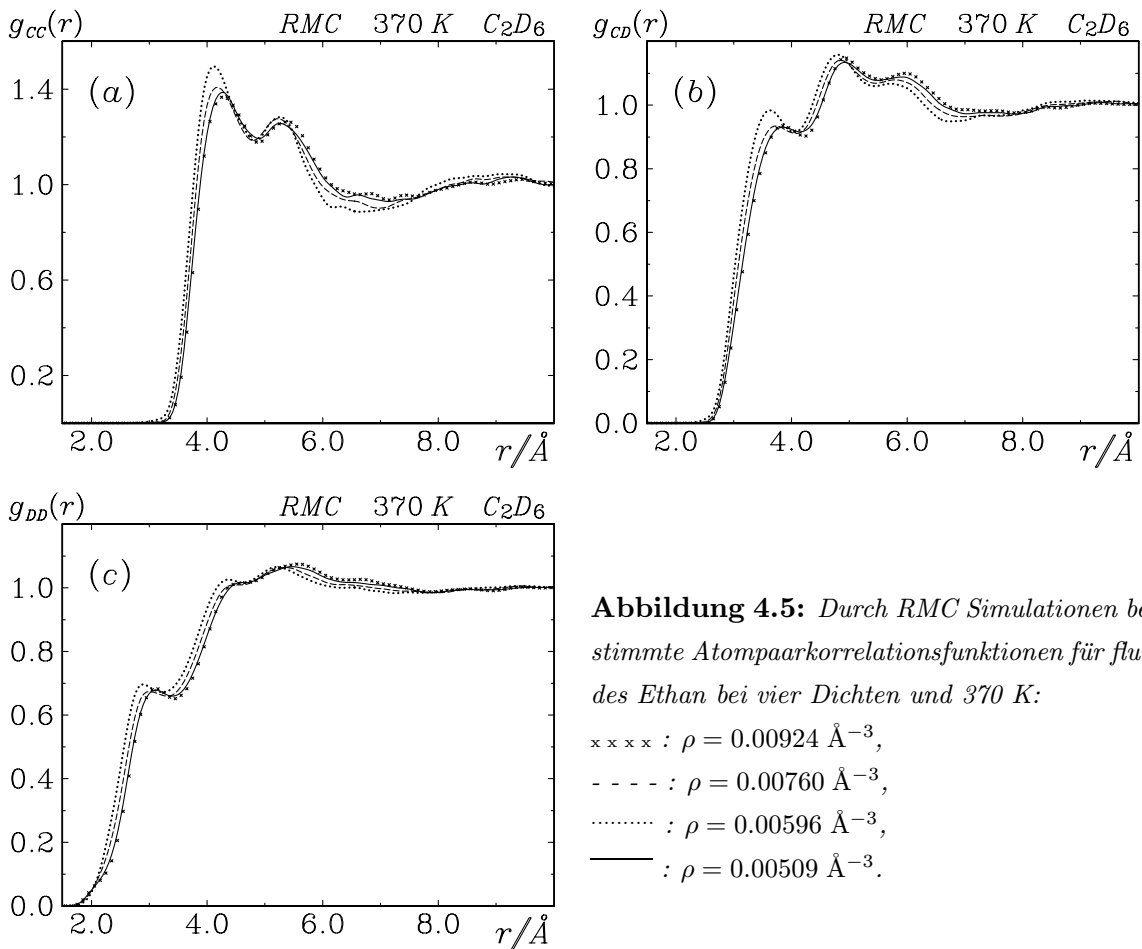


Abbildung 4.4: a) Gesamtverteilungsfunktion und b) Strukturfaktor von deuteriertem Ethan für $\rho = 0.00509 \text{ \AA}^{-3}$ bei $T = 370 \text{ K}$, bestimmt durch Experiment [142] und RMC Simulationen.

In Abb. 4.5 sind in leicht geglätteter Form die Atomparkorrelationsfunktionen $g(r)$ für alle untersuchten Dichten dargestellt. Auffällig ist hier die deutliche Feinstruktur in allen

Funktionen, insbesondere die starke Ausprägung der ersten Maxima in der C–D– und der D–D–Korrelationsfunktion. Dieses deutet auf eine bestimmte Korrelation der Molekülachsen hin, die gegenüber einer zufälligen Verteilung der Moleküle und ihrer Orientierungen ein erhöhtes Maß an Ordnung aufweist.



Um diese Frage näher untersuchen zu können, wurden für die höchste Dichte, bei der die Maxima in den Atumpaarkorrelationsfunktionen am stärksten ausgeprägt sind, zusätzlich spezielle Simulationen durchgeführt, die hier als “random–angle–Monte–Carlo“ (MC_{rnd}) Simulationen bezeichnet werden sollen. Jede der 20 Endkonfigurationen der RMC Simulationen wurde hierzu als Startkonfiguration verwendet. Während dieser MC_{rnd} Simulationen wurden die Moleküle nicht verschoben, die Position der Molekülzentren blieb also unverändert. Lediglich die Rotation jedes Moleküls um sein Zentrum wurde zugelassen. Auch hier wurden kleine interatomare Abstände gemäß einer Gaußverteilung akzeptiert (s.

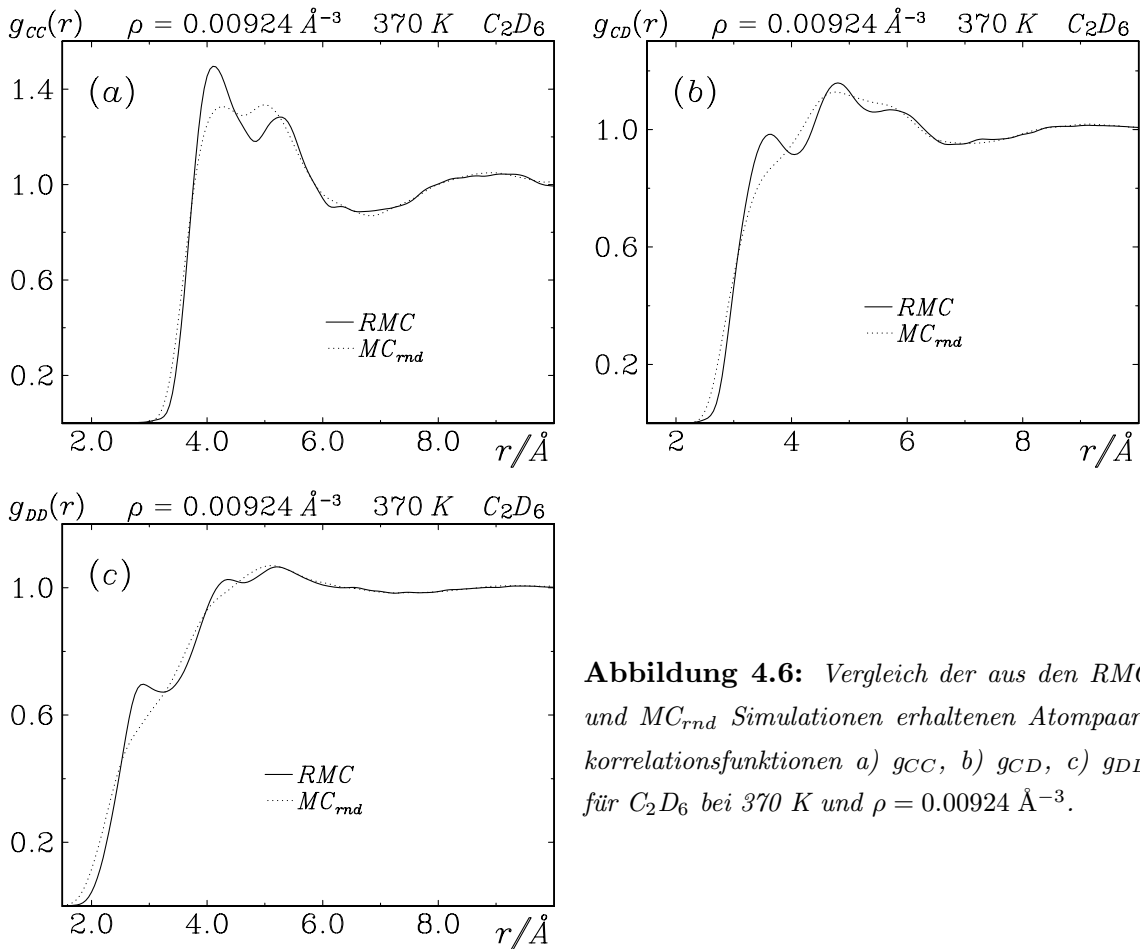


Abbildung 4.6: Vergleich der aus den RMC und MC_{rnd} Simulationen erhaltenen Atompaar-korrelationsfunktionen a) g_{CC} , b) g_{CD} , c) g_{DD} für C_2D_6 bei 370 K und $\rho = 0.00924\text{ \AA}^{-3}$.

Tabelle 4.3), um zu starke Überlappungen der Moleküle zu vermeiden. Im Gegensatz zu der originalen RMC Methode erfolgte aber *keine* Anpassung von $G_{sim}(r)$ an $G_{exp}(r)$. Daher kam es im Verlauf der Simulationen zu einem Anstieg des χ^2 -Wertes, bis nach ca. 80 Simulationsschritten ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Die 20 Simulationen wurden nach jeweils 100 Simulationsschritten beendet.

Die gemittelten Atompaarkorrelationsfunktionen der MC_{rnd} Simulationen sind im Vergleich mit den RMC-Funktionen in Abb. 4.6 dargestellt. Es ist offensichtlich, daß die nahezu freie Rotation der Ethan-Moleküle bei identischen Zentrenpositionen zu signifikanten Änderungen der Funktionen führt, wobei die ausgeprägte Feinstruktur dieser Funktionen verlorengeht. Dies führt zu der Frage, welche Anordnungen direkt benachbarter Moleküle in fluidem Ethan für diese Feinstruktur verantwortlich sind. In Kap. 4.4 werden daher die Endkonfigurationen der RMC und MC_{rnd} Simulationen zusammen mit den Resultaten der MC Simulationen näher analysiert.

4.3 Monte Carlo Simulationen

Zunächst wurden für $\rho = 0.00596 \text{ \AA}^{-3}$ Test-Simulationen mit allen in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Potentialmodellen durchgeführt. Es wurde dieselbe Molekülgeometrie für das Ethan-Molekül angenommen, wie sie in den RMC Simulationen verwendet wurde (s. Abb. 4.3). Auch die Werte für die Mindestabstände in der Startkonfiguration und die Wichtungsfaktoren zur Berechnung der Gesamtverteilungsfunktion sind mit den in den RMC Simulationen verwendeten Parametern identisch (s. Tab. 4.3). Weitere Simulationsparameter sind in Tab. 4.5 aufgeführt. Das intermolekulare Potential wurde bis zu einem maximalen Atom-Atom-Abstand von 16 \AA berechnet. Bei den Acht-Zentren-Potentialen wurde auch der Beitrag der intramolekularen Energie u_{intra} jedes Moleküls aufgrund der Rotation der Methylgruppen in die Berechnung der Gesamtenergie des Systems einbezogen.

Druck [bar]	145	185	359	815
Teilchendichte [\AA^{-3}]	0.00509	0.00596	0.00760	0.00924
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	0.305	0.367	0.455	0.553
Kastenlänge [\AA]	50	50	50	50
Anzahl der Moleküle im Kasten	636	745	950	1154
maximale Verschiebung [\AA]	1.5	1.2	0.9	0.6
maximale Drehung [Grad]	5°	5°	5°	5°
Akzeptanzrate während der Mittelung [%]	20.25	19.89	18.65	20.83
intermol. pot. Energie [kJ/mol]	-4.29	-5.17	-6.98	-8.89
expt. intermol. pot. Energie [kJ/mol]	-5.82	-6.61	-8.30	-9.98

Tabelle 4.5: Parameter und Ergebnisse der MC Simulationen von fluidem Ethan. Die mittlere intermolekulare potentielle Energie U_1 ist hier im Vergleich mit den experimentellen Werten dargestellt. Diese wurden für jede der vier Dichten berechnet aus der Differenz zwischen dem tabellierten Wert [127] für die experimentell bestimmte innere Energie bei $T = 370 \text{ K}$ und dem aus derselben Tabelle extrapolierten Wert für den Grenzfall Druck $p \rightarrow 0$.

In allen Test-Simulationen wurden zunächst 100 Simulationsschritte bis zum Erreichen des energetischen Gleichgewichts durchgeführt, gefolgt von 500 Simulationsschritten für die Mittelwertbildung.

In keiner der Simulationen konnte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [142] erzielt werden. Besonders schlecht schnitten hier die Ein-Zentren-Potentiale [125, 126] und die Zwei-Zentren-Potentiale [145, 150, 151] ab, aber auch die Ergebnisse der

Acht-Zentren-Potentiale [144, 148, 155] weisen signifikante Abweichungen auf. In Abb. 4.7 sind die Ergebnisse der Monte Carlo Simulationen mit den beiden Acht-Zentren-Potentialen dargestellt, mit denen in früheren MC Simulationen eine relativ gute Übereinstimmung der g_{CC} -Funktionen mit den Röntgenbeugungsdaten von Sandler et al. [140] erzielt wurde. Der Vergleich mit den entsprechenden RMC-Ergebnissen macht deutlich, daß die getesteten Potentiale nicht in der Lage sind, die Feinstruktur der Atomparkorrelationsfunktionen korrekt zu reproduzieren. Insbesondere die ersten Maxima in den durch RMC bestimmten Funktionen sind in den MC-Resultaten überhaupt nicht vorhanden oder nur angedeutet. Dagegen haben die mit MC bestimmten Funktionen eine große Ähnlichkeit mit den durch die MC_{rnd} erhaltenen Funktionen (vgl. Abb. 4.6). Diese Potentiale können daher offensichtlich die Korrelationen direkt benachbarter Moleküle nicht korrekt beschreiben.

Daraufhin wurden Testsimulationen mit einer Vielzahl unterschiedlicher Potentialmodelle durchgeführt mit dem Ziel, die experimentellen Gesamtverteilungsfunktionen für alle vier untersuchten Dichten möglichst gut zu reproduzieren. Durch einfache Variation der Parameter und Exponenten des Lennard-Jones-Potentials und der Partialladungen konnte allerdings keine Verbesserung erzielt werden. Auch andere Potentialmodelle wie das Buckingham-Potential oder das (exp-6)-Potential wurden mit einer Reihe von Parametersätzen getestet, außerdem die Verschiebung der Wechselwirkungszentren auf Positionen außerhalb der Atomkerne, ebenfalls ohne Erfolg.

Es stellte sich schließlich heraus, daß zur Beschreibung des Experiments eine Potentialfunktion geeignet ist, die einen relativ sanften Abfall der repulsiven Wechselwirkung aufweist, gefolgt von einer starken Abnahme der attraktiven Wechselwirkung. Daraufhin wurde ein Potential konstruiert, mit dem auch asymmetrische Potentialfunktionsverläufe realisiert werden können (s. Abb. 4.8). Dieses Potential ist durch zwei Intervalle definiert. In beiden Intervallen wird es durch eine Lennard-Jones-Funktion (Gl. 2.20) mit den Parametern ϵ und σ beschrieben. Im ersten Intervall gelten die Lennard-Jones-Exponenten n_1 und m_1 , und im zweiten Intervall n_2 und m_2 . Für jedes Atomsortenpaar gibt es also insgesamt sechs Potentialparameter (s. Tabelle 4.6). Beide Potential-Funktionen müssen dieselbe Minimum-Position r_{min} (s. Gl. 2.22) haben, die gleichzeitig die Intervallgrenze bildet. Daher muß für den Verschiebungs-Parameter v in Gl. 2.20 gelten

$$1. \text{ Intervall: } v = 0 \quad (4.2)$$

$$2. \text{ Intervall: } v = \left(\frac{n_1}{m_1}\right)^{\frac{1}{n_1-m_1}} - \left(\frac{n_2}{m_2}\right)^{\frac{1}{n_2-m_2}} \quad (4.3)$$

Mit diesem Potential wurden für alle vier experimentell untersuchten Dichten MC Simulationen durchgeführt. Die Partialladungen auf den Atomkernen ($q_C = -0.18e$ und

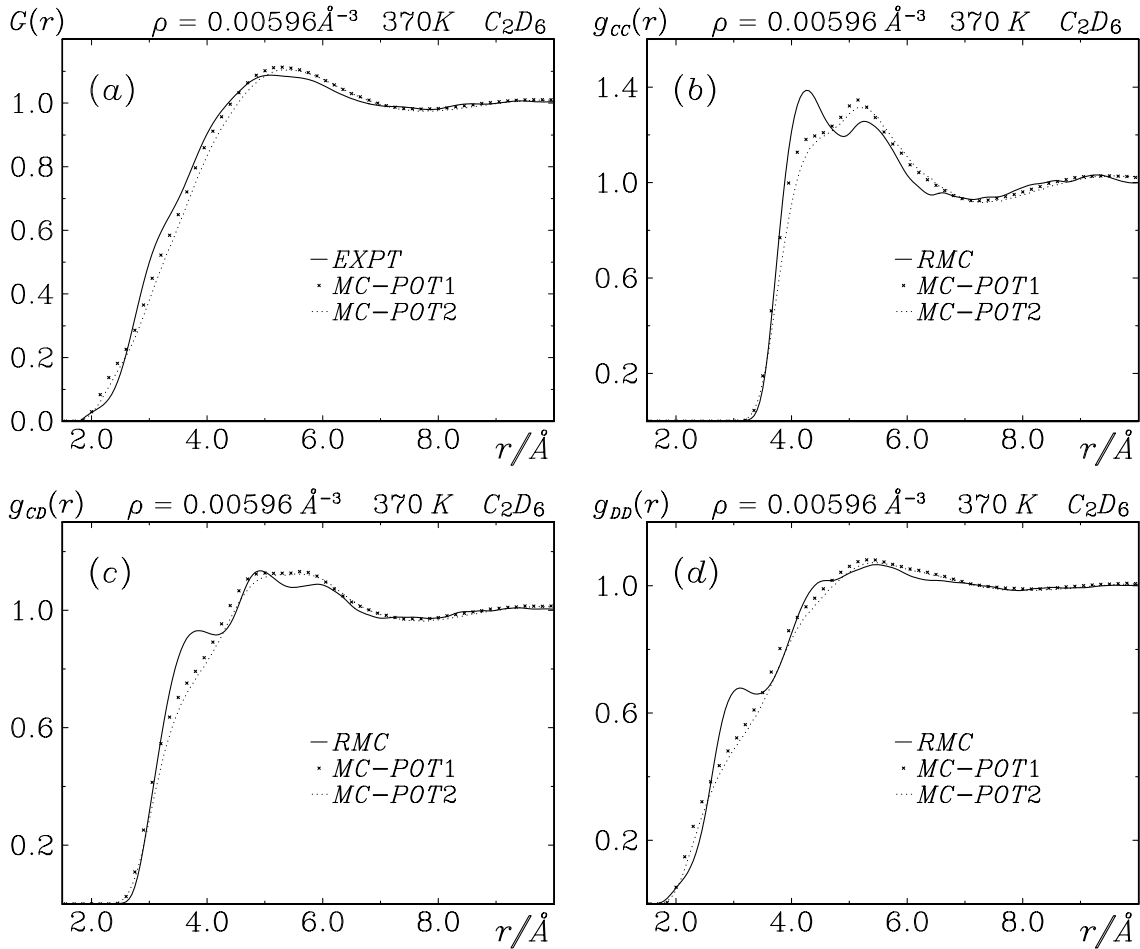


Abbildung 4.7: Ergebnisse der Monte Carlo Simulationen für C_2D_6 bei $T = 370\text{ K}$ und $\rho = 0.00596\text{ \AA}^{-3}$ mit aus der Literatur entnommenen Acht-Zentren-Potentialen ($MC-POT1 = Williams [148]$, $MC-POT2 = Kaminski et al. [144]$): a) Gesamtverteilungsfunktion im Vergleich mit dem Experiment [142] sowie b)-d) Atompaarkorrelationsfunktionen im Vergleich mit den Ergebnissen der RMC Simulationen.

$q_D = -0.06e$) wurden Lit. [144] entnommen. Zusätzlich wurde die intramolekulare Rotation der Methylgruppen zugelassen und die intramolekulare Energie nach Gl. 4.1 mit dem Wert von $u_0 = 12.25\text{ kJ mol}^{-1}$ [157] für die Rotationsbarriere in die Berechnung der gesamten potentiellen Energie einbezogen.

Jede Simulation bestand aus 500 Simulationsschritten bis zum Erreichen des energetischen Gleichgewichtszustandes. In der Mittelungsphase wurden 2000 Simulationsschritte durchgeführt. Außerdem wurde nach jeweils 50 Simulationsschritten die aktuelle Konfiguration für die spätere Berechnung der intermolekularen Winkelverteilungen gespeichert.

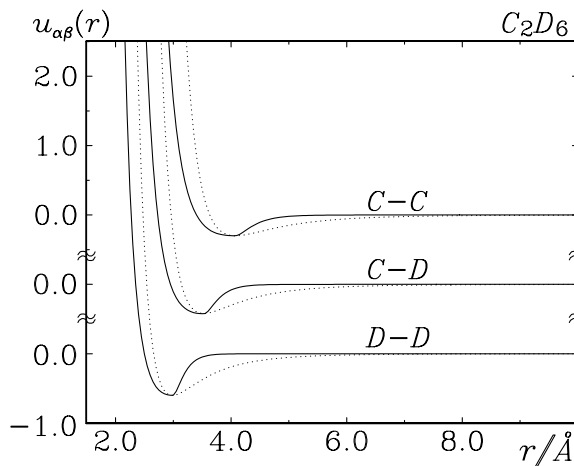


Abbildung 4.8: Paar-Potentialkurven für das in dieser Arbeit entwickelte Potential (durchgezogene Linie) für fluides Ethan. Zum Vergleich sind die (12-6)-Lennard-Jones Potentiale (gestrichelte Linie) dargestellt, die jeweils dieselbe Position des Potentialminimums aufweisen.

Atomsorten	σ [Å]	ϵ [kJ/mol]	n_1	m_1	n_2	m_2	r_{min} [Å]	v [Å]
CC	3.40	0.30	12	2	24	16	4.07	0.145
CD	2.95	0.42	12	2	24	19.5	3.53	0.149
DD	2.50	0.60	12	2	24	23	2.99	0.153

Tabelle 4.6: Parameter (σ , ϵ , n_1 , m_1 , n_2 , m_2) für das in dieser Arbeit entwickelte und in den MC Simulationen verwendete Potential für fluides Ethan (s. Gln. 2.20-2.22 sowie 4.2-4.3 und Text). r_{min} ist das Potentialminimum und die Intervallgrenze, v entspricht der Verschiebung der Potentialkurve im zweiten Intervall.

Aus Abb. 4.9 ist ersichtlich, daß für alle Dichten eine gute Übereinstimmung zwischen der simulierten und der experimentellen Gesamtverteilungsfunktion erzielt werden konnte. Die resultierenden Atomparkorrelationsfunktionen sind in Abb. 4.10 dargestellt.

Es stellte sich heraus, daß die Verteilung des intramolekularen Drehwinkels γ im untersuchten thermodynamischen Bereich von der Dichte unabhängig ist. Daher war der Beitrag der intramolekularen Energie zur gesamten potentiellen Energie des Systems (s. Tab. 4.5) bei allen Simulationen konstant und betrug 1.9 kJ mol^{-1} . Die mittlere intramolekulare Winkelverteilung der Moleküle in fluidem Ethan weicht außerdem nur geringfügig von der für isolierte Monomere simulierten Verteilungsfunktion ab (s. Abb. 4.11). Obwohl ein signifikanter Prozentsatz der Ethan-Moleküle eine deutliche Abweichung von der gestaffelten Konformation aufweist, zeigten Testsimulationen mit starren Molekülen in der gestaffelten Konformation, daß die Atomparkorrelationsfunktionen bei Simulationen mit und ohne Zulassen von intramolekularen Rotationen nahezu ununterscheidbar sind. Dies bestätigt

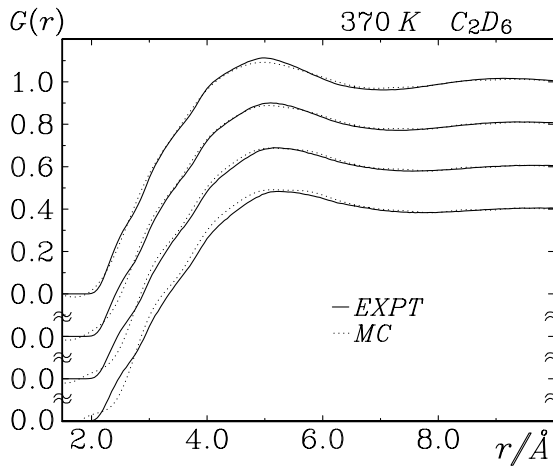


Abbildung 4.9: Durch Neutronenbeugungs-experimente [142] und MC Simulationen bestimmte Gesamtverteilungsfunktionen von deuteriertem Ethan für vier Dichten bei 370 K. Von oben nach unten: $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho = 0.00760 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho = 0.00596 \text{ \AA}^{-3}$ und $\rho = 0.00509 \text{ \AA}^{-3}$.

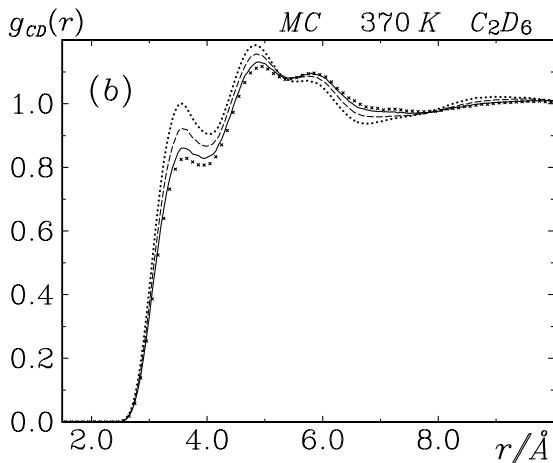
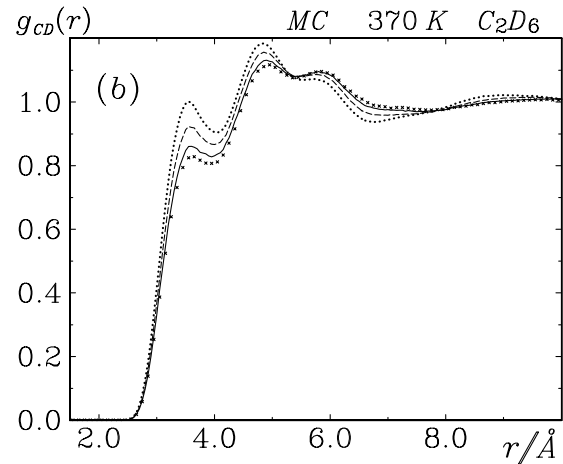
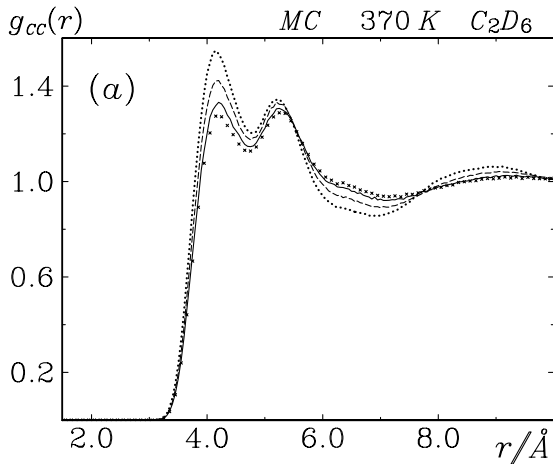


Abbildung 4.10: Durch MC Simulationen bestimmte Atomparkorrelationsfunktionen für fluides Ethan bei vier Dichten und 370 K:

$\times \times \times \times$: $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$,
 - - - - : $\rho = 0.00760 \text{ \AA}^{-3}$,
 : $\rho = 0.00596 \text{ \AA}^{-3}$,
 ——— : $\rho = 0.00509 \text{ \AA}^{-3}$.

die entsprechenden Ergebnisse der MC Simulationen von Kaminski et al. [144] für flüssiges Ethan.

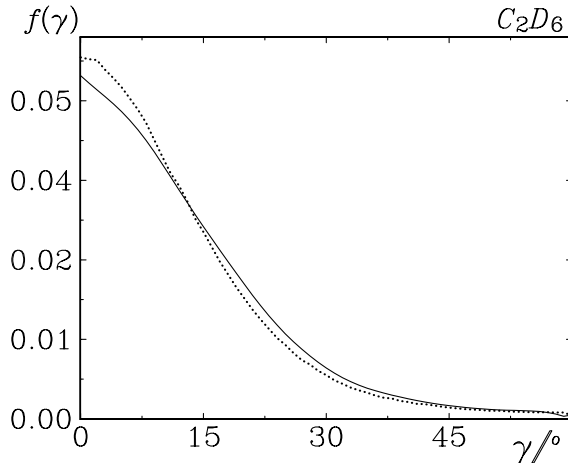


Abbildung 4.11: Mittlere Verteilung des intramolekularen Winkels γ in fluidem Ethan bei $\rho = 0.00509 \text{ \AA}^{-3}$ und $T = 370 \text{ K}$ (durchgezogene Linie) und in einem isolierten Ethan-Molekül (Punkte). $\gamma = 0^\circ$ entspricht der gestaffelten, $\gamma = 60^\circ$ der verdeckten Konformation.

Die mit den MC Simulationen erhaltenen intermolekularen potentiellen Energien stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein (s. Tab. 4.5). Die Differenz zwischen dem experimentellen und dem simulierten Wert ist am geringsten bei der höchsten Dichte, bei der auch die Gesamtverteilungsfunktionen am besten übereinstimmen (vgl. Abb. 4.9).

Die oben dargestellten Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß das in dieser Arbeit entwickelte Potential die intermolekularen Wechselwirkungen und die Nahordnung in fluidem Ethan sowohl im untersuchten thermodynamischen Bereich als auch bei noch höheren Drücken zutreffend beschreibt. Darüber hinaus kann auch die von Sandler et al. experimentell bestimmte $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ -Korrelationsfunktion von flüssigem Ethan bei $T = 105 \text{ K}$ und $\rho = 0.01270 \text{ \AA}^{-3}$ sehr gut reproduziert werden (s. Abb. 4.12).

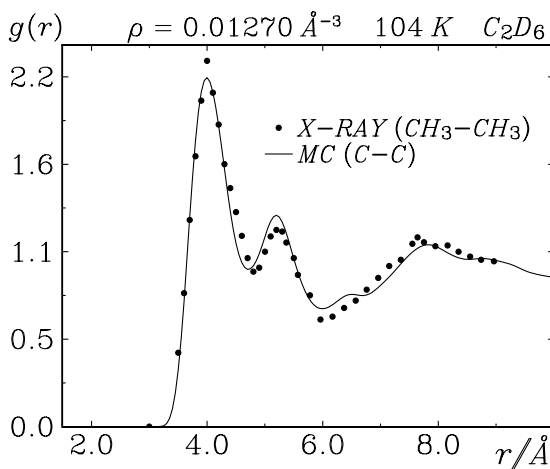


Abbildung 4.12: Durch MC Simulation mit dem in dieser Arbeit entwickelten Potential bestimmte C-C -Korrelationsfunktion von flüssigem Ethan bei $\rho = 0.01270 \text{ \AA}^{-3}$ und $T = 105 \text{ K}$, im Vergleich mit der durch Röntgenbeugungsexperimente von Sandler et al. [140] bestimmten $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ -Korrelationsfunktion.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Atompaarkorrelationsfunktionen

Der in den experimentellen Gesamtverteilungsfunktionen (vgl. Abb. 4.2) sichtbare Dichteeffekt ist auch bei allen mit MC und RMC simulierten Atompaarkorrelationsfunktionen $g(r)$ deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 4.5 und 4.10). Die mit den beiden Methoden erhaltenen $g(r)$ -Funktionen sowie die Zentren-Zentren-Korrelationsfunktionen $g^0(r)$ stimmen für alle untersuchten Dichten gut überein, wie aus Abb. 4.13 hervorgeht.

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.13 für alle Atompaare die Lage der Abstände eingezeichnet, die aus den Strukturdaten für festes monoklines Ethan [138] berechnet wurden. Die Maxima in den simulierten Atompaarkorrelationsfunktionen treten bei Abständen auf, die auch im Festkörper besonders häufig vorkommen, sind aber erwartungsgemäß zu etwas größeren Abständen hin verschoben.

Die Zentren-Zentren-Korrelationsfunktion weist für die kleinste Dichte im Bereich um 5.0 Å ein breites Maximum auf, das sich mit zunehmender Dichte zu kleineren Abständen hin verschiebt. Die aus dieser Funktion berechnete Koordinationszahl (s. Tab. 4.7) nimmt annähernd proportional zur Dichte zu, was auf das Vorliegen einer nicht-gitterähnlichen, statistisch verteilten Anordnung der Molekülzentren hindeutet.

In der D-D-Korrelationsfunktion existiert bei allen Dichten ein ausgeprägtes Maximum im Bereich von 2.9 Å bis 3.1 Å, das sich mit abnehmender Dichte zu kleineren Abständen verschiebt und an Höhe verliert. Das gleiche gilt für den zweiten Peak im Bereich von 4.3 Å bis 4.5 Å. Der dritte Peak im Bereich von 5.2 Å bis 5.7 Å bleibt dagegen nahezu unverändert.

Eine ähnliche Feinstruktur ist auch in der C-D-Korrelationsfunktion zu erkennen. Hier liegen die Positionen der drei Maxima bei 3.7 Å bis 3.9 Å, 4.8 Å bis 4.9 Å und 5.7 Å bis 6.0 Å.

Die C-C-Korrelationsfunktion weist zwei ausgeprägte Maxima im Bereich um 4.2 Å und 5.3 Å auf, was auch die von Sandler et al. [140] durchgeführten Röntgenbeugungsexperimenten ergaben. Damit wird die von Talitskikh et al. [154] geäußerte Vermutung widerlegt, daß der zweite Peak in der g_{CC} -Funktion lediglich ein durch Abbrucheffekte bei der Fouriertransformation des Strukturfaktors produziertes Artefakt sei.

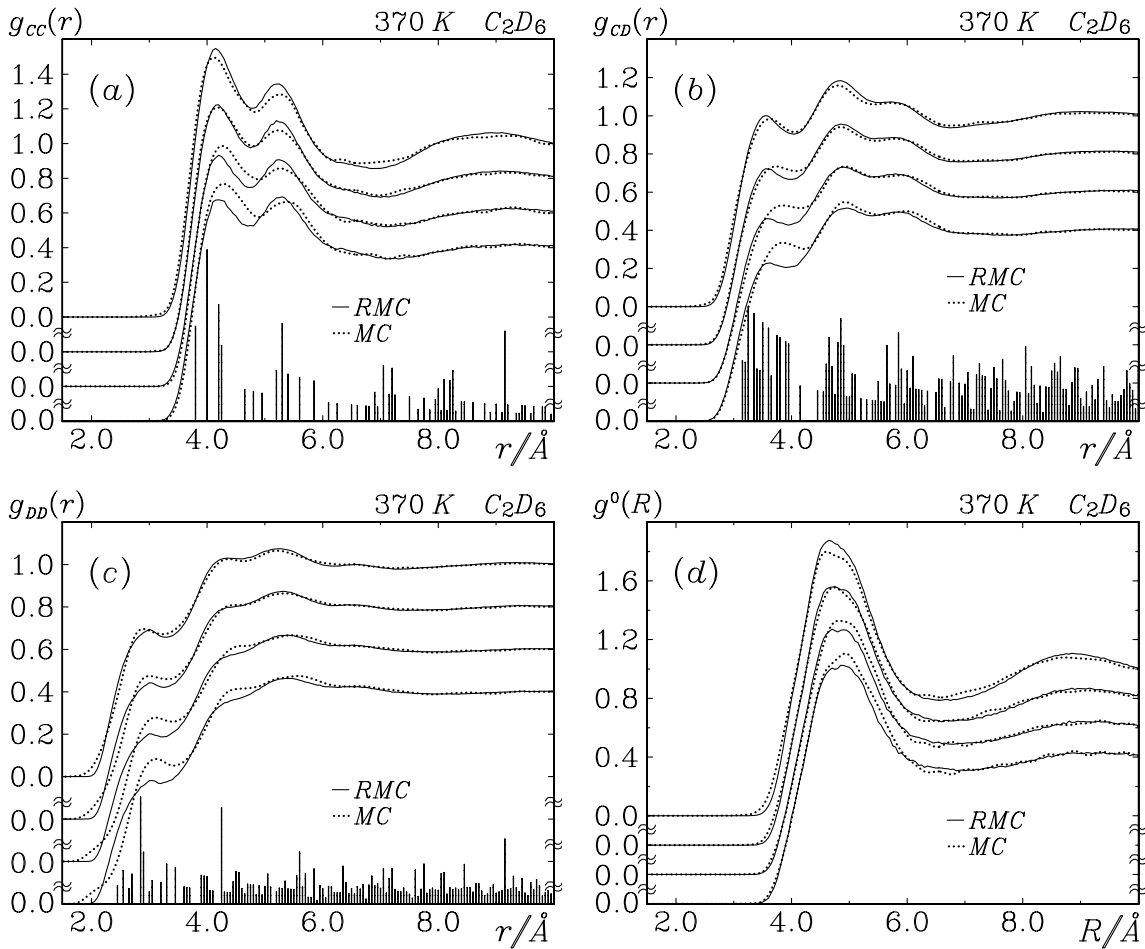


Abbildung 4.13: Vergleich der durch RMC und MC Simulationen bestimmten Atompaar-korrelationsfunktionen (a-c) und Zentren-Zentren-Korrelationsfunktionen (d) von deuteriertem Ethan für vier Dichten bei 370 K. Von oben nach unten: $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho = 0.00760 \text{ \AA}^{-3}$, $\rho = 0.00596 \text{ \AA}^{-3}$ und $\rho = 0.00509 \text{ \AA}^{-3}$. Das Histogramm gibt die Lage der Peaks im Festkörper wieder [138].

4.4.2 Winkelverteilungsfunktionen

Die Anordnung der Moleküle in den jeweils 20 durch RMC und MC erhaltenen Endkonfigurationen für die höchste Dichte ($\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$) wurden mit speziellen Analyseprogrammen näher untersucht.

Zunächst wurde die Verteilung des Winkels ϑ zwischen den Zentren von jeweils drei Molekülen bis zu einer maximalen Schenkellänge von 8 \AA bzw. 12 \AA berechnet. Die gemittelten, auf die statistische Winkelverteilung normierten und leicht geglätteten Funktionen sind in

ρ [\AA^{-3}]	0.00509	0.00596	0.00760	0.00924
r_{max}^0 [\AA]	5.20	5.10	5.05	5.00
N_{RMC}	4.92	5.22	6.60	8.12
N_{MC}	4.78	5.17	6.63	8.18

Tabelle 4.7: Koordinationszahlen N_C für fluides Ethan bei $T = 370$ K und vier Dichten, berechnet durch Integration der aus den MC und RMC Simulationen erhaltenen und mit $4\pi r^2 \rho$ gewichteten Zentren–Zentren–Korrelationsfunktion bis zur Position des ersten Maximums r_{max}^0 und Verdopplung des Ergebnisses.

Abb. 4.14 dargestellt. Die Ergebnisse sind für beide Methoden nahezu identisch. Abgesehen vom ersten Maximum im Bereich um 25° bzw. 40° , das durch die Ausschlußvolumina direkt benachbarter Moleküle verursacht wird, existieren keine bevorzugten Winkel zwischen den Molekülzentren, die auf eine gitterähnliche Anordnung der Moleküle schließen lassen könnten. So würden z.B. bei einer Ähnlichkeit zu der Struktur des festen Ethan 0° und 180° –Winkel bevorzugt auftreten. Die Molekülzentren in fluidem Ethan sind also statistisch verteilt.

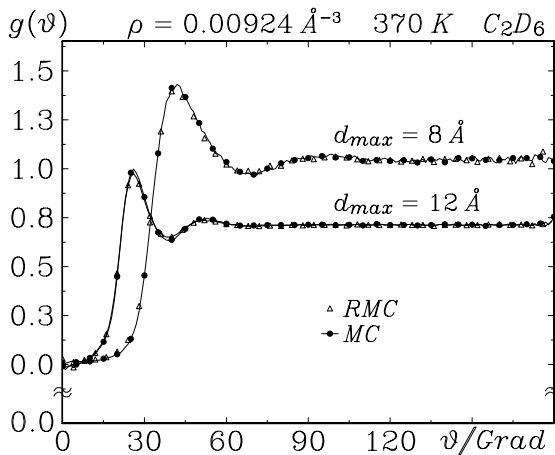


Abbildung 4.14: Verteilung des Winkels ϑ zwischen den Molekülzentren von Ethan bei $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$ und $T = 370$ K, normiert (s. Kap. 2.4) und leicht geglättet, berechnet aus den durch RMC und MC Simulationen erhaltenen Konfigurationen.

Im folgenden soll nun die bereits in Kapitel 4.2 aufgeworfene Frage untersucht werden, ob und falls ja, wie die ausgeprägte Feinstruktur in den Atomparkorrelationsfunktionen durch bestimmte bevorzugte Anordnungen benachbarter Moleküle verursacht wird. Dazu wurden aus den jeweils 20 Endkonfigurationen der MC, RMC und MC_{rnd} Simulationen die Zentren–Zentren–Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen den C–C–Achsen zweier Moleküle (s. Abb. 4.15) berechnet.

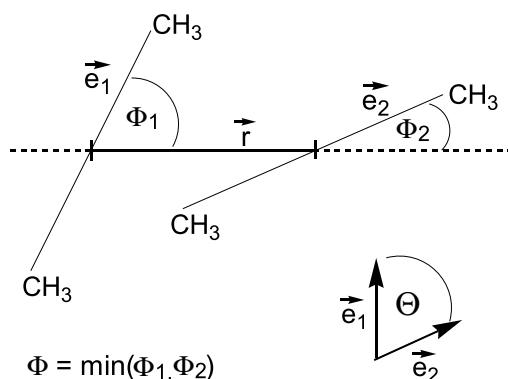


Abbildung 4.15: Definition der Winkel Θ und Φ , die die Orientierung der C–C–Achsen zweier Ethan–Moleküle zueinander beschreiben.

Die in Abb. 4.16 dargestellten Funktionen wurden sowohl auf die statistische Winkelverteilung als auch auf die Zentren–Zentren–Verteilungsfunktion normiert. Die Ergebnisse sind für MC und RMC sehr ähnlich. Oberhalb eines Zentren–Abstandes von ca. 5.5 \AA weisen die Molekülachsen keine bevorzugte Orientierung zueinander auf. Dagegen existiert bei kleineren Zentren–Abständen ein ausgeprägtes Maximum für sehr große Winkel (gegen 180°) und ein zweites, aufgespaltenes Maximum für sehr kleine Winkel (gegen 0°). Diese Maxima werden durch die Wechselwirkung direkt benachbarter Moleküle verursacht. Sie sind in den durch MC_{rnd} erhaltenen Konfigurationen, in denen die Moleküle nahezu ungehindert rotieren konnten, deutlich schwächer ausgeprägt.

Diese Winkelkorrelationen werden also durch die Art und Weise, wie sich die Achsen direkt benachbarter Ethan–Moleküle zueinander anordnen, verursacht. Im folgenden sollen nun die allgemeinen Zusammenhänge zwischen diesen intermolekularen Orientierungen und den Atompaaorkorrelationsfunktionen aufgezeigt werden.

In Hinblick auf dieses Problem läßt sich das Ethan vereinfacht wie ein lineares zweiatomiges Molekül beschreiben. Um die Nahordnung in diesem System *vollständig* zu beschreiben, müßten *alle* theoretisch möglichen Molekülanordnungen in Betracht gezogen werden, was in der Praxis nicht möglich ist. Daher beschränkt man sich bei der Untersuchung intermolekularer Orientierungen in Systemen aus linearen Komponenten üblicherweise auf die Diskussion vier spezieller Orientierungen, die im folgenden mit den Symbolen \mathcal{C} für gekreuzt (crossed), \mathcal{T} für T–förmig (T–shaped), \mathcal{A} für parallel nebeneinander (parallel adjacent) und \mathcal{E} für parallel hintereinander (parallel end–to–end) bezeichnet werden.

Die intermolekulare Struktur linearer Moleküle in Hinblick auf diese vier Molekülanordnungen wurde bereits früher für ein Modellsystem aus homonuklearen zweiatomigen Molekülen [158–161] detailliert diskutiert, wobei spezielle, mit Hilfe von harmonischen Kugelfunktionen beschreibbare partielle Korrelationsfunktionen verwendet wurden. Auch die

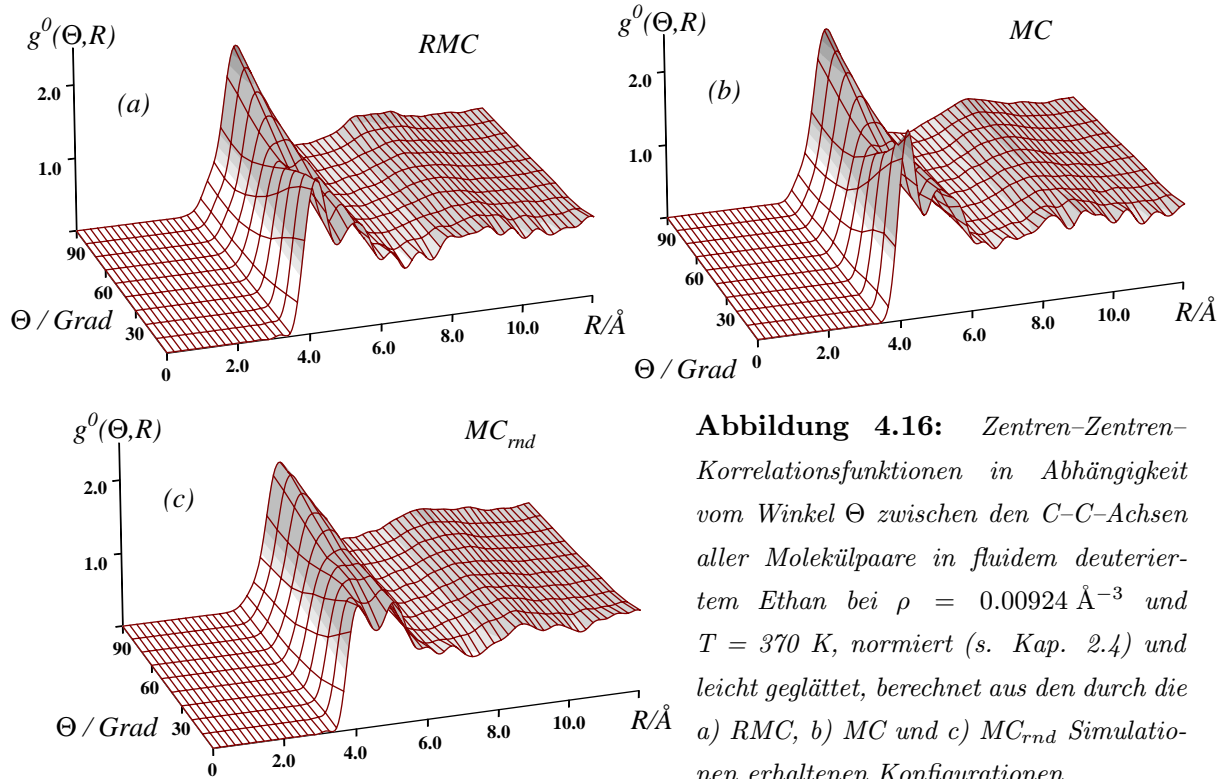


Abbildung 4.16: Zentren-Zentren-Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit vom Winkel Θ zwischen den C-C-Achsen aller Molekülpaare in fluidem deuteriertem Ethan bei $\rho = 0.00924 \text{ Å}^{-3}$ und $T = 370 \text{ K}$, normiert (s. Kap. 2.4) und leicht geglättet, berechnet aus den durch die a) RMC, b) MC und c) MC_{rnd} Simulationen erhaltenen Konfigurationen.

intermolekulare Struktur von flüssigem Ethan bei 105 K wurde bereits in dieser Weise untersucht [143], allerdings auf der Basis von Konfigurationen, die mit dem OPLS-Zwei-Zentren-Potential [151] (s. Kap. 4.1.2) ermittelt wurden. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, daß Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen zu einer Zunahme von \mathcal{T} -Orientierungen bei ca. 4.9 Å und zu einer Abnahme von \mathcal{C} -Orientierungen bei ca. 4.1 Å führen.

Auch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden auf die vier speziellen Grenzfälle für die intermolekulare Orientierung beschränkt. Diese lassen sich durch zwei Winkel eindeutig beschreiben: den oben definierten Winkel Θ und den Winkel Φ , der den kleineren der beiden Winkel (einer für jedes Molekül) zwischen der Molekülachse und der Zentren-Zentren-Verbindungsline angibt (s. Abb. 4.15):

$$\begin{array}{lll}
 + & \mathcal{C} & : \quad \Theta = 90^\circ \quad \text{und} \quad \Phi = 90^\circ, \\
 \vdash & \mathcal{T} & : \quad \Theta = 90^\circ \quad \text{und} \quad \Phi = 0^\circ, \\
 \parallel & \mathcal{A} & : \quad \Theta = 0^\circ \quad \text{und} \quad \Phi = 90^\circ, \\
 -- & \mathcal{E} & : \quad \Theta = 0^\circ \quad \text{und} \quad \Phi = 0^\circ.
 \end{array}$$

Aus den jeweils 20 Endkonfigurationen der in dieser Arbeit präsentierten MC, RMC und

MC_{rnd} Simulationen für $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$ wurden für jede der vier speziellen Anordnungen die Zentren–Zentren–Korrelationsfunktionen $g_X^0(R)$ und die Atomparkorrelationsfunktionen $g_{X,CC}(r)$, $g_{X,CD}(r)$ und $g_{X,DD}(r)$ (mit $X = \mathcal{C}, \mathcal{T}, \mathcal{A}$ und \mathcal{E}) berechnet. Um eine ausreichende statistische Basis für die Funktionen zu gewährleisten, wurden alle Molekülpaare erfaßt, deren Werte für Θ und Φ bis maximal 10° von den oben aufgeführten idealen Werten für die vier speziellen Orientierungen abweichen. Für den Winkel Φ in der \mathcal{A} -Anordnung (parallel nebeneinander) wurde eine Toleranz von 20° zugelassen, um auch die bei kleinen Abständen sterisch stark begünstigten leicht versetzt parallelen Molekülanordnungen zu erfassen.

In Abb. 4.17 sind die Zentren–Zentren–Korrelationsfunktionen für die vier Orientierungen in leicht geglätteter Form dargestellt. Die Funktionen der MC und RMC Simulationen stimmen gut überein, während die Maxima für die MC_{rnd} Simulationen deutlich schwächer ausgeprägt sind. Die Reihenfolge der Maxima der vier Anordnungen folgt der allgemein für lineare Moleküle geltenden Regel [159, 162], wonach mit zunehmendem Abstand die \mathcal{C} , \mathcal{A} , \mathcal{T} und \mathcal{E} -Orientierung bevorzugt auftritt. Das Maximum der \mathcal{A} -Anordnung liegt bei ca. 4.3 \AA und kann bei diesem kurzen Abstand hauptsächlich auf die leicht versetzte Anordnung zurückgeführt werden. Diese Orientierung trägt offensichtlich wesentlich zu dem ausgeprägten ersten Peak des gespaltenen Maximums in der Funktion $g^0(\Theta, R)$ für kleine Werte von Θ bei (Abb. 4.16a,b). Das Maximum in der Funktion $g_{\mathcal{T}}^0(R)$ im Bereich um 5.1 \AA kann dagegen mit dem Maximum in der Funktion $g^0(\Theta, R)$ für große Werte von Θ in Verbindung gebracht werden. Daraus läßt sich schließen, daß die Form der Funktion $g^0(\Theta, R)$ in Abb. 4.16 direkt auf bestimmte bevorzugte Molekülanordnungen zurückgeführt werden kann.

Die in Abb. 4.17 dargestellten Potentialkurven für die mittlere Wechselwirkungsenergie eines Molekülpaars wurden durch MC Simulationen mit einem System aus zwei Ethan-Molekülen unter Verwendung des in dieser Arbeit entwickelten Potentials ermittelt. Hierzu wurden die beiden Moleküle zunächst in der jeweiligen speziellen Orientierung in einem bestimmten Zentrenabstand voneinander plaziert. In jedem Simulationsschritt wurde dann ausschließlich die intramolekulare Drehung der Methylgruppen zugelassen, die Lage der Molekülachsen und die Zentrenpositionen blieben unverändert. Im Verlaufe der Simulation wurde die inter- und intramolekulare potentielle Energie der beiden Moleküle gemittelt. Diese Simulationen wurden für alle vier speziellen Orientierungen und eine Reihe von Zentrenabständen durchgeführt, woraus sich die entsprechenden Energieverläufe in Abhängigkeit vom Zentrenabstand ergaben.

Die Minima dieser Potentialfunktionen für isolierte Molekülpaare liegen jeweils im gleichen

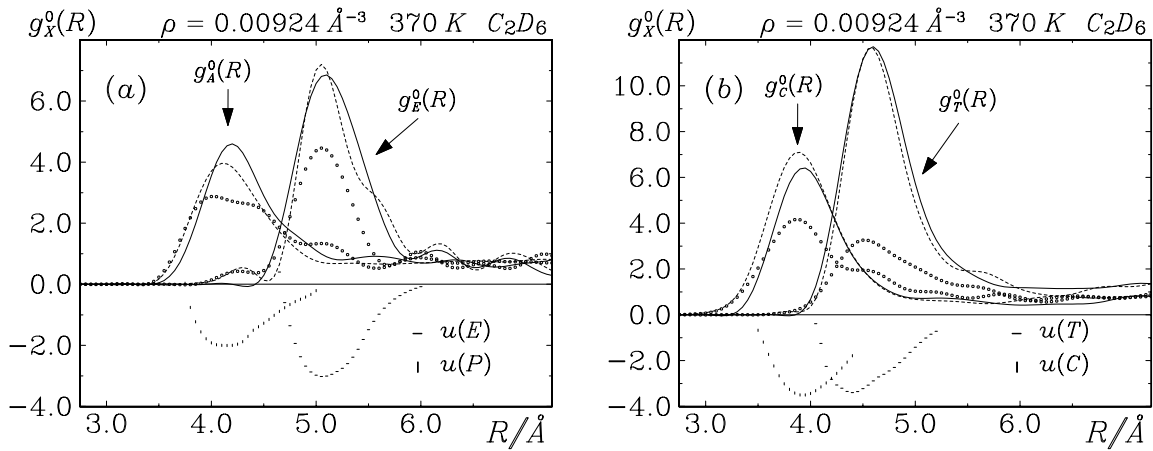


Abbildung 4.17: Zentren–Zentren–Korrelationsfunktionen für die vier speziellen Anordnungen a) parallel hintereinander (\mathcal{E}), parallel nebeneinander (\mathcal{A}) und b) gekreuzt (\mathcal{C}), T -förmig (\mathcal{T}) in fluidem Ethan für $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$ und $T = 370 \text{ K}$, berechnet aus den durch MC (durchgezogene Linie), RMC (gestrichelte Linie) und MC_{rnd} Simulationen (Punkte) erhaltenen Konfigurationen. $u(X)$ ist die Potentialkurve, die sich aus der durch MC Simulationen von zwei isolierten Molekülen in der jeweiligen Anordnung ($X = \mathcal{A}, \mathcal{E}, \mathcal{C}$ und \mathcal{T}) berechneten gemittelten inter- und intramolekularen potentiellen Energie ergibt. Dabei tragen alle Methylgruppen–Orientierungen entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeitsdichte zur Gesamtenergie bei.

Bereich wie die Maxima der entsprechenden Zentren–Zentren–Korrelationsfunktionen in fluidem Ethan. Die Moleküle haben also die Tendenz, bei einem bestimmten Zentrenabstand die für diesen Abstand energetisch günstigste Paar–Orientierung einzunehmen.

Die Atomparkorrelationsfunktionen für die vier speziellen Anordnungen sind in Abb. 4.18 dargestellt. Auch hier stimmen die Resultate für RMC und MC gut überein, während die MC_{rnd} –Funktionen deutlich abweichen und insgesamt weniger strukturiert sind. Der Beitrag dieser winkelabhängigen Atomparkorrelationsfunktionen ist zum Teil direkt in den Atomparkorrelationsfunktionen von RMC und MC (vgl. Abb. 4.13) sichtbar.

So stimmt die Position des ersten Maximums in der C–C–Korrelationsfunktion bei 4.1 \AA in Abb. 4.13a gut mit den Positionen der Maxima für die \mathcal{C} , \mathcal{T} und \mathcal{A} –Orientierungen überein. Das zweite Maximum bei 5.3 \AA wird dagegen nicht nur durch ein verstärktes Auftreten der \mathcal{T} –Anordnungen verursacht [143, 158], sondern u.a. auch durch eine erhöhte Anzahl von \mathcal{E} –Orientierungen. Die beiden ersten Maxima in der C–D–Korrelationsfunktion (Abb. 4.13b) und das erste Maximum in der D–D–Korrelationsfunktion (Abb. 4.13c) können mit einem verstärkten Auftreten der \mathcal{E} –, \mathcal{T} – und \mathcal{C} –Anordnungen in Verbindung gebracht werden. Das zweite Maximum in der D–D–Korrelationsfunktion bei 4.2 \AA korreliert mit entsprechenden

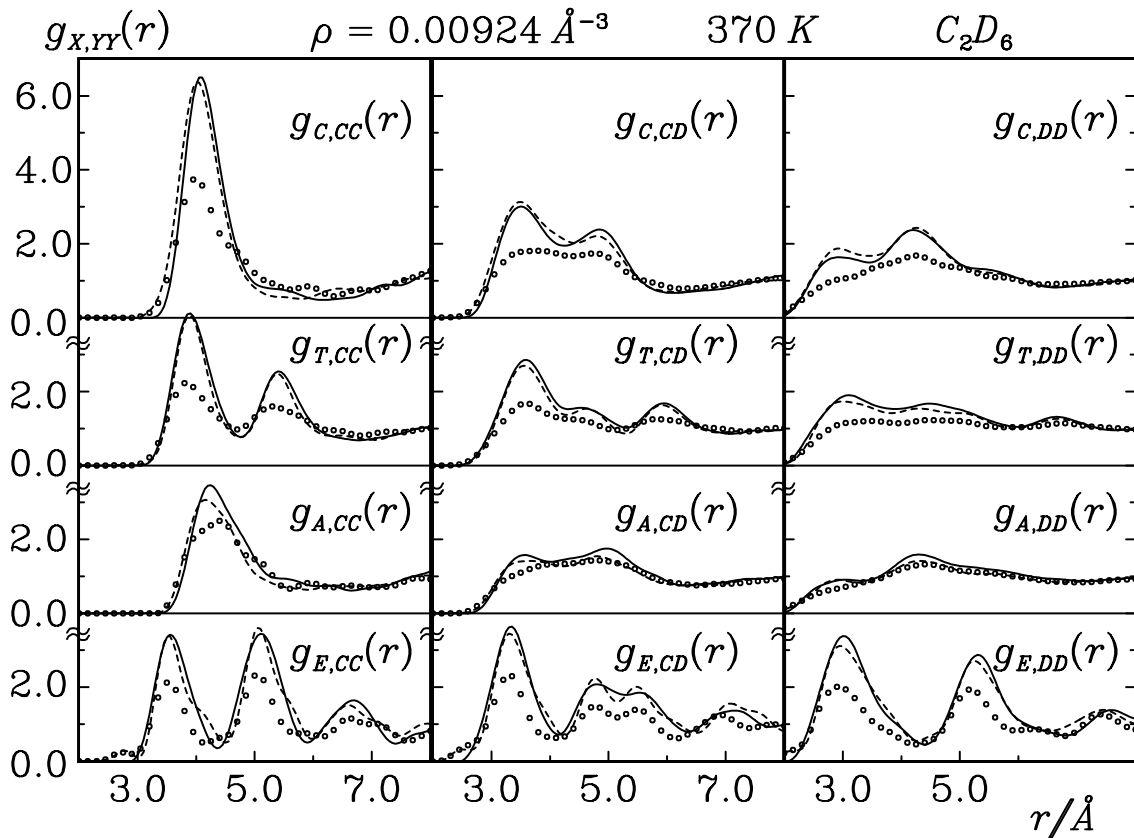


Abbildung 4.18: Atumpaarkorrelationsfunktion für die vier speziellen Anordnungen zweier Moleküle in fluidem Ethan bei $\rho = 0.00924 \text{ \AA}^{-3}$ und $T = 370 \text{ K}$, berechnet aus den durch MC (durchgezogene Linie), RMC (gestrichelte Linie) und MC_{rnd} Simulationen (Kreise) erhaltenen Konfigurationen. Von oben nach unten: gekreuzt (\mathcal{C}), T-förmig (\mathcal{T}), parallel nebeneinander (\mathcal{A}) und parallel hintereinander (\mathcal{E}).

Maxima für die Anordnungen \mathcal{T} und \mathcal{C} , und das dritte Maximum in dieser Funktion bei 5.2 \AA mit einem Maximum für die \mathcal{E} -Anordnung.

4.5 Diskussion

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten RMC und MC Simulationen konnten die experimentell bestimmten Gesamtverteilungsfunktionen von fluidem Ethan gut reproduziert werden. Die mit RMC erhaltenen Atumpaarkorrelationsfunktionen, Zentren-Zentren-Korrelationsfunktionen und alle Winkelverteilungsfunktionen stimmen darüber hinaus gut

mit den entsprechenden Ergebnissen der MC Simulationen überein. Dieses bestätigt die Zuverlässigkeit der RMC Simulations-Ergebnisse für dieses System.

Mit dem in den MC Simulationen verwendeten Acht-Zentren-Potential kann außerdem auch die experimentell ermittelte Strukturfunktion von flüssigem Ethan [140] sehr gut beschrieben werden. Daher kann angenommen werden, daß dieses Potential das System Ethan über einen großen thermodynamischen Zustandsbereich zutreffend beschreibt.

Da sich die deutlich asymmetrische Form des Potentialverlaufs mit herkömmlichen Potentialfunktionen nicht beschreiben läßt, wurde sie aus zwei verschiedenen Potentialfunktionen konstruiert, die in der Position ihrer Minima ineinander übergehen. An dieser Position ist daher eine Diskontinuität in der zweiten Ableitung des Potentialverlaufs vorhanden, die aber so gering ist, daß sie keinerlei Auswirkung auf den Ablauf und die Ergebnisse der MC Simulationen hat. In MD Simulationen kann dieses Potential in dieser Form allerdings nicht ohne weiteres eingesetzt werden, da hier die Verschiebung der Teilchen nicht zufällig erfolgt, sondern durch die Kräfte zwischen den Molekülen bestimmt wird. Dies wäre aber mit einer modifizierten Form dieses Potentials möglich, in der die beiden Teile der Potentialfunktion in ihrem Minimum mit Hilfe einer nicht-abschnittweisen mathematischen Beschreibung kontinuierlich ineinander überführt werden, ohne daß der Funktionsverlauf vor und hinter dem Minimum merklich verändert wird.

Die Analyse der Endkonfigurationen ergab, daß die Moleküle in fluidem Ethan hinsichtlich der Lage ihrer Zentren und der Orientierung der Molekülachsen statistisch verteilt sind. Nur bei sehr kleinen Zentrenabständen sind bevorzugte Orientierungen zweier benachbarter Moleküle zueinander festzustellen, wobei es für jeden Zentrenabstand eine Vielzahl bestimmter bevorzugter Orientierungen gibt. Dies bestätigt, daß die Untersuchungen zur Orientierung zweiatomiger homonuklearer Moleküle von Street und Tildesley [159] auch auf fluides Ethan anwendbar sind. Diese Korrelationen direkt benachbarter Moleküle sind für die Maxima und Minima in den Atomparkorrelationsfunktionen verantwortlich, wie am Beispiel der vier untersuchten repräsentativen Anordnungen zweier Moleküle (gekreuzt, T-förmig, parallel hintereinander und parallel nebeneinander) bewiesen werden konnte. Damit konnte auch gezeigt werden, daß die Aufspaltung des Maximums der C-C-Korrelationsfunktion nicht nur auf das bevorzugte Auftreten T-förmiger Orientierungen aufgrund der Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung zurückzuführen ist, wie es frühere Veröffentlichungen zu flüssigem Ethan [143, 159] nahelegen, sondern auch auf weitere, im Vergleich zu einer statistischen Molekülachsenverteilung energetisch bevorzugte Orientierungen.

5 Geschmolzenes Zinkchlorid

Geschmolzenes ZnCl_2 hat eine Reihe von Eigenschaften, die es deutlich von anderen MX_2 -Schmelzen ($M = \text{Metall-Kation}$, $X = \text{Halogen-Anion}$) unterscheiden. So sind die elektrische Leitfähigkeit [163] und die ionische Diffusion [164, 165] sehr gering. Der Schmelzpunkt von ZnCl_2 ist mit 590 K relativ niedrig [165]. Nahe des Schmelzpunktes hat die Flüssigkeit eine hohe Viskosität [166, 167], die mit steigender Temperatur stark abnimmt [168]. Diese Eigenschaften machen geschmolzenes ZnCl_2 für technologische Anwendungen interessant [8], z.B. für den Einsatz als Lösungsmittel und als Katalysator im Hydro-Crack-Prozeß [169, 170].

Die Überführung der Schmelze in den Glas-Zustand durch Absenken der Temperatur unterhalb des Glaspunktes von 388 K [171] gelingt relativ leicht. ZnCl_2 -Glas weist für den nahen Infrarot-Bereich eine besonders hohe Durchlässigkeit auf, was eine industrielle Verwendung als Transmissionsmedium in diesem Spektralbereich ermöglicht [171].

Aufgrund dieser interessanten Eigenschaften haben sich in der Vergangenheit bereits zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Struktur und den zugrundeliegenden Wechselwirkungen in den verschiedenen Zustandsformen des ZnCl_2 beschäftigt. Die wichtigsten bisherigen Forschungsergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengefaßt.

5.1 Stand der Forschung

5.1.1 Experimentelle Untersuchungen

A. Kristallines Zinkchlorid

Anfangs deuteten die Ergebnisse von Debye-Scherrer-Aufnahmen [172] und Raman-Messungen [173] auf eine CdI_2 -Struktur mit einer kubisch dichten Packung von Chlor-Ionen mit Zink-Ionen in den Oktaederlücken hin. Dieses Strukturmodell mit 6-fach koordiniertem Zink wurde 1959 von Brehler [174] widerlegt, der insgesamt drei verschiedene Modifikationen des kristallinen ZnCl_2 unterschied: Durch schnelles Abkühlen der Schmelze entsteht die α -Modifikation, durch langsames Abkühlen die β -Modifikation und durch Kristallisation aus der konzentrierten wässrigen Lösung die γ -Modifikation. Mit Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmte Brehler die Strukturen dieser Modifikationen, die große

Ähnlichkeiten aufweisen: die Anionen liegen in einer kubisch (α und γ) bzw. hexagonal (β) dichtesten Packung vor, die Zink-Ionen besetzen 1/4 der Tetraederlücken. Die so entstehenden ZnCl_4 -Tetraeder sind über die Chlor-Ionen eckenverknüpft. Während sich im γ - ZnCl_2 eine Schichtstruktur (HgI_2 -Struktur) ausbildet, liegt sowohl im α - als auch im β - ZnCl_2 ein dreidimensionales unendliches Tetraedernetzwerk vor. Die Strukturen für die α - und β -Modifikation wurden ein Jahr später von Oswald und Jaggi [175] bestätigt.

Allerdings berichteten 1978 Brynestad und Yakel [176,177], daß alle drei Modifikationen auf die Kontaminierung durch Wasser im Kristall zurückzuführen seien, und führten Röntgenbeugungsuntersuchungen an unter Helium-Schutzgas hergestellten ZnCl_2 -Proben durch. Die von ihnen gefundene Struktur mit einer – wie in der β -Modifikation – hexagonal dichtesten Anionen-Substruktur wird als δ - ZnCl_2 bezeichnet. Auch hier liegt ein Netzwerk eckenverknüpfter ZnCl_4 -Tetraeder vor (s. Abb.5.1). Die Teilchendichte beträgt 0.0395 \AA^{-3} , der kleinste Zink-Chlor-Abstand 2.28 \AA . Dieses Ergebnis wurde schließlich 1982 durch Neutronenbeugungsuntersuchungen von Desa et al. [178] bestätigt.

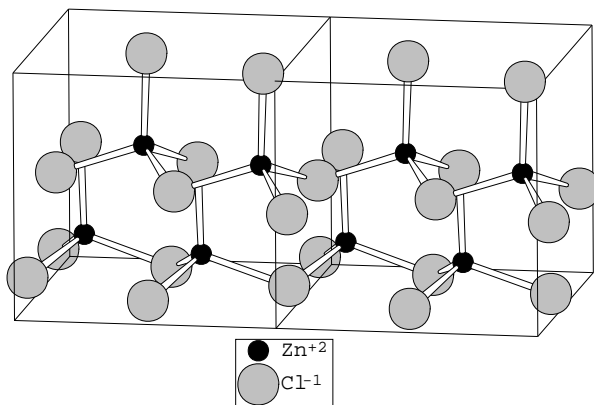


Abbildung 5.1: Struktur des kristallinen δ - ZnCl_2 [176].

B. Glasförmiges Zinkchlorid

Mit Neutronenbeugungs- [179] und Röntgenbeugungsuntersuchungen [178] konnte eindeutig belegt werden, daß auch im Glas reguläre ZnCl_4 -Tetraeder vorliegen. Weitere experimentelle Untersuchungen ließen darüber hinaus zunächst auf eine Ähnlichkeit der Glasstruktur mit der Struktur des festen α - ZnCl_2 (spektroskopische Untersuchungen von Angell und Wong [180]) oder γ - ZnCl_2 (Röntgenbeugungsuntersuchungen von Imaoka et al. [181]) schließen.

Dagegen stellten Desa et al. [178] 1982 auf der Basis ihrer Neutronenbeugungsuntersuchungen ein Strukturmodell auf, wonach die Chlor-Substruktur aus einer zufällig dicht gepackten Anordnung besteht, die nicht bevorzugt einer der Festkörpermodifikationen zugeordnet werden kann. Die Zink-Ionen besetzen 1/4 der Tetraederlücken in der Weise,

daß ein eckenverknüpftes Tetraeder-Netzwerk entsteht. Außerdem wurde durch diese Untersuchung belegt, daß im Strukturfaktor des glasförmigen ZnCl_2 , wie in vielen anderen Gläsern auch (z.B. $\text{SiO}_2, \text{GeO}_2$), bei sehr kleinen κ -Werten ein Maximum existiert, das als "Prepeak" bezeichnet wird. Für glasförmiges ZnCl_2 befindet es sich bei $\kappa = 1.09 \text{ \AA}^{-1}$. Die Bedeutung dieses Prepeak wird in einer Reihe von theoretischen Untersuchungen intensiv diskutiert (s. Kapitel 5.1.2.).

C. Geschmolzenes Zinkchlorid

Frühe Raman-Untersuchungen [182, 183] und Ultraschall-Messungen an geschmolzenem ZnCl_2 deuten zunächst auf die Existenz von ionischen Komplexen kleiner bis mittlerer Größe mit ZnCl_6^{4-} -Einheiten [172, 173, 182] bzw. ZnCl_4^{2-} -Einheiten [167, 183] hin. Später kamen Angell und Wong [180] aufgrund ihrer Infrarot-, Fern-Infrarot- und Raman-Untersuchungen aber zu dem Schluß, daß es sich bei geschmolzenem ZnCl_2 um eine "Netzwerk-Flüssigkeit" aus anionenverbrückten ZnCl_4 -Tetraedern handelt. Wie für das ZnCl_2 -Glas (s.o), fanden sie auch für die Struktur der Schmelze eine starke Ähnlichkeit zu festem α - ZnCl_2 .

Die erste Gesamtverteilungsfunktion von geschmolzenem ZnCl_2 wurde 1981 von Triolo und Narten [184] durch Röntgenbeugung bei $T = 596 \text{ K}$ und $\rho = 0.01119 \text{ \AA}^{-3}$ ermittelt. Mit Hilfe einer Strukturfunktion berechneten sie die mittleren Abstände und die Koordinationszahlen für die einzelnen Atompaare und schlossen daraus auf eine dicht gepackte Anionensubstruktur mit den Zink-Ionen in den Tetraederlücken.

Durch Neutronenbeugungsmessungen an isotopensubstituiertem geschmolzenen ZnCl_2 bei $T = 873 \text{ K}$ ermittelten Biggin und Enderby [185] 1981 die partiellen Strukturfaktoren und die Atompaarkorrelationsfunktionen. Bemerkenswert ist hier der Zink-Zink-Strukturfaktor, der einen ausgeprägten Prepeak bei ca. 0.9 \AA^{-1} aufweist. Aus den Koordinationszahlen (s. Tab. 5.1) schlossen die Autoren auf eine Ähnlichkeit der Struktur mit festem γ - ZnCl_2 .

Takagi und Nakamura [188, 192] führten 1982 Röntgenbeugungsmessungen bei $T = 603 \text{ K}$ durch und kamen aufgrund von Peak-Fits zu dem Ergebnis, daß in der Schmelze bevorzugt lokale Struktureinheiten aus eckenverknüpften Tetraedern vorkommen, die so miteinander verknüpft sind, daß ein Cl-Cl-Cl-Winkel von 180° entsteht, wie er auch für alle vier diskutierten Festkörperstrukturen typisch ist. Die Struktur von geschmolzenem ZnCl_2 kann daher nach Ansicht der Autoren nicht auf eine bestimmte Festkörperstruktur zurückgeführt werden.

Mit Neutronenbeugungsmessungen bei $T = 603 \text{ K}$ und $T = 873 \text{ K}$ stellten Allen et al. [187]

Ref.	Methode	Zustand	T [K]	r_{ZnCl}^{max} [Å]	r_{ClCl}^{max} [Å]	r_{ZnZn}^{max} [Å]	r_{ZnCl}^{max} (2) [Å]
[177]	Röntg.	Kristall	298	2.27 ^a (4)	3.77 ^a (12)	3.67 ^a (4)	4.41 ^a (6)
[186]	EXAFS	Glas	298	2.34 (5.2)	— —	— —	— —
[178]	Neutr.	Glas	298	2.29 (3.8)	3.72 ^b (9.6 ^c)	3.72 ^b (4 ^d)	— —
[185]	Neutr.(I)	Schmelze	600	2.29 (4.3)	3.71 (8.6)	3.8 (4.7)	4.5 —
[187]	Neutr.	Schmelze	603	2.28 (3.93)	3.79 ^b —	— —	— —
[187]	Neutr.	Schmelze	873	2.29 (3.67)	3.85 ^b —	— —	— —
[184]	Röntg.	Schmelze	596	2.29 (4 ^d)	3.85 ^c (12 ^c)	3.66 ^c (4 ^c)	— —
[188]	Röntg.	Schmelze	603	2.31 (3.82)	3.76 ^b (12 ^c)	3.76 ^b —	4.37 ^c (8 ^c)
[189]	Röntg.	Schmelze	623	2.30 (4)	3.70 ^c (12 ^d)	3.70 ^c (4 ^d)	— —
[189]	Röntg.	Schmelze	853	2.30 (4)	3.78 ^c (12 ^d)	3.78 ^c (4 ^d)	— —
[190]	EDXD	Schmelze	623	2.30 (4.0)	3.76 ^c (12 ^d)	3.76 ^c (4 ^d)	4.27 ^c (8.85 ^c)
[190]	EDXD	Schmelze	873	2.30 (3.9)	3.85 ^c (12 ^d)	3.85 ^c (4 ^d)	4.39 ^c (8.31 ^c)
[186]	EXAFS	Schmelze	603	2.35 (5.1)	— —	— —	— —
[191]	EXAFS	Schmelze	613	2.31 (4.3)	— —	— —	— —

Tabelle 5.1: Lage der ersten Maxima in den Atumpaarkorrelationsfunktionen und Koordinationszahlen (in Klammern), bestimmt aus den experimentell erhaltenen Gesamtverteilungsfunktionen für $ZnCl_2$. Unter $r_{ZnCl}(2)$ sind die Werte für die zweite Zink-Chlor-Koordinationsosphäre aufgeführt. Bedeutung der Abkürzungen: Neutr. = Neutronenbeugung, Neutr.(I) = Neutronenbeugung mit Isotopensubstitutions-Methode (hier wurden die Atumpaarkorrelationsfunktionen direkt experimentell bestimmt), Röntg. = Röntgenbeugung, EDXD = energiedispersive Röntgenbeugung, EXAFS = Röntgen-Absorptions-Spektroskopie. Bedeutung der Indizes: a) gemittelter Wert b) Position des zweiten Hauptpeaks der Gesamtverteilungsfunktion, c) durch Anpassung von Gauß-Funktionen an die Gesamtverteilungsfunktion oder durch Modell-Rechnung ermittelter Wert und d) Eingabe-Wert.

1991 fest, daß die $ZnCl_4$ -Einheiten mit steigender Temperatur stabil bleiben, während der Prepeak etwas an Höhe verliert und sich zu kleineren κ -Werten verschiebt.

1997 führten Neufeind et al. [189] Röntgenbeugungsmessungen mit hochenergetischen Photonen im Temperaturbereich zwischen $T = 623$ K und $T = 853$ K durch. Auf der Basis eines theoretischen Modells ermittelten sie durch Kombination ihrer Ergebnisse mit früheren Neutronenbeugungsmessungen [187] die partiellen Strukturfaktoren, erhielten allerdings im Zink-Zink-Strukturfaktor keinen Prepeak.

Schließlich wurde in diesem Arbeitskreis geschmolzenes $ZnCl_2$ bei $T = 593$ K mit Röntgen-

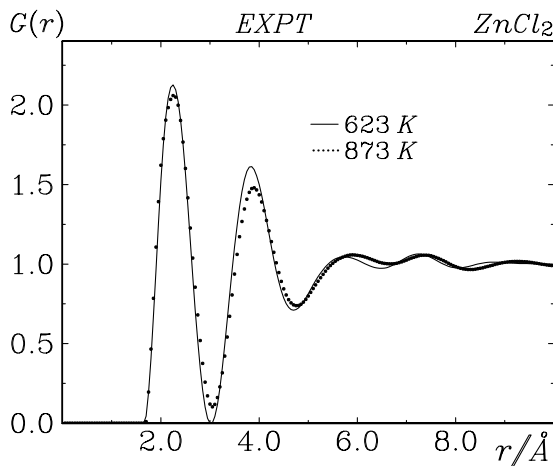


Abbildung 5.2: Durch energiedispersive Röntgenbeugungsmessungen (EDXD) [190, 194] bestimmte Gesamtverteilungsfunktionen von ZnCl_2 bei $T = 623 \text{ K}$ und $T = 873 \text{ K}$.

beugung [193] und bei $T = 623 \text{ K}$ und $T = 873 \text{ K}$ mit energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXD) [190, 194] untersucht (s. Abb. 5.2). Die durch Anpassung von Gauß-Funktionen und Kombination mit Neutronenbeugungsdaten [185] ermittelten Abstände und Koordinationszahlen stimmen gut mit dem von Takagi und Nakamura [192] aufgestellten Modell überein, wonach eckenverknüpfte Tetraeder mit einem Cl–Cl–Cl–Winkel von 180° die Struktur in der Schmelze bestimmen.

Die aus diesen Experimenten bestimmten bzw. abgeleiteten Peakpositionen und Koordinationszahlen sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt.

5.1.2 Theoretische Untersuchungen und Potentialmodelle

Während die Struktur von kristallinem ZnCl_2 experimentell aufgeklärt werden konnte, basieren die oben aufgeführten Strukturmodelle für glasförmiges und geschmolzenes ZnCl_2 auf den relativ wenigen Strukturinformationen wie Peak-Positionen und Koordinationszahlen, die sich direkt aus der Gesamtverteilungsfunktion ableiten lassen. 1990 wurden die Gesamtverteilungsfunktion von glasförmigem ZnCl_2 [178] und die experimentell bestimmten Atomparkorrelationsfunktionen von geschmolzenem ZnCl_2 [185] dazu genutzt, um in RMC Simulationen [74, 195, 196] die Struktur dieser Systeme zu modellieren. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß sich glasförmiges und geschmolzenes ZnCl_2 strukturell sehr ähneln: Die Anionen sind hexagonal dicht gepackt, und die Zink-Ionen sind verzerrt tetraedrisch von den Chlor-Ionen umgeben, wobei sich auch Elemente von planarer und kubischer Symmetrie ausbilden. Diese ZnCl_x -Polyeder sind über gewinkelte Zn–Cl–Zn-Brücken eckenverknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus.

Allerdings steht dieses Strukturmodell bezüglich der lokalen Struktureinheiten in Widerspruch zu den experimentellen Daten für den Festkörper, wo die Existenz hochsymmetrischer Tetraeder nachgewiesen wurde. Der Vergleich der RMC-Resultate mit den Ergebnissen anderer Methoden wie MD oder MC, die auf Potentialen basieren, ist daher unbedingt erforderlich. Die Entwicklung geeigneter Potentialmodelle zur korrekten Beschreibung der Struktur der ZnCl_2 -Schmelze hat sich jedoch als besonders schwierig erwiesen, insbesondere im Hinblick auf zwei experimentell belegte Struktureigenschaften:

- Die Lage des ersten Hauptpeaks in der Zink-Zink-Korrelationsfunktion, der sein Maximum im Bereich zwischen 3.66 Å und 3.92 Å aufweist (s. Tab. 5.1), während man aufgrund der hohen Abstoßung der doppelt geladenen Kationen einen deutlich größeren Abstand erwartet.
- Der Prepeak im Strukturfaktor bei $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ [187, 192, 197], der seinen Ursprung in der Zink-Substruktur des Systems hat [185].

Daher wird in der Literatur intensiv darüber diskutiert, ob sich geschmolzenes ZnCl_2 – wie SrCl_2 und BaCl_2 – durch ein ionisches Modell beschreiben läßt [185, 198] oder die Berücksichtigung kovalenter Anteile der Zink-Chlor-“Bindung“ notwendig ist [199, 200].

Im folgenden soll durch den Vergleich verschiedener Metall-Dichloride zunächst die strukturelle Besonderheit des ZnCl_2 verdeutlicht und die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Packungseffekten und Struktur in Kristall und Schmelze erklärt werden. Anschließend werden die verschiedenen bereits bekannten Ansätze zur Entwicklung geeigneter Potentialmodelle für geschmolzenes ZnCl_2 vorgestellt.

a) Das Versagen des einfachen ionischen Modells

Ein ionisches Kristallgitter kann vereinfacht durch ein Modellsystem aus starren, geladenen Kugeln (*charged hard spheres*) beschrieben werden, wobei die Ladung eines Ions gleichmäßig über seine Kugeloberfläche verteilt ist. In diesem idealen Kristall ordnen sich die Ionen so an, daß attraktive Coulomb-Wechselwirkungen maximiert und repulsive Coulomb-Wechselwirkungen minimiert werden [201]. Auf der Basis dieses Modells läßt sich Kristallstruktur von MX_n -Systemen direkt aus dem Verhältnis der Ionenradien r_X/r_M ableiten. Für MX_2 -Systeme sagen diese Regeln für das Radienverhältnis von 1 – 1.37 die Fluorit-Struktur (8-fach-kordiniertes Kation), für 1.37 – 2.44 die Rutil-Struktur (6-fach-kordiniertes Kation) und für Werte > 2.44 die Crystobalit-Struktur (4-fach-kordiniertes Kation) voraus [202].

Mit diesen Regeln läßt sich die kristalline Struktur der MX_2 -Salze mit großen Anionenradien und relativ großen Kationenradien durchaus zutreffend beschreiben, wie am Beispiel verschiedener Metall-Dichloride deutlich wird (vgl. Radienverhältnisse in Tab. 5.2). Die Kristallstruktur wird hier wesentlich durch die starke Abstoßung der doppelt geladenen Kationen bestimmt. BaCl_2 kristallisiert wie erwartet in der Fluorit-Struktur, in der sich der kürzeste Kation-Kation-Abstand bei ungefähr dem doppelten Wert des kürzesten Kation-Anion-Abstandes befindet. Dies trifft trotz des etwas zu hohen Radienverhältnisses auch noch für SrCl_2 zu.

Mit abnehmendem Kationenradius werden dagegen Abweichungen von den Regeln deutlich. CaCl_2 kristallisiert noch in der erwarteten Rutil-Struktur. Auch MnCl_2 liegt im Kristall 6-fach koordiniert, ebenso NiCl_2 und MgCl_2 , bei denen die Kationen nach den Ionenradien-Regeln allerdings bereits 4-fach koordiniert sein sollten. Alle drei Systeme kristallisieren aber nicht in der Rutil-Struktur, sondern in der CdI_2 - bzw. CdCl_2 -Struktur, in denen gegensätzlich geladene Kationen- und Anionen-Schichten vorliegen.

ZnCl_2 stellt einen weiteren Sonderfall dar. Obwohl der Kationenradius des Zink zwischen dem des Ni und Mn liegt, ist das Zink im Festkörper nicht 6-fach, sondern 4-fach von den Chlor-Anionen koordiniert, und es bilden sich ebenfalls ionische Schichten aus (s. Abb. 5.1). Diese Strukturen lassen sich durch das ionische "charged hard sphere"-Modell nicht erklären und werden daher oft als "teilweise kovalente Strukturen" betrachtet [203].

In ähnlicher Weise wie für Kristalle kann auch für die Struktur der Schmelze der MX_2 -Systeme eine Regel aufgestellt werden. Danach läßt sich die Symmetrie der lokalen Struktureinheiten direkt aus dem Verhältnis der Hauptpeak-Positionen in den Metall-Chlor- und Chlor-Chlor-Atompaarkorrelationsfunktionen $\frac{r_{MX}^{max}}{r_{XX}^{max}}$ ableiten. Ein Peakverhältnis von $\frac{1}{2}\sqrt{3} = 0.87$ ist der ideale Wert für einen Kubus, $\sqrt{2} = 1.41$ für einen Oktaeder und $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63$ für einen Tetraeder [196].

Bei den MCl_2 -Schmelzen mit größeren Kationen gilt die Regel, daß sie auch in der Schmelze im wesentlichen dieselbe lokale Symmetrie wie im Festkörper aufweisen. SrCl_2 und BaCl_2 können daher in Computersimulationen gut durch ein einfaches ionisches Modell – BMH-Potential (Gl. 2.27) mit Coulomb-Term (Gl. 2.29) – beschrieben werden [204–206].

Aus den experimentell bestimmten Metall-Chlor-Koordinationszahlen (s. Tab. 5.2) von MnCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 und MgCl_2 wird dagegen deutlich, daß diese Systeme in der Schmelze alle annähernd 4-fach koordiniert sind. Jedoch bildet nur ZnCl_2 nahezu ideale Tetraeder aus [187]. Das Peakverhältnis $\frac{r_{ClCl}^{max}}{r_{MCl}^{max}}$ für ZnCl_2 liegt daher sehr nahe am Wert von 1.63 für den

Tetraeder, während dieser Wert für die anderen betrachteten MCl_2 -Schmelzen (mit größerem und kleinerem Kationenradius) deutlich kleiner ist (s. Tab. 5.2). Dieses kann durch den aus der Atumpaarkorrelationsfunktion ersichtlichen kleinen Metall–Chlor–Abstand im Falle des $ZnCl_2$ erklärt werden. Bei $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ entspricht dieser Abstand ungefähr der Summe der Ionenradien. In den Chloriden der Übergangsmetall–Kationen $MnCl_2$, $NiCl_2$ und vor allem $ZnCl_2$ liegt er dagegen deutlich niedriger.

M^{2+}	r_M [Å]	$\frac{r_{Cl}}{r_M}$	r_M+r_{Cl} [Å]	r_{MCl}^{max} [Å]	r_{ClCl}^{max} [Å]	r_{MM}^{max} [Å]	$\frac{r_{ClCl}^{max}}{r_{MCl}^{max}}$	N_{MCl}^C	Ref. (Expt.)
Mg^{2+}	0.66	2.74	2.47	2.42	3.56	3.81	1.47	4.3 (6)	[207]
Ni^{2+}	0.69	2.62	2.50	2.36	3.8	4.0	1.61	4.3 (6)	[208]
Zn^{2+}	0.74	2.45	2.55	2.29	3.71	3.8	1.62	4.3 (4)	[185]
Mn^{2+}	0.80	2.26	2.61	2.5	3.58	—	1.43	4.0 (6)	[207]
Ca^{2+}	0.99	1.83	2.80	2.78	3.73	3.6	1.3	5.4 (6)	[209]
Sr^{2+}	1.12	1.61	2.93	2.90	3.80	4.9	1.3	6.9 (8)	[210]
Ba^{2+}	1.34	1.35	3.15	3.1	3.86	4.9	1.2	7.7 (8)	[211]

Tabelle 5.2: Verschiedene MCl_2 -Schmelzen ($M = \text{Kation}$) im Vergleich: Aus experimentell (Neutronenbeugung mit Isotopensubstitutionsmethode) bestimmten Atumpaarkorrelationsfunktionen ermittelte Peakpositionen r^{max} für alle Atumpaare, das Peakverhältnis $\frac{r_{ClCl}^{max}}{r_{MCl}^{max}}$ und die Koordinationszahlen N^C für die erste Kation–Anion–Sphäre (in Klammern: Koordinationszahl im Festkörper). Zum Vergleich sind die Ionenradien ($r_M = \text{Metall–Kationenradius}$, $r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA} = \text{Chlor–Anionenradius}$ [212]), das Ionenradienverhältnis $\frac{r_{Cl}}{r_M}$ und die Summe der Ionenradien r_M+r_{Cl} angegeben.

Eine weitere Besonderheit der MCl_2 -Schmelzen ist der Hauptpeak in der Kation–Kation–Korrelationsfunktion, der sich mit abnehmendem Kationenradius zur kleineren Abständen hin verschiebt und für $ZnCl_2$ im Bereich des Hauptpeaks der Anion–Anion–Korrelationsfunktion liegt. Die Zn–Cl–Zn–“Bindung“ ist also gewinkelt. Lägen nur einfache ionische Wechselwirkungen vor, würde dieser Peak aufgrund der Abstoßung der doppelt geladenen Kationen bei nahezu dem doppelten Abstand des Kation–Anion–Peaks liegen, und der Zn–Cl–Zn–Winkel läge bei annähernd 180° .

Es ist daher offensichtlich, daß sich die Struktur der MX_2 -Systeme mit einem großen Anion–Kation–Radienverhältnis sowohl im Festkörper als auch in der Schmelze nicht durch ein einfaches ionisches Modell beschreiben läßt. In MD Simulationen von geschmolzenem $ZnCl_2$ mit einem BMH–Potential plus Coulomb–Term (WAC–Potential [213], GH–Potential [214], s. Tab.5.3) ließ sich zwar die tetraedrische Umgebung des Zink–Ions gut

reproduzieren. Im Vergleich zu Neutronenbeugungsergebnissen [185] liegt jedoch das simulierte Maximum der Zink–Zink–Korrelationsfunktion bei deutlich zu hohen Werten (experimentell: 3.8 Å, simuliert: 4.3 bis 5.0 Å). Ergebnisse von MD Simulationen mit einem weiteren variierten WAC–Potential, die eine deutliche bessere Übereinstimmung der Zink–Zink–Korrelationsfunktion mit dem Experiment aufweisen [215], waren nicht reproduzierbar [216] und sind vermutlich nicht korrekt.

Pot.– Name	Ref.	σ_{ZnCl} [Å]	ρ_{ZnCl} [Å]	b_{ZnCl} [10^{-19} J]	σ_{ClCl} [Å]	ρ_{ClCl} [Å]	b_{ClCl} [10^{-19} J]	σ_{ZnZn} [Å]	ρ_{ZnZn} [Å]	b_{ZnZn} [10^{-19} J]	q_{Zn} [e]	q_{Cl} [e]
WAC	[213]	3.108	0.34	0.166	3.356	0.34	0.143	2.86	0.34	0.19	+2	-1
GH1	[214]	3.108	0.34	0.261	3.356	0.34	0.238	2.86	0.34	0.285	+2	-1
GH2	[214]	3.108	0.34	0.166	3.356	0.34	0.143	2.86	0.34	0.19	+1.5	-0.75
GH3	[214]	3.108	0.34	0.166	3.356	0.34	0.143	2.86	0.34	0.19	+1.25	-0.625
KDR ^{a)}	[216]	2.973	0.34	0.166	3.842	0.34	0.143	4.047	0.30	0.19	+2	-1
S4 ^{b)}	[217]	3.108	0.34	0.166	3.356	0.34	0.143	2.86	0.188	0.19	+2	-1
S7 ^{b)}	[217]	3.108	0.34	0.166	3.356	0.5	0.143	2.86	0.125	0.19	+2	-1
SHY	[218]	2.583	0.2713	0.0014	3.366	0.448	0.0023	1.80	0.0946	0.0005	+2	-1

Tabelle 5.3: *BMH–Potential–Parameter (s. Gl. 2.27) von verschiedenen in früheren Computersimulationen verwendeten Potentialen für $ZnCl_2$. Die Einheit für die Ladung q ist $e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C. Spezielle Potential–Parameter:*

^{a)} $C_{ZnZn} = 6.9 \cdot 10^{-16} \text{ JÅ}^6$ (s. Gl. 5.4). ^{b)} $\epsilon_\infty = 2.8$, $\lambda_{ZnCl} = 2.4\text{Å}$, $\lambda_{ClCl} = 5.0\text{Å}$, $\lambda_{ZnZn} = 2.3\text{Å}$ (s. Gln. 5.1–5.3),

b) Theoretische Ansätze zur Verkürzung des Zink–Zink–Abstandes

1986 schlugen Ballone et al. [219] eine Potential–Funktion für eine r–abhängige dielektrische Coulomb–Abschirmung vor, mit der berücksichtigt wird, daß zwei Kationen bei größeren Abständen nicht die volle Coulomb–Abstoßung erfahren, da sie durch andere, dazwischen liegende Ionen abgeschirmt werden. Tatsächlich führt diese Coulomb–Abschirmung zu einer Verringerung des Kation–Kation–Abstandes, wie HNC–Rechnungen mit einer entsprechenden Abschirm–Funktion an ionischen Modellsystemen belegen [219]. Abramo et al. [217] setzten diese Funktion in MD Simulationen von geschmolzenem $ZnCl_2$ ein und verwendeten folgende Potentialfunktion:

$$u_{short}(r_{\alpha\beta}) = b_{\alpha\beta} \cdot e^{\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}-r_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha\beta}}\right)} + \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \cdot r_{\alpha\beta}} - \frac{1}{\epsilon_{\infty} \cdot r_{\alpha\beta}} \right) , \quad (5.1)$$

$$u_{long}(r_{\alpha\beta}) = \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty} \cdot r_{\alpha\beta}} \right) \quad \text{mit} \quad (5.2)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = 1 + (\epsilon_{\infty} - 1) \cdot \left\{ 1 - e^{\left[-\frac{r_{\alpha\beta}}{\lambda_{\alpha\beta}} \right]} \right\} . \quad (5.3)$$

Die Parameter für zwei der von Abramo et al. verwendeten Potentiale (S4 und S7) sind in Tab. 5.3 aufgeführt. Mit diesen Potentialen liegt zwar der Zink–Zink–Abstand bei einem niedrigeren Wert, aber die Atomparkorrelationsfunktionen sind deutlich verbreitert, so daß das Experiment [185] letztlich nur unzureichend reproduziert wird.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Kumta et al. [216], die 1988 ein Potentialmodell präsentierten, in dem das übliche, auf ausschließlich repulsive Wechselwirkungen basierende BMH–Potentialmodell für die Zink–Zink–Wechselwirkung um einen attraktiven r^{-6} –Term ergänzt wird:

$$u_{short}(r_{\alpha\beta}) = b_{\alpha\beta} \cdot e^{\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}-r_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha\beta}}\right)} + \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6} . \quad (5.4)$$

Für die langreichweitigen Wechselwirkungen setzten sie den regulären Coulomb–Term (Gl. 2.29) ein. Die Autoren begründeten den Dispersionsterm mit dem hohen Beitrag der Van der Waals–Wechselwirkungen in Gegenwart von d^{10} –Kationen. Tatsächlich stimmen die simulierten Atomparkorrelationsfunktionen relativ gut mit dem Experiment [185] überein. Der Zink–Zink–Peak liegt im Bereich des experimentellen Wertes, und die simulierte Struktur besteht aus einem Netzwerk eckenverknüpfter Polyeder mit einer gewinkelten Zn–Cl–Zn–“Bindung“. Allerdings sind die Kationen nur zu 53% 4–fach koordiniert, zu über 23% trat 5– oder 6–fach–Koordination auf, was den experimentellen Ergebnissen widerspricht.

c) Der Prepeak im Zink–Zink–Strukturfaktor

In den oben genannten Simulationen wurde ein weiterer, wichtiger Effekt noch nicht betrachtet: Mit abnehmenden Kationenradius bildet sich im Kation–Kation–Strukturfaktor der flüssigen MCl_2 –Systeme in zunehmendem Maße ein Prepeak bei $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ aus, der bei $ZnCl_2$ sowohl im Glas [178] als auch in der Schmelze [185] deutlich erkennbar ist. Auch in $ZnBr_2$ und ZnI_2 [187] sowie in anderen Erdalkali–Chloriden ($MgCl_2$ und $CaCl_2$), Nickel–Halogeniden und Oxiden wie z.B. SiO_2 und GeO_2 wird ein solcher Prepeak beobachtet [187, 207, 220, 221], allerdings nicht in $SrCl_2$ und $BaCl_2$. Die Auswirkungen dieses

Prepeaks im R-Raum sind oft schwer zu deuten [187]. Eine detaillierte Behandlung dieses Themas ist in [221] zu finden. In ZnCl_2 kann der Prepeak auf bestimmte Korrelationen im mittleren Abstandsbereich von 5 bis 10 Å (“intermediate range order“) zurückgeführt werden. Welche genauen Strukturen für diesen Prepeak verantwortlich sind und warum sie sich ausbilden, ist nicht eindeutig geklärt. So wird u.a. die Bildung von Kationen-Ringsystemen mittlerer Dichte [198] oder von Kationen-Clustern [74] aufgrund winkelabhängiger interionischer Kräfte vermutet [222].

Allgemein kann bei MX_2 -Systemen folgender Zusammenhang beobachtet werden: Je größer das Anion-Kation-Radienverhältnis ist, desto ausgeprägter ist der Prepeak. Dies konnte sowohl durch experimentelle Untersuchungen [187] an ZnCl_2 , ZnBr_2 und ZnI_2 als auch durch theoretische Rechnungen [223] belegt werden. Iyetomi et al. [223, 224] vertreten daher die Auffassung, daß die durch Packungseffekte gebildeten tetraedrischen Struktureinheiten vom Typ MX_4^{2-} ihre lokale negative Ladung durch Ausbildung von M-X-M-Brücken kompensieren, wodurch sich ein Netzwerk eckenverknüpfter Tetraeder ausbildet. Das Streben nach lokaler Neutralität hat eine erhöhte Ladungsordnung (“charge ordering“) im gesamten Netzwerk zur Folge, was wiederum den Prepeak verursacht.

Diese Überlegungen schienen auch auf geschmolzenes ZnCl_2 anwendbar zu sein. Ballone et al. [219] konnten mit dem Harte-Kugel-Modell in HNC-Rechnungen den Prepeak qualitativ reproduzieren, indem sie für den σ_{ZnCl} -Wert in Gl. 2.27 die Position des ersten Peaks der experimentell ermittelten $g_{\text{ZnCl}}(r)$ [185] einsetzten, die unterhalb der Summe der Ionenradien liegt (s. Tab. 5.2). Dies konnte auch in MD Simulationen [217] mit einem entsprechend modifiziertem BMH-Potential bestätigt werden.

Aber auch dieses Potentialmodell kann geschmolzenes ZnCl_2 nicht korrekt beschreiben, da es zwar den Prepeak, nicht aber den kleinen Zn-Zn-Abstand korrekt reproduziert. Die ergänzende Anwendung der oben beschriebenen Abschirm-Funktion zur Verkürzung des Zn-Zn-Abstandes führt zu einer deutlichen Schwächung des Prepeaks [219]. Der experimentell beobachtete Prepeak kann bei ZnCl_2 also offensichtlich nicht allein auf Packungseffekte zurückgeführt werden.

d) Polarisierungseffekte

Während die besonderen Struktureigenschaften der MX_2 -Schmelzen im allgemeinen und des ZnCl_2 im besonderen die Existenz kovalenter Bindungsanteile nahelegen, weisen neuere Untersuchungen von Wilson und Madden [198, 202, 225–227] auf eine mögliche Erklärung im Rahmen eines erweiterten ionischen Modells hin. Die Ergebnisse ihrer MD Simulationen belegen, daß sowohl der kurze Zink-Zink-Abstand (und somit die gewinkelte Zn-Cl-Zn-

“Bindung“) als auch der Prepeak im Zink–Zink–Strukturfaktor qualitativ reproduziert werden können, wenn Polarisierungseffekte berücksichtigt werden. Allerdings beschränkten sich die Autoren auf die grundsätzliche Beschreibung der Auswirkung dieser Effekte und verzichteten auf Parameter–Optimierung und auf einen direkten Vergleich mit experimentell ermittelten Verteilungsfunktionen des ZnCl_2 .

In dem von von ihnen verwendeten Modell werden nur die in den Anionen induzierten Dipole betrachtet. Die Stärke und die Ausrichtung des Dipols in einem Anion hängen dabei vom lokalen Feld in dem Anion ab. Dieses wird wiederum von allen im System vorhandenen Ionen und Dipolen erzeugt, wobei die dem Anion direkt benachbarten doppelt geladenen Kationen einen besonders großen Einfluß haben. Das Dipolmoment in einem verbrückenden Chlor–Ion richtet sich daher so aus, daß die Coulomb–Abstoßung zwischen den beiden Zink–Ionen abgeschwächt wird, was eine Verkürzung des Zink–Zink–Abstandes und eine gebogene Zn–Cl–Zn –“Bindung“ zur Folge hat (s. Abb. 5.3).

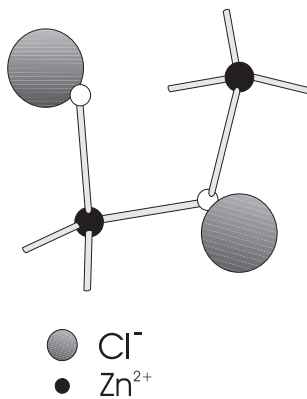


Abbildung 5.3: Darstellung der durch Polarisierungseffekte erzeugten lokalen Struktur in der ZnCl_2 -Schmelze [198]. Die kleinen weißen Kugeln markieren die Position der negativen Enden der in den Chlor–Anionen induzierten Dipole.

Der Prepeak im Zink–Zink–Strukturfaktor ist nach Ansicht der Autoren eine direkte Folge der durch die gewinkelte Zn–Cl–Zn –“Bindung“ erhöhten Kationendichte im Nahbereich eines Zink–Ions. Die auf diese Weise erzeugte lokale positive Überschuss–Ladung führt durch Coulomb–Abstoßung zu einer Verringerung der Kationendichte im mittleren Abstandsbereich. Dies wiederum verursacht den Prepeak. Polarisierungseffekte können auch den verkürzten Zink–Chlor–Abstand erklären, der die Bildung der ZnCl_4 –Tetraeder begünstigt. Das Polarisationsmodell stellt daher einen vielversprechenden theoretischen Ansatz zur Beschreibung der ZnCl_2 -Schmelze dar.

Darüber hinaus lassen sich auch die ungewöhnlichen Festkörperstrukturen von MnCl_2 , MgCl_2 und NiCl_2 (s.o.) auf Anionen–Polarisation zurückführen [202, 228]. Die besondere Struktur des ZnCl_2 -Kristalles kann möglicherweise durch die zusätzliche Berücksichtigung der erhöhten Oktopol–Polarisierbarkeit der Übergangsmetall–Elemente erklärt werden [228, 229].

Grundsätzlich gibt es einen fließenden Übergang zwischen den durch Polarisierungseffekte verursachten “gerichteten Kräften“ und dem, was allgemein als “kovalente Bindung“ angesehen wird. “Teilweise kovalente Bindungen“ können in Computersimulationen z.B. mit Hilfe von Drei-Körper-Wechselwirkungen [230] oder abstandsabhängigen effektiven Ionenladungen [231] beschrieben werden. Im Vergleich zu diesen Methoden ist die exakte Berechnung von Polarisierungseffekten sehr viel rechenzeitaufwendiger, da es sich um *nicht-paarweise-additive Mehrkörper-Wechselwirkungen* handelt. In dem oben beschriebenen Polarisationsmodell muß nach jeder Teilchenverschiebung die Stärke und Ausrichtung der Dipole in allen Anionen des Systems in einem iterativen Verfahren neu berechnet werden [232]. Der alternative Einsatz der effizienteren Car-Parrinello-Methode ist auf MD Simulationen beschränkt [233, 234]. In MC Simulationen beschränkt man sich daher oft auf die Durchführung von nur wenigen Iterationsschritten [235], was allerdings zur Ausbildung *nicht-selbst-konsistenter* Dipol-Felder führen kann [225]. Darüber hinaus erfordern alle genannten Methoden spezielle Simulationsprogramme und führen zu einer z.T. extrem erhöhten Rechenzeit.

Ziel dieser Arbeit war es daher, ein einfaches, auf paarweise additiven Wechselwirkungen basierendes und somit universell einsetzbares effektives Paarpotential für geschmolzenes ZnCl_2 zu entwickeln. Als Referenz-Experimente für alle Simulationen dienten die Röntgenbeugungsuntersuchungen an ZnCl_2 bei $T = 623 \text{ K}$ und $T = 873 \text{ K}$ von A. Lemke [190, 194]. Die Ergebnisse der MC Simulationen sollen mit denen der RMC Simulationen verglichen werden. Darüber hinaus sollte die Struktur in geschmolzenem ZnCl_2 durch Analyse der erhaltenen Konfigurationen näher untersucht werden.

5.2 Reverse Monte Carlo Simulationen

Als Grundlage für die Simulationen dienten die aus den in diesem Arbeitskreis durchgeführten Röntgenbeugungs-Experimenten [190, 194] erhaltenen Gesamtverteilungsfunktionen für geschmolzenes ZnCl_2 bei $T = 623 \text{ K}$ und $T = 873 \text{ K}$. Als Startkonfiguration wurde zunächst eine zufällige Verteilung der Kationen und Anionen mit den in Tab. 5.4 angegebenen Mindestabständen r_s erstellt. In dieser Konfiguration liegt ein Großteil der Zn-Zn- und Cl-Cl-Abstände im Bereich zwischen 3.0 \AA und 3.2 \AA . Dies ist eine ungünstige Ausgangsposition für die Anpassungssimulation, die die korrekte Reproduktion des zweiten Hauptpeaks in der Gesamtverteilungsfunktion bei 3.9 \AA deutlich erschwert. Eine statistische Konfiguration mit größeren Mindestabständen konnte nicht direkt erstellt werden. Daher wurde zunächst eine Simulation über 10000 Simulationsschritte durchgeführt, in der keine Energieberechnung

vorgenommen wurde, sondern jeder Schritt akzeptiert wurde, der zu einer Verkleinerung des Wertes

$$N_k = \sum_i^N \sum_{j>i}^N (r_{s,ij}^{max} - r_{ij})^2 \quad (5.5)$$

führte. Auf diese Weise konnten die Mindestabstände zwischen den Teilchen vergrößert werden. i und j sind hier Laufvariablen über alle N Ionen im System. Die Parameter r_s^{max} und die am Ende dieser Simulation erzeugten Mindestabstände r_s^{end} sowie die aus den Elektronenzahlen der Atome (17 für Cl und 30 für Zn) berechneten Wichtungsfaktoren sind für jedes Atomsortenpaar in Tab. 5.4 aufgeführt.

Atomsorten	f	r_s [Å]	r_s^{max} [Å]	r_s^{end} [Å]	r_g [Å]	σ_g [Å]
Zn–Zn	0.2197	3.00	3.30	3.30	3.000	0.000
Zn–Cl	0.4980	1.75	1.75	1.75	1.650	0.000
Cl–Cl	0.2823	3.00	3.90	3.40	3.000	0.000

Tabelle 5.4: Simulationsparameter für die Atompaare des $ZnCl_2$: Wichtungsfaktoren f (für RMC und MC), Mindestabstände r_s für die Startkonfiguration (für RMC und MC), Parameter r_s^{max} , erzielte Mindestabstände r_s^{end} (für RMC) sowie Gaußmaxima r_g und Halbwertsbreiten σ_g für die Mindestabstände während der RMC Simulationen.

Temperatur [K]	623	873
Dichte [g · cm ⁻³]	2.51	2.38
Teilchendichte [Å ⁻³]	0.0330	0.0315
Kastenlänge [Å]	24.1014	24.4781
Anzahl der Kationen/Anionen	154/308	154/308

Tabelle 5.5: Parameter der RMC und MC Simulationen von geschmolzenem $ZnCl_2$.

In der anschließenden Anpassungssimulation wurden der χ^2 -Wert bis 8 Å und die Atompaarkorrelationsfunktionen bis 12 Å berechnet. χ_{max}^2 wurde zu Beginn der Simulation auf 200000 festgesetzt. Der maximale Wert für die Teilchenverschiebung betrug 0.3 Å. Es stellte sich heraus, daß ein sehr langer Simulationslauf mit einer langsamen Anpassung der simulierten an die experimentelle Gesamtverteilungsfunktion notwendig ist, um eine gute Übereinstimmung zu erzielen. Daher wurde für den Parameter gp , mit dem der χ_{max}^2 -Wert

gemäß Gl. 2.44 nach jedem Verschiebungsschritt abgesenkt abgesenkt wird, der sehr kleine Wert von 0.05 gewählt. Nach 50000 Simulationsschritten waren nur noch geringfügige Verbesserungen im χ^2 -Wert erkennbar, und die Simulation wurde beendet.

Da die Akzeptanzrate gegen Ende der Anpassungssimulation knapp über 1% lag, wurde statt *mehrerer* Anpassungssimulationen *eine* Mittelungssimulation über 500000 Simulationsschritte durchgeführt. Alle 10000 Simulationsschritte wurde die aktuelle Konfiguration für spätere Analysen gespeichert. Die χ^2 -Werte der gemittelten Funktionen (225 für $T = 623$ K und 255 für $T = 873$ K) erscheinen zunächst recht hoch. Aus Abb. 5.4a,b wird jedoch ersichtlich, daß für beide Temperaturen eine gute Anpassung an die experimentelle Gesamtverteilungsfunktion erzielt werden konnte. Die gemittelten Atomparkorrelationsfunktionen sind in Abb. 5.5 dargestellt.

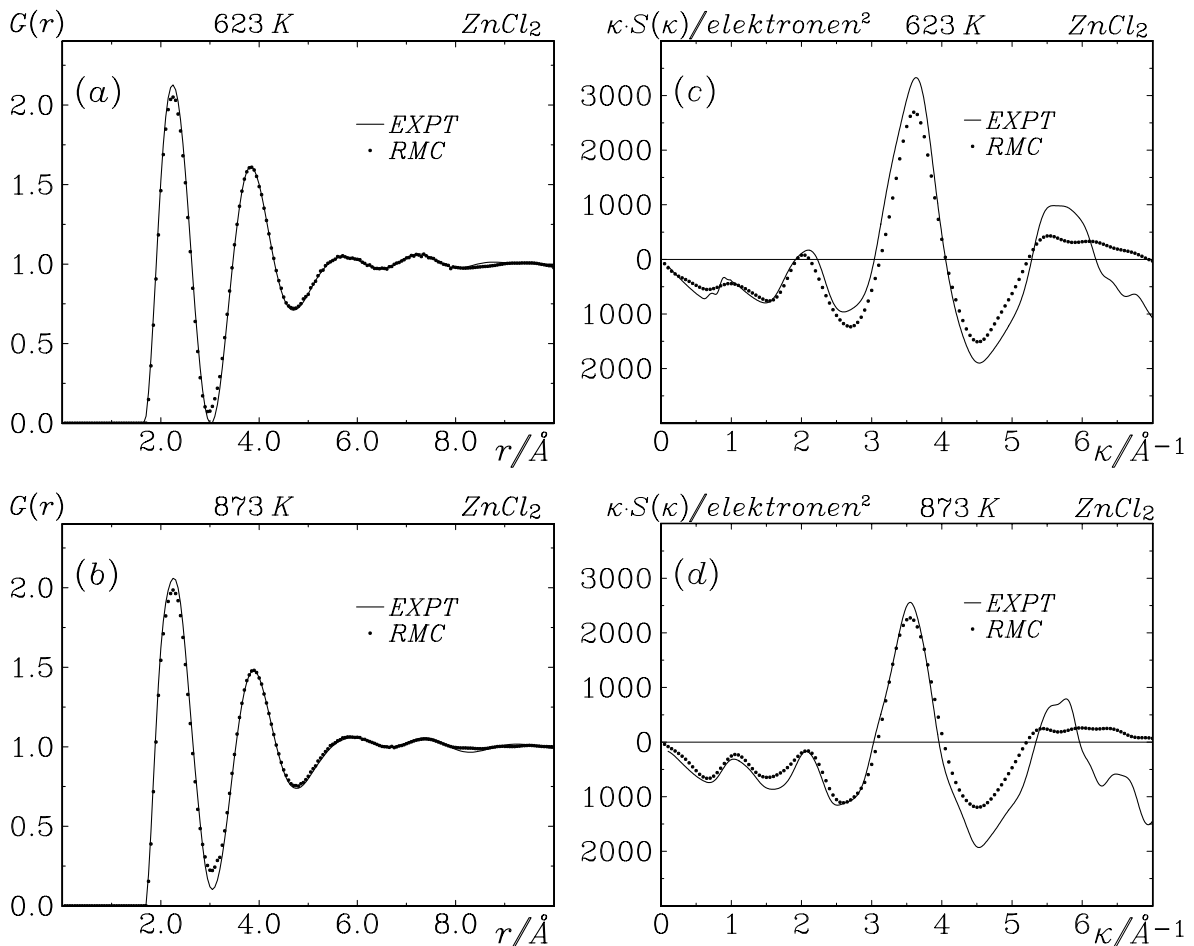


Abbildung 5.4: a) und b) Gesamtverteilungsfunktionen, c) und d) Gesamtstrukturfaktoren für ZnCl_2 bei $T = 623$ K und $T = 873$ K, bestimmt durch Experiment [194] und RMC Simulationen.

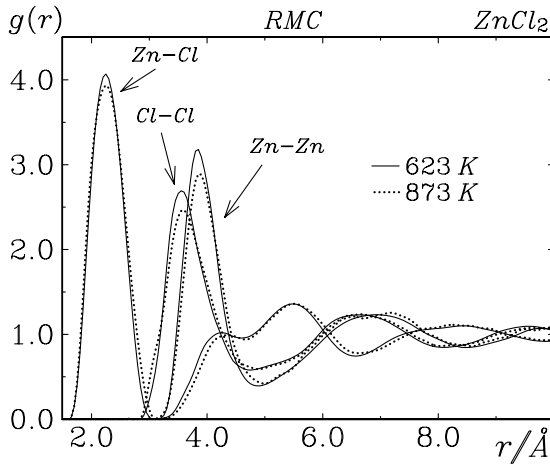


Abbildung 5.5: Durch RMC Simulationen bestimmte Atomparkorrelationsfunktionen für ZnCl_2 bei $T=623\text{ K}$ und $T=873\text{ K}$.

Auch der aus den Konfigurationen berechnete und ebenfalls gemittelte Strukturfaktor $S_{sim}(\kappa)$ und der experimentell bestimmte Strukturfaktors $S_{exp}(\kappa)$ weisen im vorderen κ -Bereich eine gute Übereinstimmung auf (s. Abb. 5.4c,d). Insbesondere der Prepeak bei $\kappa \approx 1\text{ \AA}^{-1}$ konnte erfolgreich reproduziert werden. Die Abweichung bei großen κ -Werten ist dadurch begründet, daß die für die Anpassung verwendete experimentelle Gesamtverteilungsfunktion keine Informationen aus dem höheren κ -Bereich enthält, da zu ihrer Berechnung der experimentell bestimmte Strukturfaktor nur bis zum Grenzwert $\kappa = 5.4$ fouriertransformiert wurde.

5.3 Monte Carlo Simulationen

Die Simulationen wurden mit der gleichen Kastengröße und Teilchenzahl ausgeführt wie die RMC Simulationen (s. Tab. 5.5). Bei der Erstellung der Startkonfiguration wurden die in Tab. 5.4 aufgeführten Mindestabstände r_s eingehalten.

Der kurzreichweitige Teil des Potentials wurde für jedes Ionenpaar bis zu einem maximalen Abstand von $L/2$ ($L =$ Kastenlänge) berechnet. Für die Berechnung der langreichweitigen Wechselwirkungen wurde die Technik der Ewald-Summation verwendet (s. Kap. 2.1.3, Gln. 2.32 bis 2.34). Für α wurde der Wert $5.6/L$ gewählt. Mit diesem Wert ist bei dem Abstand $L/2$ der Beitrag des Realteils der Ewald-Summe zur Gesamtenergie vernachlässigbar klein. Durch Testsimulationen stellte sich heraus, daß 178 k -Vektoren ausreichend sind, um die Konvergenz der reziproken Summe zu gewährleisten. Zur Berechnung der Gesamtverteilungsfunktion wurden die in Tab. 5.4 aufgeführten Wichtungsfaktoren eingesetzt. Der Wert für die maximale Verschiebung wurde mit 0.25 \AA etwas kleiner gewählt als bei den

RMC Simulationen, um eine ausreichend hohe Akzeptanzrate (40% – 50%) zu gewährleisten. Bei allen im folgenden beschriebenen Simulationen wurden 50000 Simulationsschritte bis zur Einstellung des energetischen Gleichgewichts durchgeführt, gefolgt von 100000 Mittelungsschritten. Alle 2000 Simulationsschritte wurde die aktuelle Konfiguration für spätere Analysen gespeichert.

Zunächst wurden die verschiedenen in Kap. 5.1.2. vorgestellten paarweise additiven Potentialmodelle in Testsimulationen bei $T = 873$ K eingesetzt. Aufgrund der beschriebenen Unzulänglichkeiten dieser Potentiale konnte die experimentelle Gesamtverteilungsfunktion erwartungsgemäß nicht reproduziert werden. In Abb. 5.6 sind die simulierten Gesamtverteilungsfunktionen für einige der Potentiale im Vergleich mit dem Experiment dargestellt.

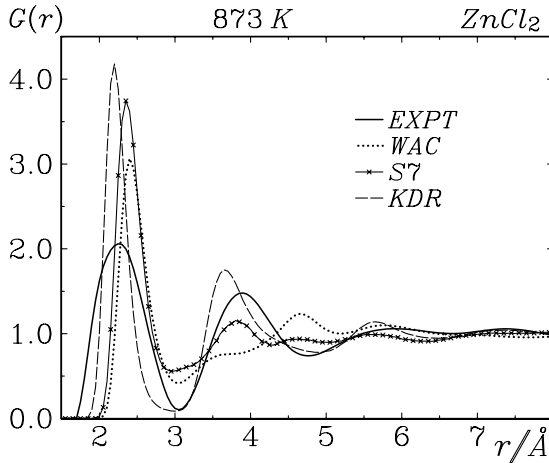


Abbildung 5.6: Vergleich der aus Röntgenbeugungsmessungen [190, 194] erhaltenen Gesamtverteilungsfunktion (EXPT) von ZnCl_2 bei 873 K mit MC Simulationen mit aus der Literatur entnommenen Potentials: WAC = Woodcock et al. [213], KDR = Kumta et al. [216], S7 = Abramo und Pizzimenti [217] (s. auch Tab. 5.3).

Wenn man davon ausgeht, daß der kurze Zn–Zn–Abstand in der ZnCl_2 –Schmelze wesentlich durch eine Schwächung der Coulomb–Abstoßung aufgrund von Polarisierungseffekten verursacht wird, sollte mit Hilfe eines abgeschirmten Coulomb–Potentials eine einfache Simulation dieses Effektes möglich sein. Allerdings basiert das von Abramo et al. [217] verwendete Abschirm–Potential auf einer langreichweitigen Abschirmung, d.h. bei kurzen Abständen wirkt das volle Coulomb–Potential, das mit zunehmendem Abstand langsam schwächer wird. Im ZnCl_2 werden dagegen die Zink–Ionen besonders bei kurzen Abständen stark voneinander abgeschirmt. Eine solche kurzreichweitige Abschirmung kann in ähnlicher Weise wie das von Abramo et al. verwendete Potential (vgl. Gln. 5.1–5.3) wie folgt beschrieben werden [236]:

$$u_{short}(r_{\alpha\beta}) = b_{\alpha\beta} \cdot e^{\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta} - r_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha\beta}}\right)} - \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \frac{\text{erfc}\left(\frac{r_{\alpha\beta}}{\lambda_{\alpha\beta}}\right)}{r_{\alpha\beta}}, \quad (5.6)$$

$$u_{long}(r_{\alpha\beta}) = \frac{q_{\alpha} q_{\beta}}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{\alpha\beta}}. \quad (5.7)$$

Je größer der Parameter $\lambda_{\alpha\beta}$ gewählt wird, desto stärker wird die Abschirmung bei kleinen Abständen und desto weiter reicht der Abschirm-Effekt. Die optimalen Werte für σ , b , ρ und λ wurden ausgehend vom WAC-Potential durch Parametervariation und Vergleich der simulierten mit der experimentellen Gesamtverteilungsfunktion ermittelt. Dabei wurden folgende Überlegungen berücksichtigt:

In der Zink-Zink-Korrelationsfunktionen führt die Abschirm-Funktion zu einer Annäherung der Zink-Ionen, aber auch zu einer starken Verbreiterung des ersten Maximums. Der σ -Wert im BMH-Potential muß sehr groß gewählt werden, um diesem Effekt entgegenzuwirken. Auch der Wert für ρ in Gl. 5.6 muß entsprechend angepaßt werden.

Im Zink-Chlor-Potential wird die Abschirm-Funktion aus einem anderen Grund verwendet: Das einfache Coulomb-Potential betrachtet Ionen als Punktladungen, während sie realistischer als Ladungsverteilungen behandelt werden müßten. Bei großen Abständen beschreibt es die Wechselwirkung zweier Ionen zwar korrekt, bei sehr kleinen Abständen produziert es jedoch zu scharfe Peaks in den Atomparkorrelationsfunktionen. Dies wirkt sich bei den direkt benachbarten Zink-Chlor-Ionenpaaren aufgrund des kleinen Abstands besonders stark aus. Mit Hilfe der Abschirm-Funktion und einem weichen BMH-Potential (d.h. größerer ρ -Wert und entsprechend großer σ -Wert) wird diese Wechselwirkung realistischer beschrieben, und der Zink-Chlor-Peak wird niedriger und breiter. Für die Beschreibung der Chlor-Chlor-Wechselwirkung ist dagegen keine Coulomb-Abschirmung erforderlich, da die Chlor-Ionen einen relativ großen Abstand voneinander haben.

Nach einer Reihe von Testsimulationen wurden schließlich die in Tab. 5.6 aufgeführten Potentialparameter gewählt. Mit diesem effektiven Paar-Potential (im folgenden Potentialmodell A genannt) kann die experimentelle Gesamtverteilungsfunktion sehr gut beschrieben werden (s. Abb. 5.7a für $T=873$ K).

Ein Vergleich der experimentellen und simulierten Strukturfaktoren in Abb. 5.7b macht allerdings deutlich, daß der experimentell ermittelte Prepeak bei $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ mit diesem Potential nicht reproduziert werden kann. Aus diesem Grunde wurde nun der Prepeak einer genaueren Analyse unterzogen: Zunächst wurde im experimentellen Strukturfaktor der Prepeak "entfernt", d.h. die beiden Minima vor und hinter dem Prepeak wurden durch eine interpolierte Kurve direkt miteinander verbunden. Anschließend wurden der ursprüngliche und der so veränderte Strukturfaktor bis zum Wert $\kappa = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ fouriertransformiert. Die Differenz der resultierenden Funktionen gibt jetzt die Auswirkung des Prepeaks im R-Raum wider. Durch Logarithmieren dieser Differenz-Funktion erhält man gemäß der Beziehung [11]

	$\sigma^*)$ [Å]	$b^*)$ [10^{-19}J]	$\rho^*)$ [Å]	$\lambda^*)$ [Å $^{-1}$]	$A^{**})$ [kJ/mol]	$B^{**})$ [Å]	$C^{**})$ [Å]	$D^{**})$ [Å]
Zn-Zn	3.700	0.190	0.150	3.333	69.000	2.750	1.500	2.000
Zn-Cl	4.200	0.166	0.700	1.429	—	—	—	—
Cl-Cl	3.700	0.190	0.340	—	—	—	—	—

Tabelle 5.6: Potential-Parameter (s. Gln.5.6, 5.7 und 5.9) für das in dieser Arbeit entwickelte effektive ZnCl_2 -Potential. Für die Ladungen wurde $q_{\text{Zn}} = +2e$ und $q_{\text{Cl}} = -1e$ eingesetzt (mit $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). Die mit *) gekennzeichneten Parameter gelten für die Potentialmodelle A und B, Die mit **) gekennzeichneten Parameter nur für das Potentialmodell B (s. Text).

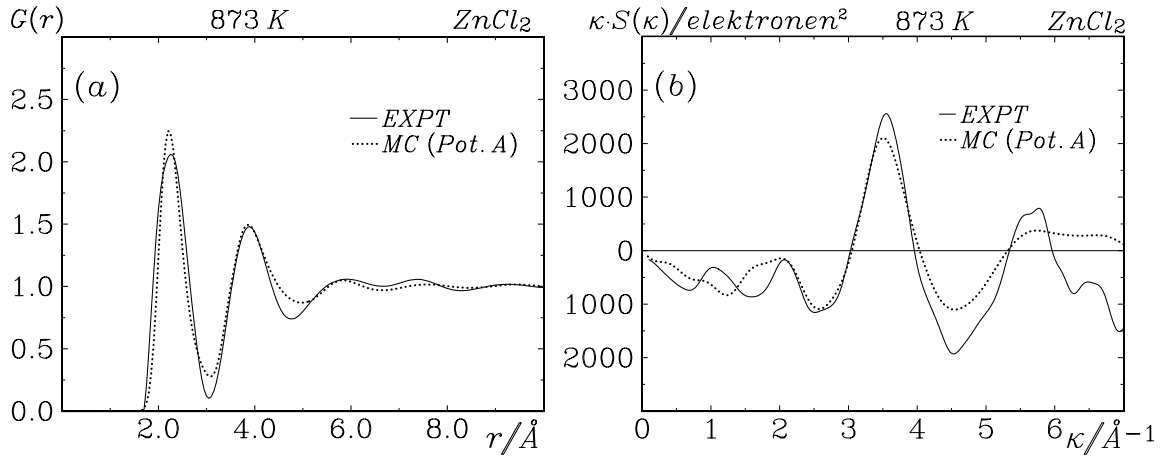


Abbildung 5.7: a) Gesamtverteilungsfunktion und b) Gesamtstrukturfaktor für ZnCl_2 bei 873 K, bestimmt durch Experiment [190, 194] und MC Simulation mit dem Potentialmodell A.

$$u_{\alpha\beta}(r) \propto -k_B \cdot T \cdot \ln g_{\alpha\beta}(r) \quad (5.8)$$

($u_{\alpha\beta}$ = Paarpotential, k_B = Boltzmann-Konstante) eine Funktion (s. Abb. 5.8), deren oszillierende Form denjenigen Beitrag des Potentialverlaufs wiedergibt, der zum Erzeugen des Prepeaks erforderlich ist, und der im verwendeten Potentialmodell A offensichtlich fehlt.

Das so ermittelte oszillierende Potential kann in sehr guter Näherung durch eine gedämpfte Sinusfunktion der allgemeinen Form

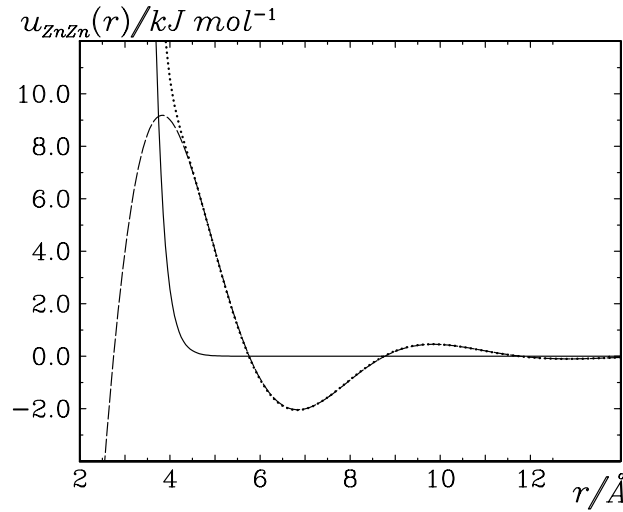


Abbildung 5.8: Kurzreichweitiger Anteil der Zink–Zink–Potentialfunktion (hier dargestellt ohne den Einfluß der Abschirmeffekte in Gl. 5.6): Durchgezogene Linie: BMH–Potential nach Gl. 2.27 mit den Parametern aus Tab. 5.6. Gestrichelte Linie: aus dem Prepeak berechneter oszillierender Teil des Potentials, der hier so skaliert ist, daß mit dem um diese Funktion ergänzten BMH–Potential in MC Simulationen eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Strukturfaktor erzielt werden konnte. Punkte: das oben genannte BMH–Potential, ergänzt um das oszillierende Potential nach Gl. 5.9 mit den Parametern A , B , C und D in Tab. 5.6, die so gewählt wurden, daß die aus dem Prepeak berechnete und empirisch skalierte Funktion möglichst gut reproduziert wird.

$$u_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = A_{\alpha\beta} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{(r_{\alpha\beta} - B_{\alpha\beta})}{C_{\alpha\beta}}\right) \cdot e\left(-\frac{r_{\alpha\beta}}{D_{\alpha\beta}}\right) \quad (5.9)$$

mit den in Tab. 5.6 angegebenen Parametern für A , B , C und D beschrieben werden. Der Parameter A bestimmt dabei die Amplitude der Oszillation. Ähnliche Potentialmodelle werden auch zur Beschreibung von langreichweitigen oszillierenden Dichtefluktuationen (sog. Friedel–Oszillationen) verwendet, die in Flüssigmetallen aufgrund von Abschirmeffekten durch Leitungselektronen entstehen [237–239].

Da der Prepeak seinen Ursprung bekanntermaßen in der Zink–Substruktur des Systems hat (s. experimentelle Ergebnisse in [185]), wurde das oben beschriebene Zink–Zink–Potential im Potentialmodell A um Gl. 5.9 ergänzt. In seiner endgültigen Form (Potentialmodell B) mit einem empirisch ermittelten Wert für den Parameter A (s. Tab. 5.6 und Abb. 5.8) gelang es nun, sowohl die experimentelle Gesamtverteilungsfunktion als auch den experimentellen Strukturfaktor inklusive Prepeak in sehr guter Qualität zu reproduzieren (s. Abb. 5.9). In

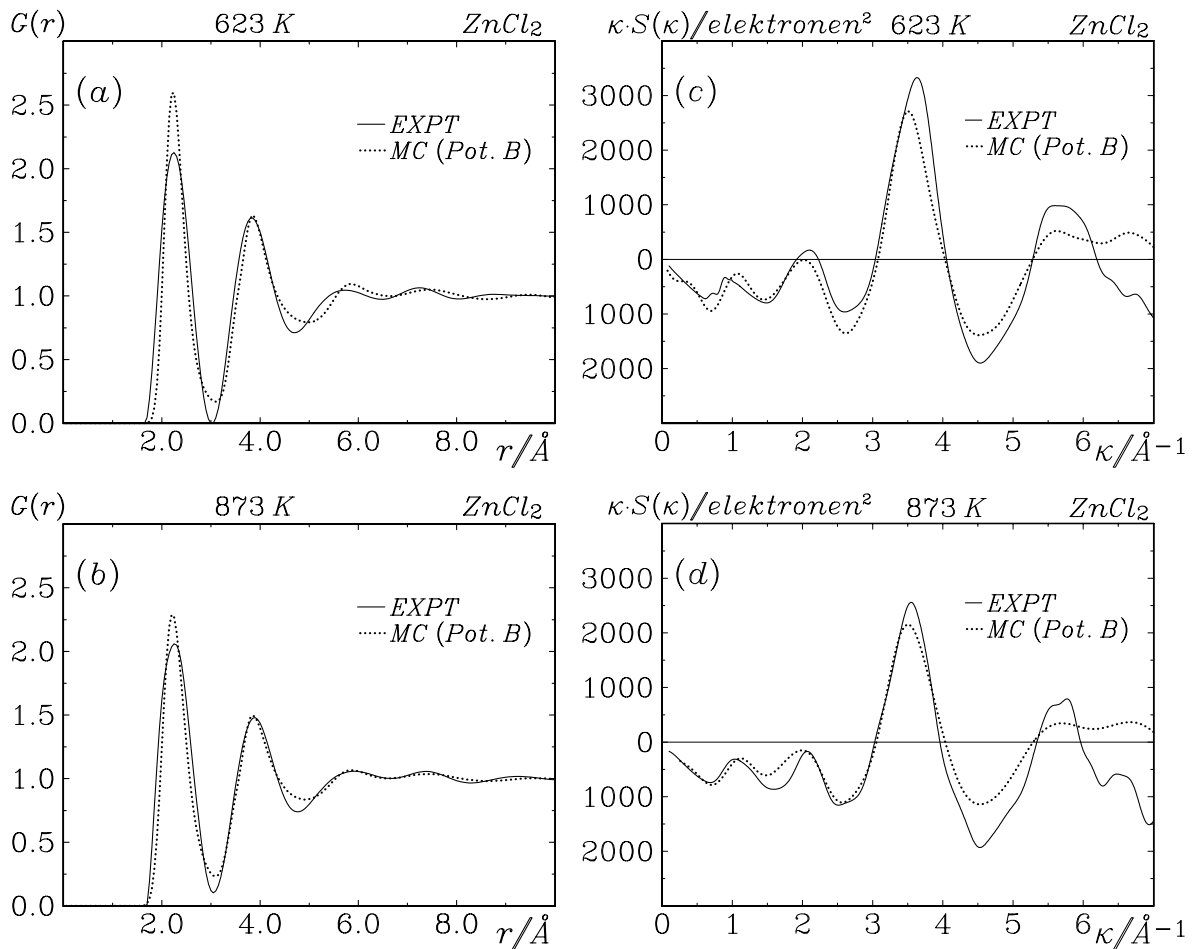


Abbildung 5.9: a) und b) Gesamtverteilungsfunktionen, c) und d) Gesamtstrukturfaktoren für ZnCl_2 bei 623 K und 873 K, bestimmt durch Experiment [190, 194] und MC Simulationen mit dem Potentialmodell B.

Abb. 5.10 sind die mit dem Potentialmodell B ermittelten Atumpaarkorrelationsfunktionen dargestellt.

Die Werte für die innere Energie, die mit den Potentialmodellen A und B aus den Simulationen für $T = 873$ K ermittelt wurden, werden in Tab. 5.7 mit verschiedenen aus der Literatur entnommenen Werten, die durch Computersimulationen mit anderen Potentialmodellen erhalten wurden, verglichen. Die simulierten Werte liegen bei *allen* Potentialen deutlich unter dem experimentell bestimmten Wert. Dies gilt auch für die in dieser Arbeit entwickelten Potentialmodelle A und B, bei denen die Unterbewertung der inneren Energie durch die Coulomb-Abschirmung verursacht wird. Dieser Effekt wirkt sich in noch stärkerem Maße in den Potentialmodellen S4 und S7 aus. Andere Potentialmodelle, die bessere Ergebnisse für

die innere Energie liefern (z.B. WAC, KDR und SHY), können allerdings die experimentell bestimmten Strukturelemente der ZnCl_2 -Schmelze nicht oder nur unvollständig beschreiben. Das Potentialmodell B ist daher – wie alle anderen bekannten Paarpotentialmodelle für ZnCl_2 auch – nur bedingt zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften geeignet. Doch als einziges Paarpotential ist es in der Lage *alle* besonderen Struktureigenschaften der ZnCl_2 -Schmelze vollständig zu reproduzieren.

Potentialtyp	Lit.	T [K]	U [kJ/mol]
Expt.	[240]	873	-2604.0
MC (Pot. A)	diese Arbeit	873	-2015.7
MC (Pot. B)	diese Arbeit	873	-2004.0
WAC	[213]	1200	-2170.0
GH1	[214]	1200	-1993.0
GH2	[214]	1200	-1060.0
GH3	[214]	1200	-672.0
SHY	[218]	873	-2476.0
S4	[241]	1200	-787.0
S7	[241]	1200	-782.0
KDR	[216]	1200	-2442.3

Tabelle 5.7: Werte für die innere Energie $U = U_{\text{pot}} + \frac{3}{2}Nk_B T$ (U_{pot} = potentielle Energie) von geschmolzenem ZnCl_2 , ermittelt durch frühere Computersimulationen mit verschiedenen Potentialmodellen, im Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten.

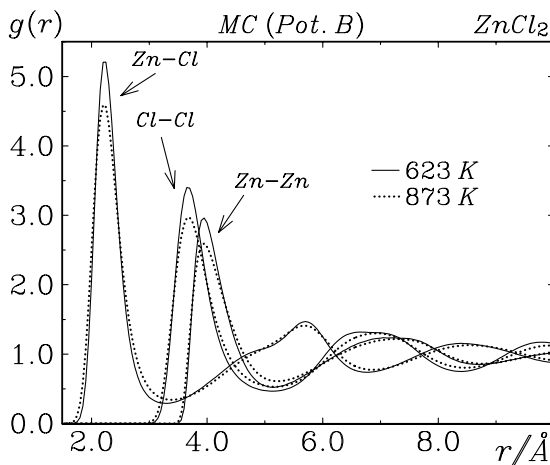


Abbildung 5.10: Durch MC Simulationen mit dem Potentialmodell B bestimmte Atompaar-Korrelationsfunktionen für ZnCl_2 bei 623 K und 873 K.

Außerdem stimmt die mit den MC Simulationen mit dem Potentialmodell B erhaltene Gesamtverteilungsfunktion bei $T = 623$ K gut mit den Ergebnissen anderer neuerer expe-

perimenteller Untersuchungen bei ähnlichen Temperaturen überein, wie in Abb. 5.11 deutlich wird.

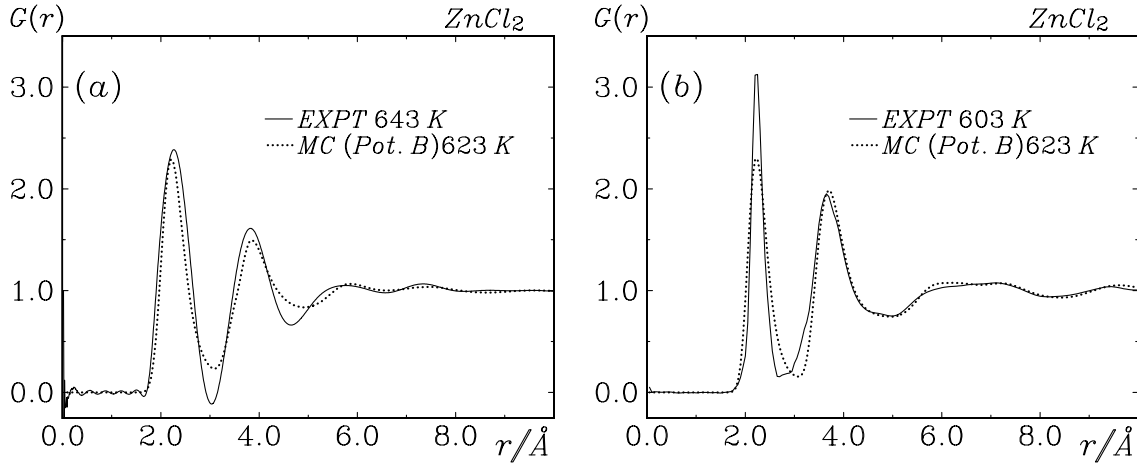


Abbildung 5.11: Vergleich der mit MC (Potential-Modell B) berechneten Gesamtverteilungsfunktion für $ZnCl_2$ bei $T = 623$ K mit den Ergebnissen weiterer neuerer Beugungsexperimente: a) mit Röntgenbeugung bestimmte Gesamtverteilungsfunktion bei $T = 643$ K und $\rho = 0.0318 \text{ Å}^{-3}$ [242], b) mit Neutronenbeugung bestimmte Gesamtverteilungsfunktion bei $T = 603$ K und $\rho = 0.0333 \text{ Å}^{-3}$ [187]. Für den Vergleich mit dem Neutronenbeugungsexperiment wurde die simulierte Gesamtverteilungsfunktion aus den durch die MC Simulation erhaltenen Atomparkorrelationsfunktionen unter Verwendung der aus den Neutronenstreuulängen (5.6805 fm für Zn und 9.5770 fm für Cl [123]) erhaltenen Wichtungsfaktoren rekombiniert.

5.4 Ergebnisse

Im folgenden sollen die durch die RMC und MC Simulationen erhaltenen Atomparkorrelationsfunktionen und Endkonfigurationen einer genaueren Analyse unterzogen werden. Insbesondere sollen die Unterschiede in den durch die beiden verschiedenen Potentialmodelle A und B generierten Strukturen aufgezeigt werden. Weiterhin soll geklärt werden, in wieweit die durch MC und RMC ermittelten Strukturmodelle die $ZnCl_2$ -Schmelze realistisch beschreiben.

5.4.1 Atomparkorrelationsfunktionen und partielle Struktur faktoren

In Abb. 5.12 sind die mit MC mit den Potentialmodellen A und B berechneten Atomparkorrelationsfunktionen für $T = 873$ K im Vergleich mit den RMC Ergebnissen dargestellt. Die Positionen der ersten Maxima sind für beide untersuchten Temperaturen in Tab. 5.8 zusammengefaßt.

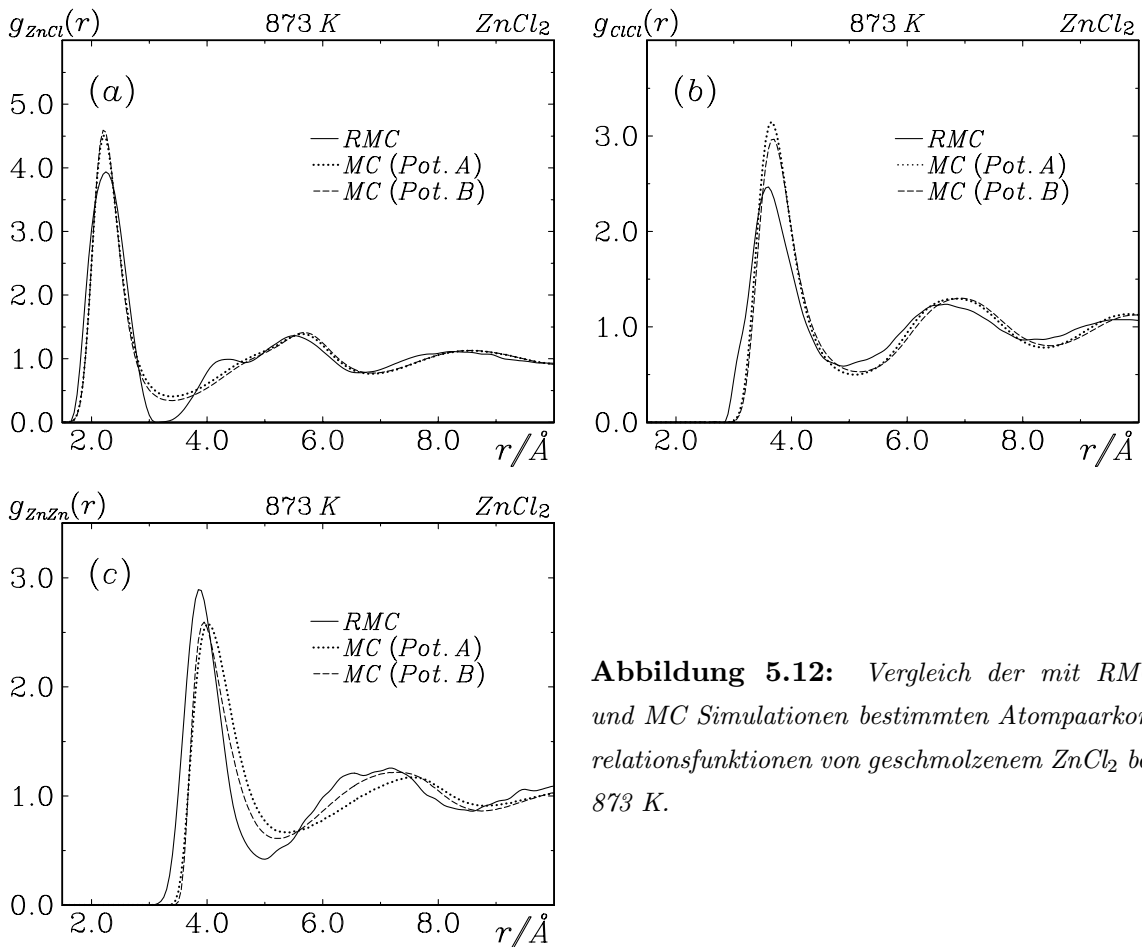


Abbildung 5.12: Vergleich der mit RMC und MC Simulationen bestimmten Atomparkorrelationsfunktionen von geschmolzenem ZnCl_2 bei 873 K.

Die Form der mit den MC Simulationen berechneten Zn–Cl–Korrelationsfunktionen ist nahezu temperaturunabhängig. Die Position des ersten Hauptpeaks stimmt außerdem gut mit dem entsprechenden RMC Resultat überein. Eine deutliche Abweichung zeigt sich allerdings im Bereich um 4.1 \AA . Während die RMC Methode hier einen ausgeprägten Peak produziert, liegt bei den MC Funktionen lediglich eine stark asymmetrische Verbreiterung des zweiten Peaks mit dem Maximum bei 5.7 \AA vor.

	RMC		MC (Pot. A)		MC (Pot. B)	
	623K	873K	623K	873K	623K	873K
r_{ZnCl}^{max} [Å]	2.20	2.25	2.25	2.20	2.20	2.20
r_{ZnZn}^{max} [Å]	3.85	3.85	4.05	4.05	3.95	3.95
r_{ClCl}^{max} [Å]	3.55	3.60	3.65	3.65	3.65	3.70
$\frac{r_{ZnCl}^{max}}{r_{ClCl}^{max}}$	1.61	1.60	1.62	1.66	1.66	1.68

Tabelle 5.8: Positionen r^{max} der ersten Maxima in den durch MC und RMC Simulationen ermittelten Atomparkorrelationsfunktionen und das daraus berechnete Peakverhältnis $\frac{r_{MCl}^{max}}{r_{ClCl}^{max}}$ für geschmolzenes $ZnCl_2$ bei $T = 873$ K und $T = 623$ K.

Auch in der Cl–Cl–Korrelationsfunktion sind kaum Unterschiede zwischen den beiden Potentialmodellen zu erkennen mit Ausnahme des ersten Maximums, das mit Potentialmodell B etwas stärker ausgeprägt ist. Die mit RMC erhaltene Funktion ist dagegen zu kleineren Abständen hin verschoben und weist einen deutlich schwächeren ersten Peak auf.

In der Zn–Zn–Korrelationsfunktion sind die Unterschiede zwischen den beiden Potentialmodellen A und B erwartungsgemäß am deutlichsten zu erkennen. Der oszillierende Teil des Zn–Zn–Paarpotentials führt zu einer leichten Verschiebung des Hauptpeaks zu kürzeren Abständen, verbunden mit einer Verschärfung dieses Peaks durch eine Verringerung der Kationendichte im Bereich zwischen 4.0 und 5.5 Å. Im Bereich zwischen 5.5 und 7.5 Å führt das Potentialmodell B dagegen zu einer Erhöhung der Kationendichte. Wie bei den Cl–Cl–Korrelationsfunktionen sind die durch RMC berechneten Zn–Zn–Korrelationsfunktionen im Vergleich zu den MC–Funktionen zu kleineren Abständen hin verschoben. Allerdings ist hier der erste Peak stärker ausgeprägt als bei den MC Simulationen.

Daß trotz der zum Teil deutlichen Abweichung zwischen den durch MC und RMC generierten Atomparkorrelationsfunktionen alle Gesamtverteilungsfunktionen gut der experimentellen Funktion übereinstimmen, hat folgende Ursache: Der erste Peak in der Gesamtverteilungsfunktion von 1.8 bis 3.1 Å wird ausschließlich durch die Zn–Cl–Korrelationsfunktion bestimmt, die in diesem Bereich für MC und RMC recht ähnlich sind. Zu dem zweiten Peak in der Gesamtverteilungsfunktion von 3.1 bis 4.4 Å tragen dagegen vor allem die Zn–Cl– und die Cl–Cl–Korrelationsfunktion bei. Bei RMC sind diese beiden Kurven nach links verschoben, was aber durch die Ausbildung des zweiten Peaks in der Zn–Cl–Korrelationsfunktion, der in den MC–Resultaten nicht vorhanden ist, wieder ausgeglichen wird. Mit MC und RMC werden also deutlich verschiedene Konfigurationen generiert, von denen aber jede in

guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten steht.

Noch deutlicher als in den Atumpaarkorrelationsfunktionen sollte der Einfluß des oszillierenden Potentials im partiellen Zn–Zn–Strukturfaktor zu erkennen sein. Bei der Berechnung dieser Funktionen muß besonders auf die Vermeidung von Abbrucheffekten aufgrund der noch starken Oszillation der Atumpaarkorrelationsfunktionen im Bereich von $L/2$ geachtet werden. Diese wirken sich vor allem im Bereich $\kappa \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ aus. Durch direkte Berechnung der Strukturfaktoren aus der Konfiguration durch Einbeziehung der periodischen Bilder der Teilchen lassen sich diese Abbrucheffekte zwar vermeiden, allerdings werden dann die Funktionen über den gesamten κ -Bereich stark durch physikalisch unrealistische Periodizitäten beeinflusst. Daher wurden die Atumpaarkorrelationsfunktionen unter Verwendung von individuell angepassten gedämpften Sinusfunktionen mit derselben allgemeinen Formel wie Gl. 5.9 extrapoliert und bis zum Abstand von 50 \AA nach [243]

$$s_{\alpha\beta}(\kappa) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{\sqrt{n_\alpha n_\beta}} \cdot \int_0^\infty [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(\kappa r) dr \quad (5.10)$$

fouriertransformiert, wobei n_α und n_β für die Teilchendichten der Ionensorten stehen. Durch dieses Verfahren werden die Abbrucheffekte im Bereich bis $\kappa \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$ vermieden, während die Funktion im übrigen κ -Bereich nahezu unbeeinflusst bleibt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.13 dargestellt. In dem durch RMC ermittelten Zn–Zn–Strukturfaktor ist der Prepeak bei $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich zu erkennen. Das gleiche gilt für das Ergebnis der MC Simulation mit dem Potentialmodell B. In der mit dem Potentialmodell A ermittelten Funktion fehlt der Prepeak völlig. Diese Ergebnisse bestätigen, daß der Prepeak im Gesamtstrukturfaktor im wesentlichen auf den Prepeak im Zn–Zn–Strukturfaktor zurückgeführt und dieser durch ein oszillierendes Zn–Zn–Paarpotential erzeugt werden kann.

Die im Vergleich zu diesen Ergebnissen deutlich stärkere Ausprägung des Prepeaks in dem experimentell ermittelten Zn–Zn–Strukturfaktor [185] ist auf die starke Empfindlichkeit dieser Funktion auf Meßungenauigkeiten und die bei der Auswertung des Neutronenbeugungsexperiments verwendeten Werte für die Neutronenstretulängen der Chlor-Isotope (^{35}Cl und ^{37}Cl) zurückzuführen, die mittlerweile präzisiert wurden [123].

5.4.2 Koordinationssphären und Verknüpfung der Polyeder

Die aus den Atumpaarkorrelationsfunktionen ermittelten Koordinationszahlen für die erste Koordinationssphäre sind in Tab. 5.9 zusammengestellt. Außerdem wurden aus den für

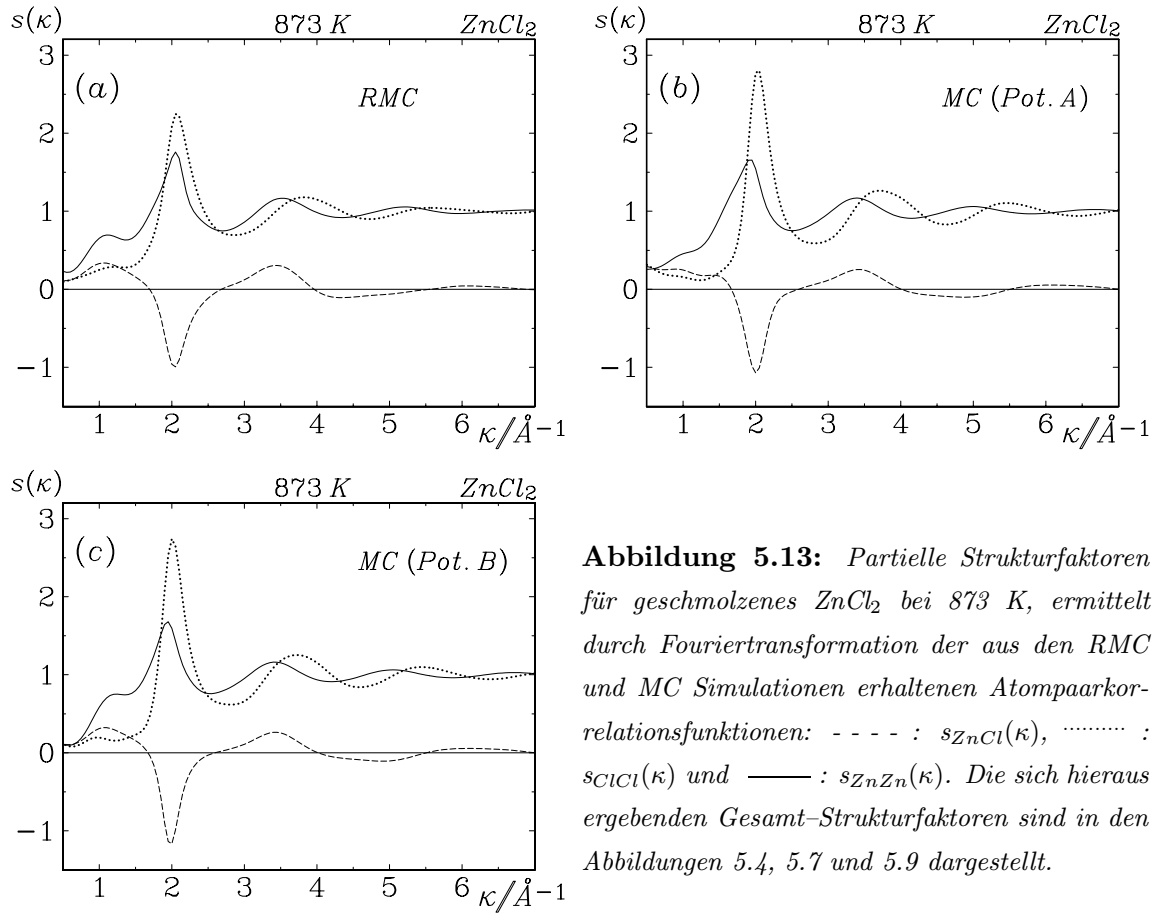


Abbildung 5.13: Partielle Strukturfaktoren für geschmolzenes ZnCl_2 bei 873 K, ermittelt durch Fouriertransformation der aus den RMC und MC Simulationen erhaltenen Atumpaarkorrelationsfunktionen: - - - : $s_{\text{ZnCl}}(\kappa)$, : $s_{\text{ClCl}}(\kappa)$ und — : $s_{\text{ZnZn}}(\kappa)$. Die sich hieraus ergebenden Gesamt-Strukturfaktoren sind in den Abbildungen 5.4, 5.7 und 5.9 dargestellt.

$T = 873 \text{ K}$ berechneten Konfigurationen die Verteilung der Anzahl der nächsten Nachbarn bis zur Position des ersten Minimums in der mit $4\pi r^2 \rho$ gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktion berechnet (s. Abb. 5.14). Damit lassen sich vier verschiedene Typen von Polyedern definieren: ZnCl_x^- , ClZn_x^- , ZnZn_x^- und ClCl_x^- -Polyeder. Dabei entspricht die erstgenannte Atomsorte dem Zentral-Ion, und die andere den Liganden. x ist die Anzahl der Ligand-Ionen bis zur Position des ersten Minimums r_{\min} in der zugehörigen Atumpaarkorrelationsfunktion. Die Liganden bilden die Ecken der Polyeder.

Die Zink-Chlor-Koordinationszahl ist im untersuchten Zustandsbereich nahezu temperaturunabhängig und liegt bei RMC und MC nahe bei dem idealen Wert von vier. Aus der Verteilungsfunktion in Abb. 5.14a geht hervor, daß bei RMC und MC mit dem Potentialmodell A 72 % aller Zink-Ionen von genau vier Chlor-Ionen umgeben sind, mit dem Potentialmodell B sind es sogar 77 %. Die in Tab. 5.8 aufgeführten Werte für das Peakverhältnis $\frac{r_{\text{MCl}}^{\max}}{r_{\text{ClCl}}^{\max}}$ liegen nahe am Wert von 1.61 für den idealen Tetraeder. Darüber hinaus wurde aus den Konfigurationen die Tetraedrizität aller ZnCl_4 -Einheiten nach [244]

	RMC		MC (Pot. A)		MC (Pot. B)	
	623K	873K	623K	873K	623K	873K
Zn-Cl	4.1(3.10)	4.1(3.15)	4.4(3.30)	4.3(3.40)	4.2(3.30)	4.2(3.40)
Zn-Zn	5.3(4.80)	5.0(5.00)	6.4(5.30)	6.1(5.40)	5.4(5.15)	5.2(5.20)
Cl-Cl	9.6(4.70)	9.3(4.90)	11.2(5.00)	10.0(5.10)	11.4(5.15)	10.7(5.15)

Tabelle 5.9: Koordinationszahlen für geschmolzenes $ZnCl_2$ bei $T = 873\text{ K}$ und $T = 623\text{ K}$, berechnet durch Integration der mit $4\pi r^2\rho$ gewichteten Atomparkorrelationsfunktionen bis zur Position des ersten Minimums r_{min} (Werte für r_{min} [\AA] in Klammern).

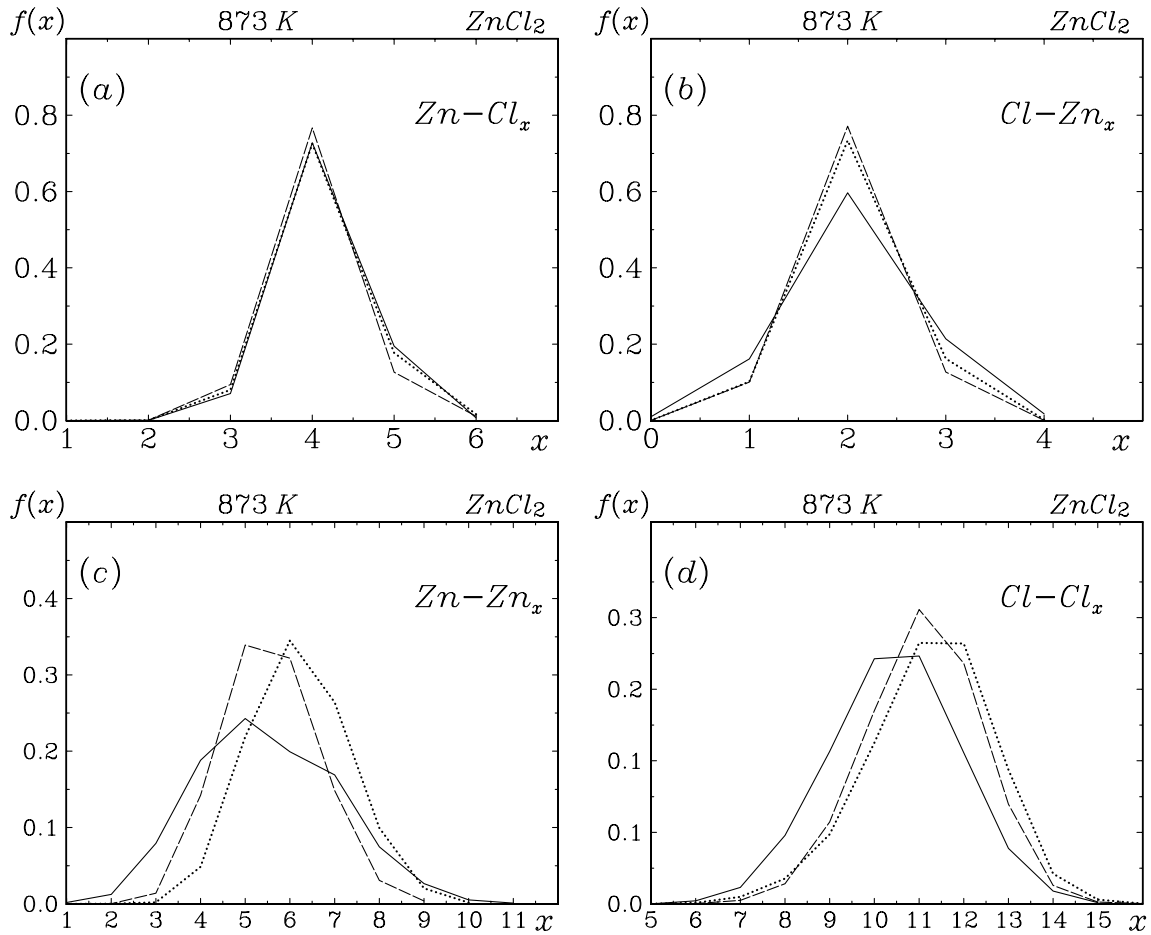


Abbildung 5.14: Prozentuale Verteilung der Anzahl der nächsten Nachbarn x in den vier möglichen Polyeder-Systemen in geschmolzenem $ZnCl_2$ bei $T=873\text{ K}$. Durchgezogene Linie: RMC, Punkte: MC (Potentialmodell A), Striche: MC (Potentialmodell B).

$$T = \sum_i^{(6)} \sum_{j>i}^{(6)} \frac{(l_i - l_j)^2}{(6) \bar{l}} \quad (5.11)$$

direkt berechnet. l_i ist die Länge der i -ten Kante der 6 Kanten des Tetraeders, \bar{l} ist die mittlere Kantenlänge. Ein Wert von $T \leq 0.016$ beschreibt einen “guten“ Tetraeder [245]. Aus den in Abb. 5.16 dargestellten Verteilungsfunktionen wird deutlich, daß die durch RMC generierten ZnCl_4 -Tetraeder leicht verzerrt sind. Dies entspricht auch dem Ergebnis früherer RMC Simulationen von geschmolzenem ZnCl_2 [74]. In den durch MC generierten Konfigurationen sind die ZnCl_4 -Einheiten dagegen deutlich symmetrischer ausgebildet.

Weiterhin wurde untersucht, in welcher Weise die gebildeten ZnCl_x -Polyeder miteinander verknüpft sind. In den durch MC mit den Potentialmodellen A und B generierten Konfigurationen sind 95 % aller ZnCl_x -Polyeder eckenverknüpft (s. Abb. 5.15a). In den durch RMC generierten Konfigurationen liegt der Anteil der Eckenverknüpfung dagegen nur bei 89 %, die restlichen 11 % der ZnCl_x -Polyeder sind kantenverknüpft (s. Abb. 5.15b). In einem Netzwerk vollständig eckenverknüpfter ZnCl_4 -Tetraeder sollte außerdem jedes Chlor-Ion durch genau zwei Zink-Ionen koordiniert sein. Dies ist bei den durch die MC Simulationen generierten Konfigurationen bei über 77 % (Potentialmodell B) bzw. 73 % (Potentialmodell A) aller Chlor-Ionen der Fall. Bei den mit RMC erhaltenen Konfigurationen sind es dagegen nur 60 % (s. Abb. 5.14b).

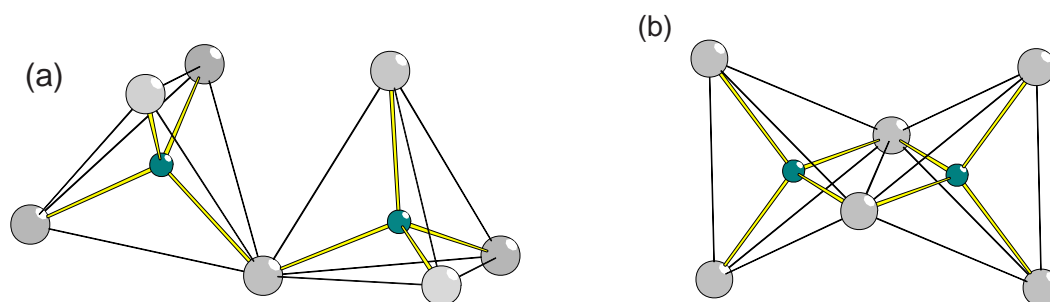


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung a) eckenverknüpfter und b) kantenverknüpfter ZnCl_4 -Tetraeder.

Die mittlere Zink-Zink-Koordinationszahl liegt mit 5.2 bei den mit MC mit dem Potentialmodell B erzeugten Konfigurationen deutlich über dem Wert 4, der für kristallines ZnCl_2 gefunden wurde, und nimmt mit sinkender Temperatur weiter zu. Auch frühere Neutronenbeugungsuntersuchungen weisen auf eine erhöhte Zink-Zink-Koordinationszahl in der Schmelze hin [185]. Die RMC Simulationen liefern hier ähnliche Ergebnisse, allerdings sind die Koordinationszahlen hier breiter verteilt als bei den MC-Konfigurationen (s.

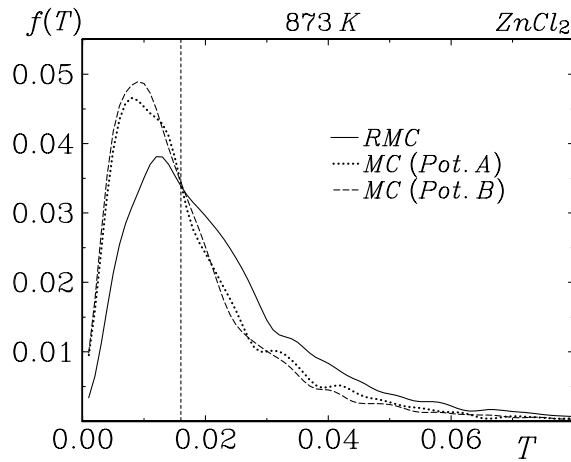


Abbildung 5.16: Verteilung der Tetraedrizität der ZnCl_4 -Einheiten in den durch RMC und MC Simulationen erhaltenen Konfigurationen (gemäß Gl. 5.11). Die senkrechte Linie markiert den Grenzwert von 0.016 für einen “guten“ Tetraeder [245].

Abb. 5.14c).

Die Chlor–Chlor–Koordinationszahlen liegen bei den MC Simulationen zwischen 10 und 12, was auf eine dicht gepackte Anionensubstruktur hindeutet. Dagegen sind sie bei RMC mit 9.6 bzw. 9.3 deutlich niedriger, und die Verteilung ist breiter als bei MC (s. Abb. 5.14d).

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß geschmolzenes ZnCl_2 ein Netzwerk anionen-verknüpfter ZnCl_4 -Tetraeder ausbildet, wobei die Anionen eine verzerrt dichteste Kugelpackung ausbilden. Die mit RMC erstellten Konfigurationen weisen dabei eine insgesamt geringere strukturelle Ordnung auf als die durch MC erhaltenen Konfigurationen.

5.4.3 Winkelverteilungsfunktionen

Die direkt aus den Endkonfigurationen berechneten Verteilungsfunktionen für den Winkel ϑ zwischen jeweils drei Ionen können weitere Hinweise auf die Art der Netzwerkstruktur in der ZnCl_2 -Schmelze geben. Als Grenzwert für die maximale Schenkellänge wurde auch hier die Position des ersten Minimums der entsprechenden mit $4\pi r^2 \rho$ gewichteten Atompaarkorrelationsfunktion gewählt (r_{min} in Tab. 5.9). Die resultierenden Funktionen sind in Abb. 5.17 unnormiert dargestellt, da die tatsächlichen Winkel zwischen den Atomen und nicht die relative Abweichung von einer statistischen Winkelverteilung betrachtet werden muß, wenn direkte Rückschlüsse auf die Anordnung der Ionen gezogen werden sollen.

Die Chlor–Zink–Chlor–Winkelverteilung (Abb. 5.17a) bestätigt die überwiegend tetraedrische Anordnung der Chlor–Ionen um die Zink–Ionen. Das Maximum dieser Verteilung liegt allerdings bei allen Simulationen im Bereich zwischen 100° und 105° und somit im Durch-

schnitt etwas unterhalb des idealen Tetraederwinkels von 109.5° (s. Abb. 5.17a). Dies ist auf den Beitrag der ZnCl_3^- und ZnCl_5^- -Strukturen zurückzuführen, die in allen Konfigurationen über 20 % der ZnCl_x -Polyeder ausmachen.

Die Zink–Chlor–Zink–Winkelverteilung (Abb. 5.17b) ergibt sich aus der Orientierung zweier anionenverknüpfter ZnCl_x -Polyeder zueinander. Aufgrund der Zink–Zink–Coulomb–Abschirmung sind die verbrückenden Zink–Chlor–Zink–“Bindungen“ deutlich gewinkelt mit einem Maximum im Bereich zwischen 110° und 120° . Dies ist etwas kleiner als der Winkel, der sich aus den in Tab. 5.8 aufgeführten Peakpositionen der Funktionen g_{ZnCl} und g_{ClCl} ergibt (118° für RMC, 134° für MC mit dem Potentialmodell A und 128° für MC mit dem

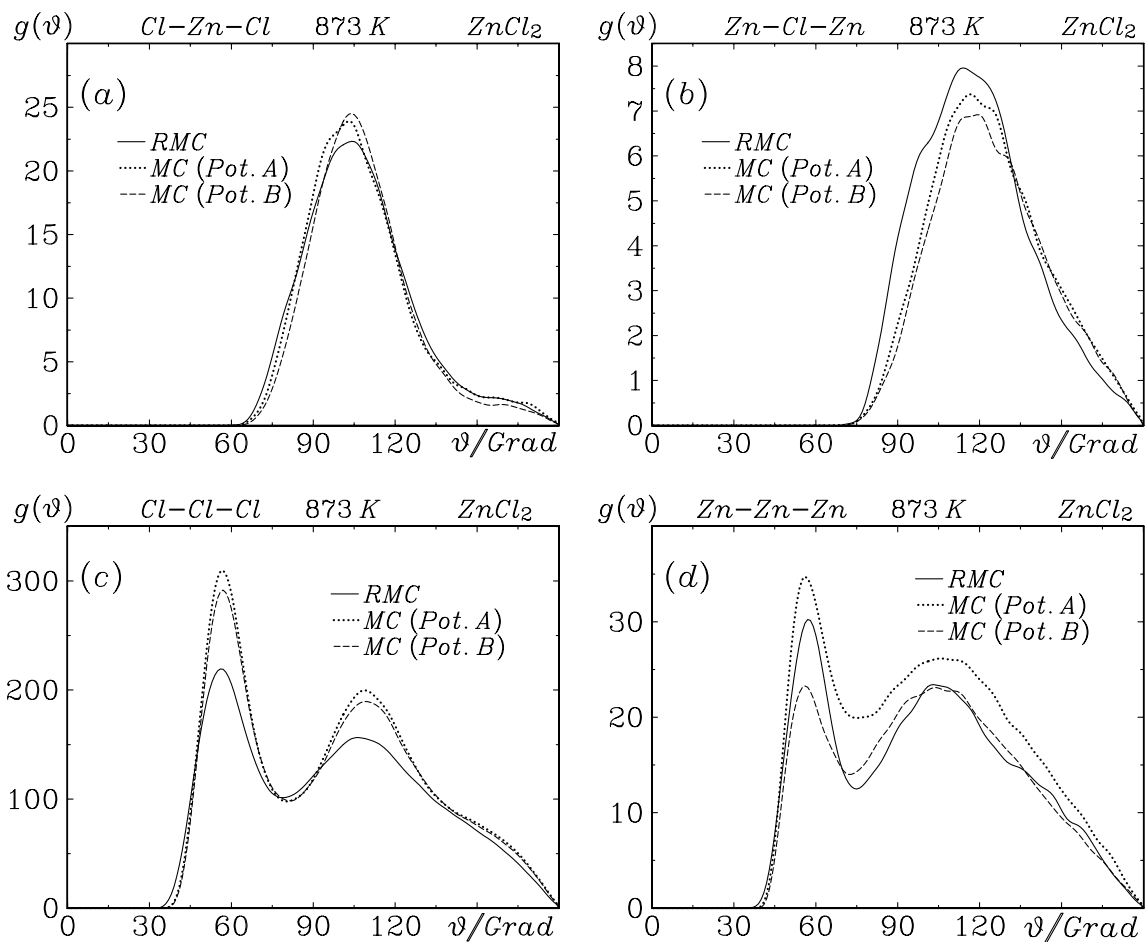


Abbildung 5.17: Verteilung des Winkels ϑ zwischen jeweils drei Ionen in den durch MC und RMC generierten Konfiguration für geschmolzenes ZnCl_2 bei $T = 873 \text{ K}$. Die maximale Schenkellänge entspricht der Position des ersten Minimums in der entsprechenden Atompaarkorrelationsfunktion.

Potentialmodell B). Wahrscheinlich ist dies auf die leichte Asymmetrie innerhalb der ZnCl_x -Polyeder und die daher asymmetrischen Anionenbrücken mit Zink-Chlor-“Bindungen“ unterschiedlicher Länge zurückzuführen. Bei den RMC-Konfigurationen treten Winkel $< 100^\circ$ relativ häufig auf, was eine Folge des erhöhten Anteil kantenverknüpfter Polyeder ist.

Die Chlor-Chlor-Chlor-Winkelverteilung (Abb. 5.17c) zeigt die typische Struktur einer annähernd dichtesten Kugelpackung mit einem ausgeprägten Maximum bei 60° , einem weiterem im Bereich zwischen 90° und 120° und einer deutlichen Schulter im Bereich großer Winkel gegen 180° . Diese Struktur ist in den MC-Konfigurationen sehr viel deutlicher ausgeprägt als in den RMC-Konfigurationen.

Aus der Zink-Zink-Zink-Winkelverteilung (Abb. 5.17d) lassen sich Aussagen darüber ableiten, wie jeweils drei ZnCl_x -Polyeder miteinander verknüpft sind. Die beiden Maxima dieser Verteilungen liegen bei ca. 55° und bei ca. 105° , was auf die Existenz gewinkelter Ketten und Ringe hindeutet. Die Ausprägung dieser Maxima ist für bei den MC-Resultaten für die beiden Potentialmodelle sehr unterschiedlich. Dies hat folgende Ursache: Bei dem Potentialmodell B führt die verringerte Kationendichte im Bereich zwischen 4.0 \AA und 5.7 \AA zu einer Verringerung der absoluten Zahl kleiner Zink-Zink-Abstände, so daß die Anzahl der erfaßten Zn-Zn-Zn-Winkel insgesamt niedriger ist. Dies verursacht die schwächere Ausbildung der Maxima. Außerdem kommt es gleichzeitig zu einer Verschmälerung des ersten Zink-Zink-Peaks, also zu einer kleineren Verteilung der Zink-Zink-Abstände (s. Abb. 5.12a). Bei einer schmalen Abstandsverteilung werden jedoch kleine Winkel aufgrund des Ausschlußvolumens der Teilchen unwahrscheinlicher (s. auch Kap. 2.4). Dies erklärt die überproportionale Abnahme des Maximums bei 55° .

5.5 Diskussion

Bei Berücksichtigung aller in den vorherigen Kapiteln präsentierten Ergebnisse muß der Schluß gezogen werden, daß die MC Methode zur Beschreibung der Struktur von geschmolzenem ZnCl_2 grundsätzlich besser geeignet ist als die RMC Methode. Zwar konnte mit den RMC Simulationen eine gute Übereinstimmung der simulierten Funktionen $G(r)$ und $S(\kappa)$ mit den entsprechenden experimentellen Funktionen erzielt werden. Aber die generierte Struktur weist eine Reihe von Eigenschaften auf, die sie deutlich vom Festkörper und auch von den MC-Resultaten unterscheidet: die Asymmetrie der ZnCl_4 -Tetraeder, der erhöhte Anteil endständiger und 3-fach verknüpfter Chlor-Ionen, eine relativ ungeordnete Anionensubstruktur und der erhöhte Anteil kantenverknüpfter Polyeder zu Lasten des Anteils der

eckenverknüpften Polyeder. Es ist daher anzunehmen, daß auch das zweite Maximum in der Zn–Cl–Korrelationsfunktion bei 4.1 Å (s. Abb. 5.12a) das Resultat einer verzerrten Netzwerkstruktur ist, die insgesamt einen geringen Grad an struktureller Ordnung und eine Vielzahl unterschiedlich ausgebildeter lokaler Struktureinheiten aufweist.

Mit den in den MC Simulationen verwendeten Paar–Potentialmodellen kann den stark gerichteten Wechselwirkungen zwischen den Ionen in der ZnCl₂–Schmelze besser Rechnung getragen werden. Das Potentialmodell B beschreibt diese Wechselwirkungen am besten, da in den simulierten Konfigurationen sowohl die Nahordnung einschließlich des kurzen Zink–Zink–Abstandes als auch die Mittelordnung im Bereich zwischen 5 und 10 Å in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht.

In Abb. 5.18 ist ein Ausschnitt aus einer mit dem Potentialmodell B erzeugten Konfiguration dargestellt. Sie zeigt einen Teil der Netzwerkstruktur, wie sie für die ZnCl₂–Schmelze typisch ist. Neben den einfach eckenverknüpften ZnCl₄–Tetraedern kommen seltener auch 3– und 5–fach–koordinierte Zink–Ionen sowie 3–fach–koordinierte Chlor–Ionen vor. Auf diese Weise bilden sich verwickelte Ketten und Ringe mittlerer Größe aus, aber auch kleine Ringe aus drei oder vier anionenverbrückten Zink–Ionen kommen vor.

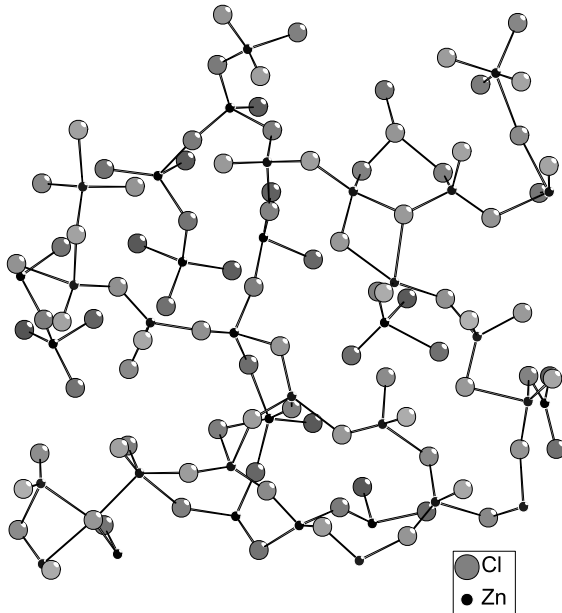


Abbildung 5.18: Ausschnitt aus einer durch MC (Potentialmodell B) generierten Konfiguration für geschmolzenes ZnCl₂ ($T = 873$ K). Verbunden sind alle Zn–Cl–Ionenpaare, deren Abstand kleiner ist als die Position des ersten Minimums in der Atompaarkorrelationsfunktion (3.4 Å).

Die in den Atompaarkorrelationsfunktionen und Winkelverteilungsfunktionen erkennbaren Unterschiede in der Zink–Substruktur werden allerdings in der dreidimensionalen Darstellung der Konfigurationen nicht deutlich. Die mit den MC Simulationen mit dem Potentialmodell A erzeugte Struktur (ohne Prepeak) ist der in Abb. 5.18 dargestellten, mit dem

Potentialmodell B erhaltenen Struktur (mit Prepeak) sehr ähnlich, weshalb auf eine Abbildung dieser Konfiguration hier verzichtet wird.

Auf der Basis dieser Ergebnisse kann folgendes Strukturmodell aufgestellt werden: Geschmolzenes ZnCl_2 besteht aus nahezu idealen ZnCl_4 -Tetraedern. Diese lokalen Struktureinheiten sind über die Anionen miteinander eckenverknüpft. Die verbrückende Zink-Chlor-Zink-„Bindung“ ist im Mittel zu ca. 115° gewinkelt, was zur Ausbildung einer komplexen Netzwerkstruktur aus gewinkelten Ketten und Ringen mittlerer und kleinerer Größe führt. Die Chlor-Substruktur ist annähernd dicht gepackt, und die Zink-Ionen besetzen $1/4$ der Tetraederlücken. Der Prepeak im Zink-Zink-Strukturfaktor ist auf Dichtefluktuationen in der Zink-Substruktur zurückzuführen. Die konkrete strukturelle Bedeutung dieser Dichtefluktuationen konnte jedoch nicht geklärt werden. Klar ist allerdings, daß der Übergang vom Potentialmodell A zu Potentialmodell B mit einer Abnahme der mittleren Zink-Zink-Koordinationszahl sowie einer Zunahme der allgemeinen strukturellen Ordnung in der Schmelze verbunden ist: Der Anteil einfacher Zink-Chlor-Zink-Brücken nimmt zu, während endständige und 3-fach-kordinierte Anionen seltener werden, und es bilden sich mehr ZnCl_4^- und weniger ZnCl_5^- -Polyeder aus.

Diese Ergebnisse belegen, daß abgesehen von der bevorzugten Ausbildung von Tetraedereinheiten und der annähernd dicht gepackten Anionensubstruktur die Struktur der Schmelze keine Ähnlichkeit zu einer der vier diskutierten Festkörperstrukturen aufweist.

Mit dem hier vorgestellten empirischen Potentialmodell ist es somit erstmals gelungen, die besonderen strukturellen Eigenschaften von geschmolzenem ZnCl_2 sowohl in der Nah- als auch in der Mittelordnung auf der Basis paarweise additiver Wechselwirkungen vollständig zu erfassen. Dieses Potential kann daher in einfacher Weise zur Beschreibung von Struktur und Eigenschaften der ZnCl_2 -Schmelze eingesetzt werden, unabhängig von der weiterhin zu diskutierenden Frage, ob Kovalenz oder Polarisierungseffekte für die stark gerichteten Wechselwirkungen und die besondere Netzwerkstruktur in diesem System verantwortlich sind.

Anhang: Programmbeschreibungen

Die unter **A1** bis **A5** aufgeführten Programme sind im Rahmen dieser Arbeit neu erstellt oder aus im Arbeitskreis vorhandenen Programmen weiterentwickelt worden. Sie sind in Standard-FORTRAN77 geschrieben und wurden unter den Betriebssystemen Solaris, Linux und Irix eingesetzt.

A.1 Monte Carlo Programme

MCRMC: Monte Carlo bzw. Reverse Monte Carlo Simulationen von Ein- oder Mehrkomponentensystemen unter periodischen Randbedingungen. Als Komponenten können Ionen und unpolare oder polare Moleküle mit fester Molekülgeometrie vorgegeben werden. Die Art der Simulation (MC oder RMC) wird in der Steuerdatei angegeben. Bei MC Simulationen besteht die Möglichkeit der Ewaldsummation (s. Kap. 2.2.3) und der kurzreichweitigen Coulomb-Abschirmung nach Gl. 5.6–5.7. Während der MC Simulation kann eine langsame Temperaturabsenkung oder -erhöhung vorgenommen werden. Bei der RMC-Simulation kann eine Anpassung an eine Gesamtverteilungsfunktion, eine Atumpaarkorrelationsfunktion, einen Gesamtstrukturfaktor oder einen partiellen Strukturfaktor erfolgen. Weitere Ausgabedaten sind u.a. die mittlere potentielle Energie zweier Moleküle in Abhängigkeit von ihrem Zentrenabstand, die Potentialfunktionen des verwendeten Potentials mit und ohne Coulomb-Anteil sowie die mit Gl. 5.8 aus den Atumpaarkorrelationsfunktionen berechneten Potentialfunktionen. Außerdem werden mit jedem Simulationsschritt eine Reihe von Daten in verschiedene Protokolldateien geschrieben: die jeweils aktuellen Werte für die potentielle Energie bzw. den χ^2 -Wert, die Parameter *rmsd* und *rp* und die Akzeptanzrate.

MCRM CET: wie MCRMC, aber speziell für das System Ethan mit Zulassen von intramolekularer Rotation der Methylgruppen während der MC Simulation. Die zu drehende Methylgruppe und der Drehwinkel γ werden zufällig bestimmt. Auf jedes H-Atom der CH₃-Gruppe wird folgende Drehmatrix angewendet:

$$\begin{pmatrix} x^2(1-c) + c & xy(1-c) - zs & xz(1-c) + ys \\ xy(1-c) + zs & y^2(1-c) + c & yz(1-c) - xs \\ xz(1-c) - ys & yz(1-c) + xs & z^2(1-c) + c \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_e \\ y_e \\ z_e \end{pmatrix}.$$

$$c = \cos \gamma$$

$$s = \sin \gamma$$

x_a, y_a, z_a = Komponenten des Vektors vom Molekülzentrum zum H-Atom *vor* der Drehung

x_e, y_e, z_e = Komponenten des Vektors vom Molekülzentrum zum H-Atom *nach* der Drehung

x, y, z = Komponenten des Einheitsvektors vom Molekülzentrum in Richtung des C-Atoms der zu drehenden CH₃-Gruppe.

Am Ende der Simulation werden zusätzlich die intramolekulare potentielle Energie und die intramolekulare Winkelverteilung ausgegeben.

MCRMCS: wie MCRM, aber mit implementierter Funktion für die langreichweitige Coulomb-Abschirmung für ZnCl₂ nach Gln. 5.1–5.3. Dieses Programm wurde für Testsimulationen mit dem von Abramo et al. [217] veröffentlichten ZnCl₂-Potential eingesetzt.

A.2 Winkelprogramme

WIZZ: Berechnung der Winkel zwischen jeweils drei Molekülzentren (ein *Zentrum*, zwei *Liganden*). Die Werte für die minimale und maximale Schenkellänge (s_{min} und s_{max}) müssen vorgegeben werden. Bei Mehrkomponentensystemen können für die drei Schenkelpunkte gleiche oder verschiedene Molekülsorten gewählt werden. Ausgegeben werden sowohl die unnormierte als auch die auf eine statistische Verteilung normierte Winkelverteilungsfunktion. Außerdem wird die Gesamtheit aller Liganden L in einem Abstand r mit $s_{min} < r < s_{max}$ um das Zentrum Z der Zentralkomponente herum als *Polyeder* betrachtet. Für diese Polyeder ZL_x wird berechnet: die Verteilung der Koordinationszahl x für die Zentralkomponente, die Verteilung der Tetraedrizität aller Polyeder mit der Koordinationszahl 4 (nach Gl. 5.11), die Verteilung der Verknüpfung der Polyeder über jeweils n Liganden, die Verteilung der Zugehörigkeit eines Liganden zu jeweils m Polyedern.

WIAL: Berechnung der Winkel zwischen den zwei Achsen von Molekülpaaren, die einen Zentrenabstand r mit $r_{min} < r < r_{max}$ aufweisen. Die Achsen können über die Atomposi-

tionen im Molekül beliebig definiert werden. Bei Mehrkomponentensystemen können gleiche oder verschiedene Molekülsorten gewählt werden. Für jeden jeweils 10° umfassenden Winkelbereich wird die Zentren–Zentren–Korrelationsfunktion der erfaßten Molekülpaare berechnet, insgesamt also 18 Funktionen. Diese werden sowohl unnormiert als auch auf die allgemeine Zentren–Zentren–Korrelationsfunktion und die statistische Winkelverteilung normiert ausgegeben. Diese Dateien ermöglichen eine dreidimensionale Darstellung der Winkelverteilung in Abhängigkeit vom Zentrenabstand.

WIET: Wie **WIALL**, aber für das System Ethan um spezielle Berechnungen erweitert. Ausgegeben werden zusätzlich die winkelabhängigen Zentren–Zentren–Korrelationsfunktionen und Atumpaarkorrelationsfunktionen für die vier speziellen Molekülorientierungen: “gekreuzt“, “T-förmig“, “parallel nebeneinander“ und “parallel hintereinander“.

A.3 Programme zur Berechnung von Festkörperstrukturen

CF4FK: Berechnung der Molekülanordnung in kristallinem monoklinen α -CF₄ nach den Daten von Fitch et al. [107]. Ausgegeben werden die Atumpaarkorrelationsfunktionen, die Gesamtverteilungsfunktion sowie die Gitterenergie in Abhängigkeit von einem gegebenen Potential.

ETHANFK: Wie **CF4FK**, aber für kristallines monoklines Ethan nach den Daten von Nes et al. [138].

A.4 Programme zur Berechnung von Potentialkurven

AIPE: Berechnung von Potentialkurven mit dem ab initio Potentialmodell von Boehm et al. [122].

LJQS1: Berechnung von Potentialkurven, die sich aus einem Lennard–Jones–Potential (Gl. 2.20) plus Coulomb–Term (Gl. 2.29) ergeben.

LJQS2: Wie **LJQS1**, aber für eine modifizierte Form des Lennard–Jones–Potentials.

BMH: Berechnung von Potentialkurven, die sich aus einem BMH–Potential inklusive Dispersionssterm (Gl. 5.4) plus Coulomb–Term (Gl. 2.29) plus Coulomb–Abschirm–Funktion

(Gln. 5.6–5.7) ergeben.

A.5 Spezielle Hilfsprogramme

OSZ: Berechnung einer gedämpften Sinusfunktion nach Gl. 5.9 mit vier unabhängigen Parametern. Dieses Programm wurde zur analytischen Beschreibung der Oszillationen im Zn–Zn–Paarpotential und zur Extrapolation der Atomparkorrelationsfunktionen des ZnCl₂ verwendet.

K00: Berechnung der Koordinationszahl aus einer Zentren–Zentren–Korrelationsfunktion nach vier Verfahren:

- Integration bis zum Minimum der Funktion
- Integration bis zum Minimum der mit $4\pi r^2 \rho$ gewichteten Funktion
- Integration bis zum Maximum der Funktion und Verdoppelung
- Integration bis zum Maximum der mit $4\pi r^2 \rho$ gewichteten Funktion und Verdoppelung.

ISO: Berechnung des Gesamtstrukturfaktors aus den von Biggin et al. [185] experimentell ermittelten partiellen Strukturfaktoren von geschmolzenem ZnCl₂ in Abhängigkeit von den Werten für die Isotopenzusammensetzung und die Neutronenstreu­längen.

ZTETRA: Berechnung der theoretischen Abstände und Winkel zwischen den Atomen zweier anionenverbrückter idealer ZnCl₄–Tetraeder in Abhängigkeit vom kürzesten Zn–Cl– und Zn–Zn–Abstand.

MIT: Programm zur einfachen Mittelung von bis zu 100 Funktionen.

A.6 Weitere Programme

COPE: Allgemeine arithmetische Operationen mit einem oder mehreren Datensätzen.

EXGLAT21: Glätten von Funktionen.

FT: Fouriertransformation (Besselfunktion 0. Ordnung).

AXUM: Graphische Darstellung von Funktionen.

DIAMOND: Graphische Darstellung von Kristallstrukturen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Strauß, A. Bassen, H. Zweier, H. Bertagnolli, K. Tödheide, A. K. Soper, J. Turner, *Phys. Rev. E.* **53**, 3505 (1996).
- [2] A. Bassen. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1994.
- [3] G. Strauß, H. Zweier, H. Bertagnolli, T. Bausenwein, K. Tödheide, P. Chieux, *J. Chem. Phys.* **101**, 662 (1994).
- [4] H. Zweier. Dissertation, Universität Würzburg, 1994.
- [5] T. J. Bruno, J. F. Ely, *Supercritical Fluid Technology*, CRC Press: Boca Raton, 1991.
- [6] F. V. Bright, M. E. P. McNally, *Recent Advances in Supercritical Fluid Technology. Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, American Chemical Society: Washington DC, 1992.
- [7] E. Kiran, J. F. Brennecke, *Supercritical Fluid Engineering Science. Fundamentals and Applications*, American Chemical Society: Washington DC, 1993.
- [8] A. R. Ubbelohde, *The Molten State of Matter*, Wiley, Chichester, 1978.
- [9] A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen, *Phys. Rev. E.* **52**, 3730 (1995).
- [10] A. K. Soper, *Chem. Phys.* **202**, 295 (1996).
- [11] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2. Auflage, Academic Press, London 1986.
- [12] P. Chieux in *Topics in Current Physics: Neutron Diffraction*, Hrsg. H. Dachs, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- [13] H. Neff, *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, R. Oldenburg, München 1962.
- [14] H. Kirschner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. überarbeitete Auflage, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden 1987.

- [15] P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Academic Press, London 1967.
- [16] W. Marshall, S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford 1987.
- [17] F. Kohler, *The Liquid State*, Verlag Chemie, Berlin 1972.
- [18] Y. Marcus, *Introduction to Liquid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 1972.
- [19] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Clarendon Press, Oxford 1984.
- [20] B. T. M. Willis, *Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [21] H. Bertagnolli. Dissertation, Universität Freiburg, 1973.
- [22] G. Strauß. Dissertation, Universität Würzburg, 1996.
- [23] D. Chandler, *Mol. Phys.* **31**, 1213 (1976).
- [24] B. M. Ladanyi, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **62**, 4308 (1975).
- [25] P. T. Cummings, C. G. Gray, D. E. Sullivan, *J. Phys. A.* **14**, 1483 (1981).
- [26] P. T. Cummings, *NATO ASI Ser. E.* **273**, 387 (1994).
- [27] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1987.
- [28] D. Frenkel, D. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego 1996.
- [29] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [30] M. P. Allen, *NATO ASI Ser. C.* **460**, 339 (1995).
- [31] S. Goldman, *J. Comput. Phys.* **62**, 441 (1986).
- [32] M. Laso, J. J. de Pablo, U. W. Suter, *J. Chem. Phys.* **92**, 2817 (1997).
- [33] G. C. A. M. Mooij, D. Frenkel, B. Smit, *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, L255 (1992).
- [34] N. A. Busch, M. S. Wertheim, Y. C. Chiew, M. L. Yarmush, *J. Chem. Phys.* **101**, 3147 (1994).

- [35] *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Hrsg. K. Binder und D. W. Heermann, 3. Auflage, Springer, Berlin, 1997.
- [36] A. Z. Panagiotopoulos, *Fluid Phase Equilib.* **116**, 257 (1996).
- [37] D. J. Adams, *Chem Phys. Lett.* **62**, 329 (1978).
- [38] G. G. Chell, I. J. Zucker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1**, 35 (1968).
- [39] R. J. Bell, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **3**, 751 (1970).
- [40] M. B. Doran, I. J. Zucker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **4**, 307 (1971).
- [41] S. K. Sinha, J. Ram, Y. Singh, *Physica A.* **133**, 247 (1985).
- [42] B. Smit, T. Hauschild, J. M. Prausnitz, *Mol. Phys.* **77**, 1021 (1992).
- [43] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York 1964.
- [44] F. W. Reiter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74**, 562 (1970).
- [45] T. Kihara, K. Yamazaki, M. S. Jhon, U. R. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **9**, 62 (1971).
- [46] F. M. Mourits, F. H. A. Rummens, *Can. J. Chem.* **55**, 3007 (1977).
- [47] R. W. Busing, *Trans. Am. Crystallogr. Ass.* **6**, 57 (1970).
- [48] I. A. Godunov, V. M. Tatevskii, *Russ. J. Phys. Chem.* **64**, 1200 (1990).
- [49] D. J. Adams, *J. Chem. Phys.* **78**, 2585 (1983).
- [50] G. Hummer, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 297 (1995).
- [51] D. Fincham, *Molec. Simul.* **13**, 1 (1994).
- [52] D. M. Heyes, *J. Chem. Phys.* **74**, 1924 (1981).
- [53] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, *Proc. R. Soc. Lond.* **A 373**, 27 (1980).
- [54] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1918).
- [55] J. Kolafa, J. W. Perram, *Molec. Simul.* **5**, 351 (1992).
- [56] M. J. L. Sangster, M. Dixon, *Adv. Phys.* **25**, 247 (1976).
- [57] D. J. Adams, G. S. Dubey, *J. Comput. Phys.* **72**, 156 (1987).

- [58] L. V. Woodcock, K. Singer, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 12 (1971).
- [59] R. L. McGreevy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* **354**, 1 (1995).
- [60] M. D. Rehtin, A. L. Renninger, B. L. Averbach, *J. Non-Cryst. Solids.* **15**, 74 (1974).
- [61] M. D. Rehtin, A. L. Renninger, B. L. Averbach, *J. Non-Cryst. Solids.* **16**, 1 (1974).
- [62] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Sim.* **1**, 329 (1988).
- [63] M. A. Howe, R. L. McGreevy, L. Pusztai, L. Borzsák, *Phys. Chem. Liq.* **25**, 205 (1993).
- [64] M. Stolz, R. Winter, W. S. Howells, R. L. McGreevy, P. A. Egelstaff, *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, 3619 (1994).
- [65] P. Jedlovsky, *J. Chem. Phys.* **18**, 7433 (1997).
- [66] L. Pusztai, R. L. McGreevy, *Mol. Liq.* **90**, 533 (1997).
- [67] P. Jedlovsky, I. Bako, G. Pálinkás, J. C. Dore, *Mol. Phys.* **86**, 87 (1995).
- [68] T. Radnai, I. Bako, P. Jedlovsky, *Mol. Phys.* **83**, 459 (1994).
- [69] T. Radnai, P. Jedlovsky, *J. Phys. Chem.* **98**, 5994 (1994).
- [70] L. Pusztai, G. Tóth, *Phys. Chem. Liq.* **24**, 119 (1991).
- [71] M. A. Howe, *Mol. Phys.* **69**, 161 (1990).
- [72] M. A. Howe, *J. Phys. Condens. Matter.* **2**, 741 (1990).
- [73] L. Pusztai, R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 2369 (1989).
- [74] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Proc. R. Soc. London A.* **430**, 241 (1990).
- [75] D. A. Keen, W. Hayes, R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 2773 (1990).
- [76] M. Daito, C. Park, K. Omote, K. Sugiyama, Y. Waseda, *J. Phys. Soc. Jap.* **66/3**, 633 (1997).
- [77] D. J. Wicks, L. Börjesson, R. L. McGreevy, *Phase Transitions.* **61**, 195 (1997).
- [78] L. Pusztai, E. Sváb, *J. Non-Cryst. Solids.* **156–158**, 973 (1993).
- [79] E. W. Iparraguirre, J. Sietsma, B. J. Thijsse, *J. Non-Cryst. Solids.* **156–158**, 3436 (1993).

- [80] L. F. Gladden, *Phys. Non-Cryst. Solids.* , 91 (1992).
- [81] M. A. Howe, R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 577 (1991).
- [82] D. A. Keen, R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.* **3**, 7383 (1991).
- [83] P. H. K. de Jong, P. Verkerk, L. A. de Graaf, W. van der Lugt, *J. Non-Cryst. Solids.* **156–158**, 978 (1993).
- [84] D. A. Keen, V. M. Nield, R. L. McGreevy, W. Hayes, *Physica B.* **180–181**, 798 (1992).
- [85] A. Shick, R. Rajagopalan, *Colloids Surf.* **62**, 113 (1992).
- [86] M. Ostheimer, H. Bertagnolli, *Z. Phys. Chem.* **162**, 171 (1989).
- [87] M. Ostheimer. Dissertation, Universität Würzburg, 1989.
- [88] H. Bertagnolli, H. Zweier, A. David, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 1125 (1993).
- [89] H. Bertagnolli, C. Glania, H. Zweier, A. David, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 1130 (1993).
- [90] T. Bausenwein, H. Bertagnolli, A. David, K. Goller, H. Zweier, K. Tödheide, P. Chieux, *J. Chem. Phys.* **101**, 672 (1994).
- [91] H. Bertagnolli, K. Goller, H. Zweier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 1168 (1995).
- [92] H. Bertagnolli, H. Zweier, T. Mager, *J. Mol. Liq.* **73/74**, 119 (1997).
- [93] R. L. McGreevy, M. A. Howe, *Phys. Chem. Liq.* **24**, 1 (1991).
- [94] R. L. McGreevy, M. A. Howe, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **22**, 217 (1992).
- [95] G. Dueck, *J. Comput. Phys.* **104**, 86 (1993).
- [96] G. Dueck, T. Scheuer, H.-M. Wallmeier, *Spektrum der Wissenschaft.* **3**, 42 (1993).
- [97] H. Zweier. Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1991.
- [98] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Erg.-Werk, Bd. 1, Teil 1, 1972.
- [99] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 14C, C, Hrsg. K. v. Baczko, S. 92, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [100] S. C. Greer, L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **51**, 4583 (1969).

- [101] M. Simon, C. M. Knobler, A. G. Duncan, *Cryogenics*. **40**, 138 (1967).
- [102] T. E. Morsy, *J. Chem. Eng. Data*. **65**, 256 (1970).
- [103] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- [104] D. N. Bol'shutkin, V. M. Gasan, A. I. Prokhvatilov, A. I. Erenburg, *Acta Cryst. B*. **28**, 3542 (1972).
- [105] R. Powers, R. Rudman, *J. Chem. Phys.* **72**, 11629 (1980).
- [106] G. Pepe, J.-M. Gay, *J. Chem. Phys.* **90**, 5735 (1989).
- [107] A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Z. Kristallogr.* **203**, 29 (1993).
- [108] N. Z. Alock, D. G. Hurst, *Phys. Rev.* **83**, 1100 (1951).
- [109] H. M. J. Bowen, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 444 (1954).
- [110] R. W. Harris, G. T. Clayton, *J. Chem. Phys.* **45**, 2681 (1966).
- [111] I. Waldner, A. Bassen, H. Bertagnolli, K. Tödheide, G. Strauß, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **107**, 10667 (1997).
- [112] I. Waldner. Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- [113] K. E. MacCormack, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **19**, 849 (1951).
- [114] D. R. Douslin, R. H. Harrison, R. T. Moore, J. P. McCullough, *J. Chem. Phys.* **35**, 1357 (1961).
- [115] R. G. Rubio, J. C. G. Calado, P. Clancy, W. B. Streett, *J. Chem. Phys.* **89**, 4637 (1985).
- [116] T. Shinoda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **55**, 101 (1979).
- [117] S. Nosé, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **78**, 6928 (1983).
- [118] M. Schoen, C. Hoheisel, O. Beyer, *Mol. Phys.* **58**, 699 (1986).
- [119] C. Hoheisel, *Int. J. Thermophys.* **10**, 101 (1989).
- [120] R. Lustig, *Fluid Phase Equilib.* **32**, 117 (1987).
- [121] S. Brode, I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **65**, 1007 (1988).
- [122] H. J. Böhm, C. Meissner, R. Ahlrichs, *Mol. Phys.* **53**, 651 (1984).

- [123] V. F. Sears, *Neutron News*. **3**, 3 (1992).
- [124] A. Bassen, I. Waldner, H. Bertagnolli, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 616 (1998).
- [125] Y. Koga, Y. Iwai, Y. Arai, *J. Chem. Phys.* **101**, 2283 (1994).
- [126] J. Yoneya, T. Nitta, *J. Chem. Eng. Japan*. **27**, 228 (1994).
- [127] R. D. Goodwin, H. M. Roder, G. C. Straty *Thermophysical Properties of Ethane*, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 684, Boulder, Colorado 1976.
- [128] G. MacCormack, *J. Chem. Phys.* **67**, 1150 (1977).
- [129] R. V. Rao, S. K. Dutta, *Z. Phys. Chem.* **264**, 771 (1983).
- [130] K. Clusius, *Z. Phys. Chem. Abt. B.* **46**, 23 (1940).
- [131] R. Haase, W. Tillmann, *Z. Phys. Chem.* **1986**, 99 (1994).
- [132] W. W. Hoover, A. J. C. Ladd, B. Moran, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1818 (1982).
- [133] L. S. Bartell, H. K. Higginbotham, *J. Chem. Phys.* **42**, 851 (1965).
- [134] K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **49**, 4456 (1968).
- [135] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Vol. II, Van Nostrand Company, Inc., New York 1951.
- [136] J. L. Duncan, D. C. McKean, A. J. Bruce, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 361 (1979).
- [137] D. F. Eggers, *J. Chem. Phys.* **79**, 2116 (1975).
- [138] G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **34**, 1947 (1978).
- [139] J. P. Amoureux, M. Foulon, M. Muller, M. Bee, *Acta Cryst. B.* **42**, 78 (1986).
- [140] S. I. Sandler, M. G. Lombardo, D. S.-H. Wong, A. Habenschuss, A. H. Narten, *J. Phys. Chem.* **77**, 2144 (1982).
- [141] A. K. Adya, C. J. Wormald, *Mol. Phys.* **77**, 1217 (1992).
- [142] H. Bertagnolli, I. Waldner, K. Tödheide, H. Fischer, *Mol. Phys.* **94**, 325 (1998).
- [143] I. Y. Gotlib, E. M. Piotrovskaya, *Russ. J. Phys. Chem.* **66**, 75 (1992).
- [144] G. Kaminski, E. M. Duffy, T. Matsui, W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.* **98**, 13077 (1994).

- [145] J. M. Byrnes, S. I. Sandler, *J. Chem. Phys.* **80**, 881 (1984).
- [146] D. D. Konowalow, *The Physics of Fluids*. **9**, 23 (1966).
- [147] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **67**, 2102 (1977).
- [148] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **47**, 4680 (1967).
- [149] R. Lustig, A. Toro-Labbe, W. A. Steele, *Fluid Phase Equilib.* **48**, 1 (1989).
- [150] J. Fischer, R. Lustig, H. Breitenfelder-Manske, W. Lemming, *Mol. Phys.* **52**, 485 (1984).
- [151] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984).
- [152] A. M. Vishnyakov, E. M. Piotrovskaya, E. N. Brodskaya, *Russ. J. Phys. Chem.* **70**, 1163 (1996).
- [153] J. J. de Pablo, M. Bonnin, J. M. Prausnitz, *Fluid Phase Equilib.* **73**, 187 (1992).
- [154] S. K. Taltskikh, P. G. Khalatur, *Russ. J. Phys. Chem.* **69**, 264 (1995).
- [155] M. Lal, D. Spencer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. **69**, 1502 (1973).
- [156] A. Abe, R. L. Jernigan, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 631 (1966).
- [157] S. Weiss, G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **48**, 962 (1968).
- [158] W. B. Street, D. J. Tildesley, *Proc. R. Soc. Lond.* **A. 348**, 485 (1976).
- [159] W. B. Street, D. J. Tildesley, *Proc. R. Soc. Lond.* **A. 355**, 239 (1977).
- [160] P. S. Y. Cheung, J. G. Powles, *Mol. Phys.* **30**, 921 (1975).
- [161] K. Singer, A. Taylor, J. V. L. Singer, *Mol. Phys.* **33**, 1757 (1977).
- [162] F. Kohler, A. Pfennig, *Pure Appl. Chem.* **61**, 1041 (1989).
- [163] H. Bloom, I. A. Weeks, *J. Chem. Soc. A*. **13**, 2028 (1969).
- [164] J. O'M. Bockris, S. R. Richards, I. Nanis, *J. Phys. Chem.* **6**, 126 (1965).
- [165] M. P. Tosi, D. L. Price, M. L. Saboungi, *Ann. Rev. Phys.* **44**, 173 (1993).
- [166] D. J. Mackenzie, W. K. Murphy, *J. Chem. Phys.* **33**, 1960 (1960).
- [167] G. J. Gruber, T. A. Litowitz, *J. Chem. Phys.* **40**, 13 (1964).

- [168] M. V. Šušić, S. V. Mentus, *J. Chem. Phys.* **62**, 744 (1975).
- [169] R. T. Struck, C. W. Zielke, *Fuel*. **60**, 795 (1981).
- [170] C. W. Zielke, W. A. Rosenhover, U.S. Patent No. 4424111, Jan 3, 1984.
- [171] H. M. O'Bryan, L. G. Van Uitert, H. J. Guggenheim, W. H. Grodkiewicz, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **58**, 1098 (1979).
- [172] G. Bruni, A. Ferrari, *Rend. Accad. Naz. Lincei.* **4**, 10 (1926).
- [173] E. J. Salstrom, L. Harris, *J. Phys. Chem.* **3**, 241 (1935).
- [174] B. Brehler, *Naturwiss.* **46**, 106, 554 (1959).
- [175] H. R. Oswald, H. Jaggi, *Helvet. Chim. Acta.* **8**, 72 (1960).
- [176] J. Brynestad, H. L. Yakel, *Inorg. Chem.* **17**, 1376 (1978).
- [177] H. L. Yakel, J. Brynestad, *Inorg. Chem.* **17**, 3294 (1978).
- [178] J. A. E. Desa, A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids.* **51**, 57 (1982).
- [179] R. N. Sinclair, J. A. E. Desa, G. Etherington, P. A. V. Johnson, A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids.* **42**, 107 (1980).
- [180] C. A. Angell, J. Wong, *J. Chem. Phys.* **53**, 2053 (1970).
- [181] M. Imaoka, Y. Konagaya, H. Hasegawa, *Yogyo Kyokai Shi.* **79**, 97 (1971).
- [182] W. Blues, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 104 (1955).
- [183] D. E. Irish, T. F. Young, *J. Chem. Phys.* **43**, 1765 (1965).
- [184] R. Triolo, A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **74**, 703 (1981).
- [185] S. Biggin, J. E. Enderby, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 3129 (1981).
- [186] J. Wong, F. L. Lytle, *J. Non-Cryst. Solids.* **37**, 273 (1980).
- [187] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood, W. S. Howells, *J. Chem. Phys.* **94**, 5071 (1991).
- [188] Y. Takagi, T. Nakamura, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1.* **81**, 1901 (1985).
- [189] J. Neufeind, K. Tödheide, A. Lemke, H. Bertagnolli, *J. Non-Cryst. Solids.* **224**, 205 (1998).

- [190] A. Lemke, H. Bertagnolli, in Vorbereitung.
- [191] L. Hefeng, L. Kunquan, W. Zhonghua, D. Jun, *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, 3629 (1994).
- [192] Y. Takagi, T. Nakamura, *J. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 928 (1982).
- [193] A. Lemke. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1995.
- [194] A. Lemke. Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- [195] L. Pusztai, R. L. McGreevy, *J. Non-Cryst. Solids.* **117/118**, 627 (1990).
- [196] R. L. McGreevy, *Il Nuovo Cimento.* **12**, 685 (1990).
- [197] E. Kartani, M. F. Collins, F. Mezei, E. C. Svensson, *Physica B.* **241-243**, 909 (1991).
- [198] M. Wilson, P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, 6833 (1993).
- [199] Z. Akdeniz, M. T. Tosi, *Proc. R. Soc. A.* **437**, 85 (1992).
- [200] Y. S. Badyal, R. A. Howe, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 3733 (1996).
- [201] U. Müller, *Inorganic Structures*, 2. Aufl., Wiley, New York.
- [202] P. A. Madden, M. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 339 (1996).
- [203] M. Rovere, M. P. Tosi, *Rep. Prog. Phys.* **49**, 1001 (1986).
- [204] S. W. de Leeuw, *Mol. Phys.* **36**, 103 (1978).
- [205] S. W. de Leeuw, *Mol. Phys.* **36**, 765 (1978).
- [206] G. Pastore, P. Ballone, M. T. Tosi, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 487 (1986).
- [207] S. Biggin, M. Gay, J. E. Enderby, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 977 (1984).
- [208] J. R. Newport, R. A. Howe, N. D. Wood, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 5249 (1985).
- [209] S. Biggin, J. E. Enderby, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 3577 (1981).
- [210] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 5537 (1982).
- [211] F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. A. Howe, D. I. Page, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 1053 (1978).

- [212] *Handbook of Chemistry and Physics*, Hrsg. R. C. Weast, 63. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Florida 1980.
- [213] L. V. Woodcock, C. A. Angell, P. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **4**, 1565 (1976).
- [214] P. J. Gardner, D. M. Heyes, *Physica B.* **131**, 227 (1985).
- [215] K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids.* **95-96**, 577 (1987).
- [216] P. N. Kumta, P. A. Deymier, S. H. Risbud, *Physica B.* **153**, 85 (1988).
- [217] M.C. Abramo, G. Pizzimenti, *Physica B.* **154**, 203 (1989).
- [218] H. Shiping, L. Honglin, M. Yanhui, T. Bo, C. Ninayi, *Acta Phys. Chim.* **11**, 71 (1995).
- [219] P. Ballone, G. Pastore, J.S. Thakur, M.P. Tosi, *Physica B.* **142**, 294 (1986).
- [220] I. T. Penfold, P. S. Salmon, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 97 (1991).
- [221] P. S. Salmon, *Proc. Roy. Soc. London A.* **437**, 591 (1992).
- [222] N. D. Wood, R. A. Howe, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 3177 (1976).
- [223] H. Iyetomi, *Phys. Rev. B.* **47**, 3063 (1993).
- [224] H. Iyetomi, P. Vashishta, R. K. Kalia, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1**, 2103 (1989).
- [225] M. Wilson, P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, 2687 (1993).
- [226] M. Wilson, P. A. Madden, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3033 (1994).
- [227] M. Wilson, P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, A151 (1983).
- [228] M. Wilson, P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter.* **6**, 159 (1983).
- [229] G. D. Mahan, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 183 (1980).
- [230] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, I. Ebbsjo, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **B 41**, 12197 (1990).
- [231] A. Alavi, L. J. Alvarez, S. R. Elliott, I. R. McDonald, *Phil. Mag.* **B 65**, 489 (1992).
- [232] F. J. Vesely, *J. Comput. Phys.* **24**, 361 (1977).
- [233] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [234] D. K. Remler, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **70**, 921 (1990).

- [235] M. Hloucha, U. D. Deiters, *Mol. Phys.* **90**, 593 (1997).
- [236] O. Steinhauser, persönliche Mitteilung, Universität Wien 1997.
- [237] I. L. McLaughlin, W. H. Young, *Phys. Chem. Liq.* **11**, 263 (1982).
- [238] N. Matsuda, K. Hoshino, M. Watabe, *J. Chem. Phys.* **93**, 7350 (1990).
- [239] I. Yokoyama, S. Ono, *Phys. Chem. Liq.* **14**, 83 (1984).
- [240] N. H. Duc, T. D. Hien, P. E. Brommer, J. J. M. Franse, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 275 (1988).
- [241] M.C. Abramo, A. Consolo, *Physica B.* **205**, 408 (1995).
- [242] G. Heusel et al., *in Vorbereitung.* .
- [243] N. W. Ashcroft, D. C. Langreth, *Phys. Rev.* **156**, 685 (1967).
- [244] N. N. Medevdev, Y. I. Naberukhin, *J. Non-Cryst. Solids.* **94**, 403 (1987).
- [245] N. N. Medevdev, A. Geiger, W. Brostow, *J. Chem. Phys.* **93**, 8337 (1990).

Lebenslauf

Angelika Dagmar Bassen

geb. am 8.5.1966 in Rotenburg/Wümme

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1972-1976

Grundschule Rotenburg/Wümme

1976-1986

Ratsgymnasium Rotenburg/Wümme

Abschluß: Abitur

Berufsausbildung:

August 1986 -Juli 1988

Banklehre bei der Deutschen Bank in Bremen

Abschluß: Bankkauffrau

Oktober 1988 - September 1990

Studium im Fach Chemie an der Universität Hannover

Abschluß: Vordiplom

Oktober 1990 - August 1994

Studium im Fach Chemie an der Universität Stuttgart

Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Bertagnolli am Institut für Physikalische Chemie mit dem Titel: "Modellierung der Struktur von fluidem Methan mit der Reversen Monte Carlo Methode"

Abschluß: Diplom

seit September 1994

Promotion bei Prof. Dr. H. Bertagnolli am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

Berufstätigkeit:

März 1994 - Dezember 1994

wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart und Assistentin im Physikalisch-Chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum

Januar 1995 - Dezember 1998

wissenschaftliche Angestellte am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart und Leiterin der Kurse "Elektronische Fachinformation in der Chemie"