

**Hochdruck-  
Neutronenbeugungsexperimente  
und Computersimulationen an fluiden  
Systemen**

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

Vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Till Pfeiderer**  
aus Tübingen

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli  
Mitberichter: Prof. Dr. K. Müller  
Tag der mündlichen Prüfung: 18.Juni 2001

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2001



## Veröffentlichungen

T. Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide, B. Kirchner, H. Huber und H. Fischer

*The structure of fluid argon from high-pressure neutron diffraction and ab initio MD- simulations*

Journal of Chemical Physics, 111 (1999) 2641.

T. Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide und H. Fischer

*The structure of liquid and supercritical deuterium fluoride from neutron scattering using high-pressure techniques*

Journal of Chemical Physics, 113 (2000) 3690.

J.-M. Bomont, J.-L. Bretonnet, T. Pfeiderer und H. Bertagnolli

*Structural and thermodynamic description of supercritical argon with ab initio potentials*

Journal of Chemical Physics, 113 (2000) 6815.

T. Pfeiderer, H. Bertagnolli, K. Tödheide und A. Soper

*High pressure neutron diffraction on fluid propane and a mixture of propane and methane*

Journal of Chemical Physics, 115 (2001) 331.

T. Pfeiderer, H. Bertagnolli, K. Tödheide und H. Fischer

*The structure of a fluid mixture of deuterated ethane and deuterated methane by high-pressure neutron diffraction experiments*

Journal of Chemical Physics, akzeptiert.

T. Pfeiderer, H. Bertagnolli

*Ungeordnete Systeme und Struktur - ein Widerspruch?*

Sonderheft zur Bunsentagung 2001 der Universität Stuttgart.



## Vorträge

Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie,  
Dortmund, 1999

*Neutronenbeugungsexperimente an fluidem Argon und Fluorwasserstoff bei hohem Druck.*

Neutronenstreutagung, Potsdam, 1999

*Neutronenbeugungsexperimente an fluidem Argon und Fluorwasserstoff bei hohem Druck.*

## Poster

T. Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide, A. K. Soper, H. Fischer

*Neutronenbeugungsexperimente an niedrigen Alkanen unter hohem Druck*

Gemeinsames Statusseminar der Verbände zur Erforschung kondensierter Materie mit Neutronen, nuklearen Sonden, Ionenstrahlen und Synchrotronstrahlung im Kloster Seeon, 1997.

Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide

*Neutron scattering on liquid argon and deuterium fluoride over a broad range of densities*

4 th Liquid Matter Conference, Granada, 1999.



## Jahresberichte

H. Bertagnolli, I. Waldner, T. Pfeiderer, K. Tödheide

*Structure factor of molten zinc chloride under high pressure*

Experimental Reports 1997, Institute Laue-Langevin, Frankreich.

H. Bertagnolli, I. Waldner, T. Pfeiderer, K. Tödheide

*Structure factor of Argon at unusual thermodynamic states*

Experimental Reports 1997, Institute Laue-Langevin, Frankreich.

H. Bertagnolli, I. Waldner, T. Pfeiderer, K. Tödheide

*Structure factor of liquid deuterium fluoride*

Experimental Reports 1998, Institute Laue-Langevin, Frankreich.

H. Bertagnolli, I. Waldner, T. Pfeiderer, K. Tödheide

*Structure factor of molten zinc chloride under high pressure*

Experimental Reports 1998, Institute Laue-Langevin, Frankreich.

H. Bertagnolli, I. Waldner, T. Pfeiderer, K. Tödheide, D. Leicht, K. Doderer

*Structure factor of a isotopic mixture of methane over a broad range of densities*

Experimental Reports 1999, Rutherford Appleton Laboratory, Großbritannien.

T. Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide, H. Fischer

*Hydrogen fluoride: The model system for the understanding of the hydrogen bonding*

Annual Report 2000, Institute Laue-Langevin, Frankreich.





## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1997 bis Mai 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart.

Herrn Prof. Bertagnolli danke ich für die interessante Themenstellung. Die zahlreichen wissenschaftlichen und auch nicht-wissenschaftlichen Gespräche mit ihm haben mir viel Freude bereitet und entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Tödheide, der durch sein hohes Engagement für einen reibungslosen Ablauf der Meßzeiten sorgte und dessen sorgfältige Arbeitsweise einen prägenden Eindruck bei mir hinterlassen hat. Die Durchführung der Hochdruck-Experimente wäre aber nicht ohne die hohe Kompetenz und Einsatzbereitschaft der mechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe, insbesondere von Herrn Baltz und Herrn Ernesti denkbar gewesen.

Frau Dr. Isabella Waldner hat mich nicht nur in die Feinheiten der Neutronenbeugung und der statistisch mechanischen Rechnungen eingeführt, sondern mir auch während der gesamten Zeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Für die gute Zusammenarbeit und das exzellente Arbeitsklima möchte ich Ihr sehr danken. Frau Dr. Angelika Lassahn möchte ich vor allem für die Einführung in die Monte Carlo Computersimulationen danken. Allen Institutskollegen, besonders meinen Zimmergenossen Markus Kreitmair und Martin Feth, möchte ich für ihre große Hilfsbereitschaft danken.

Abschließend möchte ich meinen Eltern und meiner Frau Martina für ihre Unterstützung und Hilfe danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>13</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>15</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>18</b>
2.1 Atomparkorrelationsfunktion . . . . .	18
2.2 Neutronenbeugung . . . . .	20
2.3 Statistisch-mechanische Rechnungen und Monte Carlo Computer- simulationen . . . . .	26
<b>3 Experiment</b>	<b>33</b>
3.1 Diffraktometer D4B am Institut Laue-Langevin . . . . .	34
3.2 Diffraktometer SANDALS an der Spallationsquelle ISIS . . . . .	35
3.3 Hochdruckapparatur für verdichtete Gase . . . . .	36
3.4 Hochdruckapparatur für Salzschnmelzen . . . . .	38
3.5 Aufnahme der Streukurven . . . . .	41
<b>4 Auswertung der Hochdruck-Neutronenbeugungsdaten</b>	<b>49</b>
4.1 Auswertung der winkeldispersiven Beugungsexperimente . . . . .	49
4.2 Auswertung der Time-of-Flight Beugungsexperimente . . . . .	54
4.3 Bestimmung der Molekülstruktur . . . . .	58
4.4 Korrektur auf systematische Fehler . . . . .	60
4.5 Auswertung der untersuchten Systeme . . . . .	61
<b>5 Argon</b>	<b>70</b>
5.1 Allgemeine Eigenschaften . . . . .	70
5.2 Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . . .	71
5.3 Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . . .	74
5.4 Computersimulationen und statistisch-mechanische Rechnungen . . . . .	75
<b>6 Alkane</b>	<b>83</b>
6.1 Allgemeine Eigenschaften . . . . .	83
6.2 Entwicklung der Potentialmodelle für Alkane . . . . .	84
6.3 Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . . .	86
6.4 Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . . .	88
6.5 Propan und Propan/Methan-Mischung . . . . .	89
6.6 Ethan/Methan-Mischung . . . . .	93

---

6.7	Motivation der Monte Carlo Computersimulationen . . . . .	98
6.8	Durchführung und Ergebnisse der Monte Carlo Computersimulationen . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Fluorwasserstoff</b>	<b>109</b>
7.1	Allgemeine Eigenschaften . . . . .	109
7.2	Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . .	110
7.3	Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . .	111
<b>8</b>	<b>Zinkchlorid</b>	<b>120</b>
8.1	Allgemeine Eigenschaften . . . . .	120
8.2	Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . .	123
8.3	Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente . . . .	124
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>128</b>
<b>10</b>	<b>Abstract</b>	<b>131</b>
	<b>Anhang A,B: Konstanten, Hochdruckapparatur</b>	<b>141</b>

# Symbolverzeichnis

$g_{\alpha\beta}$	Atompaarkorrelationsfunktion der Atomsorten $\alpha$ und $\beta$
$C$	Teilchendichte
$r$	Abstand
$\vec{k}$	Wellenvektor
$k$	Betrag des Wellenvektors
$\lambda$	Wellenlänge
$E_{kin}$	kinetische Energie
$h$	Planksches Wirkungsquantum
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\vec{\kappa}$	Streuvektor
$\kappa$	Betrag des Streuvektors
$2\Theta$	Streuwinkel
$(d\sigma/d\Omega)$	differentieller Streuquerschnitt
$b_{koh,\alpha}$	kohärente Streulänge der Atomsorte $\alpha$
$b_{ink,\alpha}$	inkohärente Streulänge der Atomsorte $\alpha$
$x_k$	Molenbruch der Komponente $k$
$\sigma_S$	Streuquerschnitt
$\sigma_T$	totaler Streuquerschnitt
$\sigma_{abs}$	Absorptionsquerschnitt
$\mu_S$	Schwächungskoeffizient
$\mu_T$	totaler Schwächungskoeffizient
$n_{\alpha\beta}$	Debye-Waller-Faktoren zwischen den Atomen $\alpha$ und $\beta$
$\chi_T$	isotherme Kompressibilität
$p$	Druck
$V$	Volumen
$S_{\alpha\beta}$	partieller Strukturfaktor der Atomsorten $\alpha$ und $\beta$

$G(r)$	Gesamtatomparkorrelationsfunktion
$\kappa_{max}$	obere Grenze der Fouriertransformation
$N$	Teilchenzahl
$U$	Wechselwirkungspotential
$u_2$	Paarpotential
$\sigma_{\alpha\beta}, \epsilon_{\alpha\beta}$	Lennard-Jones Parameter für die Zentren $\alpha$ und $\beta$
$c(r)$	direkte Korrelationsfunktion
$y(r)$	indirekte Korrelationsfunktion
$T_k$	kritische Temperatur
$p_k$	kritische Druck
$\rho_k$	kritische Dichte
$T_{Sdp}$	Siedepunkt
$T_{Smp}$	Schmelzpunkt
$I$	Streuintensitäten
$t_{TOF}$	Flugzeit der Neutronen
$\Phi$	Spektrum des einfallenden Neutronenstrahls
$\eta_d$	Detektorempfindlichkeit
$\Delta\Omega$	Raumwinkel des Detektors
$A$	Absorptionsfaktor
$M$	differentielle Mehrfachstreuquerschnitt
$M_F$	Fenster-Funktion
HNC	Hyper-Netted-Chain
PY	Percus-Yevick
SSOZ	site-site Ornstein-Zernike Gleichung
RISM	Reference Interaction Site Model
XRISM	Extended Reference Interaction Site Model
ILL	Institut Laue-Langevin
ISIS	britische Spallationsquelle

# Kapitel 1

## Einleitung

Die kondensierte Phase spielt in allen Bereichen der Chemie eine herausragende Rolle. In der präparativen Chemie haben Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluß auf die Art der Produkte und die Ausbeuten einer großen Zahl von Reaktionen. Biochemische Prozesse verlaufen in der Regel in kondensierter Phase, und sogar bei klassischen Gasphasendisziplinen wie die Atmosphärenchemie und die Verbrennung rückt die kondensierte Phase in Form von kleinen Partikeln (Aersole, Wolken, Ruß) immer mehr ins Blickfeld. Dabei wird ihr Einfluß auf verschiedenste chemische Prozesse häufig von ihren makroskopischen Eigenschaften abgeleitet und die Flüssigkeiten nur als ein Kontinuum verstanden. Beispielsweise werden Lösungsmittelleffekte über die Größe der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels interpretiert. Dieser Ansatz liefert einige gute Ergebnisse, für detaillierte Voraussagen ist er jedoch meistens nicht geeignet. Durch verbesserte quantenchemische Methoden und leistungsfähigere Rechensysteme gewinnt deshalb die Untersuchung der kondensierten Materie in Form von Atom- bzw. Molekülaggagaten immer mehr an Bedeutung. Dabei werden die Flüssigkeiten aus Atomen bzw. Molekülen aufgebaut und unter Verwendung theoretischer Rechnungen oder Computersimulationen, ausgehend von den Eigenschaften der Atome bzw. Moleküle, Schlußfolgerungen auf die Eigenschaften der Flüssigkeiten getroffen. Eine grundlegende Größe im Rahmen dieses mikroskopischen Ansatzes ist die Struktur dieser Atom- bzw. Molekülaggregate.

Experimentell kann die mikroskopische Struktur einer Flüssigkeit mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten bestimmt werden. Dabei hat sich die Kombination von Neutronenbeugungs- und Hochdrucktechniken zur Unter-

suchung von Flüssigkeiten und hochverdichteten Gasen bewährt. Durch die Entwicklung von Neutronenbeugungsexperimenten an Substanzen unter hohem Druck konnte der thermodynamischen Bereich, der mit Standard-Neutronenbeugungsexperimenten untersucht werden kann, erheblich erweitert werden. Besonders der überkritische Zustandsbereich, der zunehmend für industrielle Anwendungen (Stofftrennung, Analytik) an Bedeutung gewinnt, wurde durch die Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente für Strukturuntersuchungen erschlossen. Entscheidend für das große Interesse am überkritischen Zustandsbereich vieler Gase ist, daß die Eigenschaften der fluiden Systeme häufig durch kleine Änderungen der äußeren Parameter (Druck, Temperatur) stark verändert und somit auf die jeweiligen Anforderungen angepaßt werden können.

Bei Strukturuntersuchungen hat der überkritische Zustandsbereich den Vorteil, daß in einem einzigen Streuexperiment nur durch Variation des Druckes die Dichte der untersuchten Systeme über einen weiten Bereich variiert werden kann. Die resultierenden Strukturdaten über einen weiten Dichtebereich stellen ideale Referenzdaten für theoretische Rechnungen und Computersimulationen dar. Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente benötigen jedoch wegen der dickwandigen Meßzelle einen hohen Fluß des einfallenden Neutronenstrahls. Den höchsten Neutronenfluß zur Untersuchung von amorphen Systemen liefern der Höchstflußreaktor am Institut Laue-Langevin (Grenoble, Frankreich) und die britische Spallationsquelle ISIS (Oxford, England), so daß alle Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit an einer dieser beiden Einrichtungen durchgeführt werden.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit kann in vier Schwerpunkte unterteilt werden. Erstens sollten die Flüssigkeitsstrukturen von überkritischem Argon und Fluorwasserstoff mit Hilfe von Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimenten untersucht werden. Für Fluorwasserstoff sollten im Vorfeld der Experimente Korrosionstests durchgeführt und die Hochdruckapparatur entsprechend den Anforderungen des sehr korrosiven Fluorwasserstoffs modifiziert werden. Zweitens sollte eine neu entwickelte Hochdruckapparatur durch Neutronenbeugungsexperimente an geschmolzenem Zinkchlorid getestet werden. Bisher waren Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an fluiden Systemen auf die Untersuchung von hochverdichteten Gasen und flüssigen Metallen beschränkt. Untersuchungen der Struktur von Salzschnmelzen als Funktion des Druckes scheiterten an den ho-



hen experimentellen Anforderungen, die durch die Korrosivität der Salzschmelzen und die hohen erforderlichen Temperaturen und Drücke bedingt sind. Desweiteren sollten vorhandene Daten von Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimenten an Propan, einer Propan/Methan- und einer Ethan/Methan-Mischung ausgewertet werden. Abschließend sollten die Ergebnisse der Untersuchungen an Argon, Propan sowie der Propan/Methan- und Ethan/Methan-Mischung mit Hilfe von theoretischen Rechnungen und Computersimulationen interpretiert werden.

# Kapitel 2

## Grundlagen

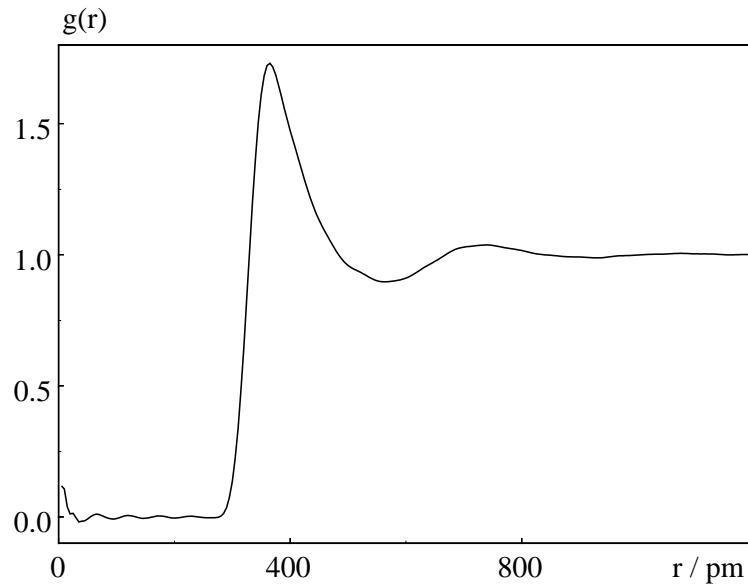
### 2.1 Atompaarkorrelationsfunktion

In Flüssigkeiten besitzen die Atome bzw. Moleküle keine festen Positionen. Trotzdem bildet sich eine spezifische Struktur im Bereich kurzer Abstände (bis 2 nm) aus. Diese Nahordnung wird durch die Wechselwirkung der Atome und Moleküle und ihre Wärmebewegung beeinflusst. Die physikalische Beschreibung der Nahordnung von Flüssigkeiten stellen die Atompaarkorrelationsfunktionen dar [1]. Die Atompaarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  sind nach ihrer Definition dimensionslos und liefern die relative Wahrscheinlichkeit, ein Atom  $\beta$  im Abstand  $r$  von einem anderen Atom  $\alpha$  anzutreffen. In Abbildung 2.1 ist exemplarisch eine Atompaarkorrelationsfunktion von überkritischem Argon, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurde, dargestellt.

Bis zu einem Mindestabstand der Atome ist die Atompaarkorrelationsfunktion gleich null, und für sehr große Abstände besitzt sie einen Grenzwert von eins. Wenn sie einen Wert von eins annimmt, sind in dem Kugelvolumen mit dem Abstand  $r$  und der infinitesimalen Dicke  $dr$  die Atome der Sorte  $\beta$  in der mittleren Teilchendichte  $C$  vorhanden. Die Anzahl  $n$  der Atome der Sorte  $\beta$ , die sich innerhalb einer Kugelfläche mit dem inneren Radius  $r_1$  und dem äußeren Radius  $r_2$  um Atome der Sorte  $\alpha$  befinden, kann durch einfache Integration der Atompaarkorrelationsfunktion nach Gleichung 2.1 berechnet werden [1].

$$n = 4\pi C \int_{r_1}^{r_2} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (2.1)$$

Typischerweise besitzen die Atompaarkorrelationsfunktionen von Flüssigkeiten



**Abbildung 2.1:** Beispiel einer Atompaarkorrelationsfunktion, hier Argon.

mindestens ein Maximum. Der einem Maximum zugehörige Abstandsbereich wird als Koordinationssphäre bezeichnet. Mit Hilfe der obigen Gleichung 2.1 kann durch Integration über diesen Abstandsbereich die Anzahl der Atome, die zu dieser Koordinationssphäre gehören, die sogenannte Koordinationszahl, berechnet werden.

Eine Flüssigkeit, die nur aus einer Sorte von Atomen aufgebaut ist, wird durch eine einzige Atompaarkorrelationsfunktion beschrieben, wohingegen eine Flüssigkeit, die zwei verschiedene Arten von Atomen besitzt, schon durch drei verschiedene Atompaarkorrelationsfunktionen beschrieben werden muß. Beispielsweise benötigt man zur Beschreibung von Kohlenwasserstoffen die Atompaarkorrelationsfunktionen  $g_{CC}$ ,  $g_{HC}$  und  $g_{HH}$ . Die Anzahl der benötigten Atompaarkorrelationsfunktionen  $n_g$  kann allgemein aus der Anzahl verschiedener Atomsorten  $m$  nach Gleichung 2.2 berechnet werden.

$$n_g = m(m + 1)/2 \quad (2.2)$$

Die Atompaarkorrelationsfunktionen können beispielsweise durch Neutronenbeugungsexperimente bestimmt werden, deren theoretische Grundlagen im nächsten

Abschnitt beschrieben werden. Diese liefern jedoch in der Regel für mehratomige Flüssigkeiten nur eine gewichtete Summe aller verschiedenen Atumpaarkorrelationsfunktionen. Zur Bestimmung der einzelnen Atumpaarkorrelationsfunktionen können weitere, meistens schwierige und aufwendige Neutronenbeugungsexperimente unter Verwendung der Isotopsubstitutionsmethode durchgeführt werden. Die Berechnung einzelner Atumpaarkorrelationsfunktionen kann aber auch mit Hilfe von statistisch-mechanischen Rechnungen oder Computersimulationen erfolgen, deren theoretischen Grundlagen im letzten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben werden. Durch einen Vergleich der Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente und der Ergebnisse der theoretischen Rechnungen sowie der Computersimulationen können detaillierte Aussagen über die Struktur des untersuchten Systems getroffen werden. Darüber hinaus kann dieser Vergleich zum Test der theoretischen Berechnungsmethoden, der Computersimulationen und der zugrundeliegenden Potentiale genutzt werden.

## 2.2 Neutronenbeugung

Neutronen eignen sich aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften besonders gut zur Untersuchung von Flüssigkeits- und Festkörperstrukturen. Einige ihrer Eigenschaften sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

**Tabelle 2.1:** *Eigenschaften von Neutronen [2].*

Masse	1.0087 a. m. e.
Spin	1/2
magnetisches Moment	1.913 $\mu_N$
$\beta$ Zerfall von Neutronen	$n \rightarrow p + e + \nu$
Lebensdauer	888 s
Halbwertszeit	615 s

Neutronen sind ungeladene Teilchen und haben deswegen meistens eine größere Eindringtiefe in das zu untersuchende Material als beispielsweise Elektronen oder Protonen. Außerdem ermöglicht ihr magnetisches Moment eine Untersuchung von magnetischen Strukturen. Mit ihnen können im Gegensatz zur Röntgenstrahlung auch leichte Atome (Wasserstoff) detektiert werden. Freie Neutronen entstehen

bei Kernreaktionen und haben eine für Beugungs- und spektroskopische Untersuchungen ausreichend lange Lebensdauer von 888 Sekunden, bevor sie in ein Proton  $p$ , ein Elektron  $e$  und ein Neutrino  $\nu$  zerfallen. Neutronen, die in Beugungsexperimenten verwendet werden, müssen nach ihrer Entstehung zunächst abgebremst werden. Dies geschieht in Moderatoren, die entsprechend ihrer Temperatur in heiße, thermische oder kalte Neutronenquellen eingeteilt werden. Typische Moderatoren kalter Neutronenquellen bestehen aus flüssigem  $H_2$  oder  $D_2$  bei 20 K, während thermische Neutronen häufig an einem Moderator aus deuteriertem Wasser bei 300 K und heiße Neutronen an einem Graphitblock bei 2000 K gestreut werden. In diesen Moderatoren treten die Neutronen durch inelastische Stöße in thermisches Gleichgewicht mit dem Moderator-Material, wodurch ihre kinetische Energie anschließend durch eine Maxwell'sche Energie-Verteilung mit der thermische Energie des Moderators als mittlere Energie beschrieben werden kann.

Nach der *de Broglie* Beziehung kann die Bewegung der Neutronen durch einen Wellenvektor  $\vec{k}$  beschrieben werden. Der Betrag  $k$  des Wellenvektors ist durch  $2\pi/\lambda$  gegeben, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des Neutrons ist. Diese berechnet sich aus der kinetischen Energie der Neutronen  $E_{\text{kin}}$  nach der Gleichung 2.3.

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2mE_{\text{kin}}} \quad (2.3)$$

Wenn sich die Neutronen im thermischen Gleichgewicht mit einem Moderator befinden, ist die wahrscheinlichste kinetische Energie der Neutronen gleich der thermischen Energie  $k_B T$ , wobei  $k_B$  die Boltzmann Konstante und  $T$  die Temperatur des Moderators ist. Somit kann die wahrscheinlichste Wellenlänge  $\lambda$  nach Gleichung 2.4 berechnet werden.

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2mk_B T} \quad (2.4)$$

Für Neutronen aus einer thermischen Neutronenquelle ( $T = 300 \text{ K}$ ) ergibt sich eine wahrscheinlichste Energie von 25 meV, eine Geschwindigkeit von 2200 m/s und somit eine Wellenlänge von 1.8 Å.

### 2.2.1 Differentieller Streuquerschnitt ( $d\sigma/d\Omega$ )

Neutronen können zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung der Dynamik von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörper eingesetzt werden, wobei zwischen elastischer, inelastischer und quasielastischer Neutronenstreuung unterschieden wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich elastische Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt, deren Grundlagen in [3–7] ausführlich beschrieben sind. An dieser Stelle werden nur die wichtigsten Begriffe eingeführt. Elastische Neutronenbeugungsexperimente zeichnen sich dadurch aus, daß die Neutronen beim Streuvorgang keine Energie verlieren oder aufnehmen. Damit ist auch der Betrag des Impulses nach und vor dem Streuvorgang gleich groß.

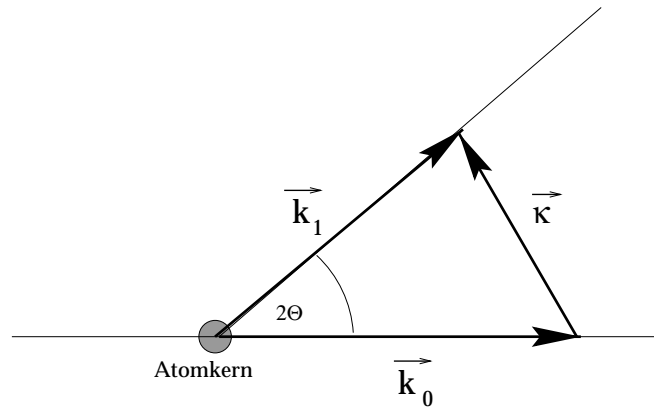


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Streuvorgangs.

In Abbildung 2.2 ist dieser Streuvorgang schematisch dargestellt, wobei  $\vec{k}_0$  den Wellenvektor der Neutronen vor und  $\vec{k}_1$  den Wellenvektor nach dem Streuvorgang darstellt. Die Differenz der Wellenvektoren ist der Streuvektor  $\vec{\kappa}$ . Dessen Betrag  $\kappa$  kann im Fall elastischer Neutronenbeugung nach Gleichung 2.5 berechnet werden:

$$\kappa = |\vec{\kappa}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta), \quad (2.5)$$

wobei  $2\Theta$  der Streuwinkel ist.  $\kappa$  ist somit ein Maß für die Impulsänderung während des Streuprozesses. Die Streuintensität, die von einem Detektor in Abhängigkeit des Streuwinkels  $2\Theta$  registriert werden kann, ist proportional dem differentiellen Streuquerschnitt ( $d\sigma/d\Omega$ ) und der Anzahl der streuenden Teilchen  $N$ . Die Proportionalitätskonstante ist instrumentenabhängig und kann über Referenzmessungen

ermittelt werden.

$$I(2\Theta) \sim \frac{1}{N} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (2.6)$$

Der differentielle Streuquerschnitt beschreibt das Streuvermögen der Probe pro Streuzentrum in ein infinitesimales Raumelement. Eine theoretische Herleitung des differentiellen Streuquerschnittes einer Flüssigkeit, die aus  $N$  identischen Molekülen besteht, die ihrerseits aus  $m$  Atomen aufgebaut sind, ist bei Marshall und Lovesey [6] zu finden und liefert folgende Gleichung:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^m \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^m b_{i,\alpha} b_{j,\beta} e^{i\kappa|r_{j,\beta} - r_{i,\alpha}|}, \quad (2.7)$$

wobei  $b_{i,\alpha}$  die Streulänge des Atoms  $\alpha$  im Molekül  $i$  und  $r_{i,\alpha}$  der Ortsvektor dieses Atoms ist. Eine Verallgemeinerung der Herleitung des differentiellen Streuquerschnittes für Flüssigkeiten, die aus  $K$  verschiedenen Molekülen des Typs  $k$  ( $k'$ ) bestehen, liefert Gleichung 2.8.

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{1}{\sum_{k=1}^K N_k} \sum_{k=1}^K \sum_{k'=1}^K \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{j=1}^{N_{k'}} \sum_{\beta=1}^{m_{k'}} b_{i,\alpha} b_{j,\beta} e^{i\kappa|r_{j,\beta} - r_{i,\alpha}|} \quad (2.8)$$

Der differentielle Streuquerschnitt zerfällt durch eine getrennte Summation für die Fälle  $i=j$  oder  $i \neq j$  und  $\alpha = \beta$  oder  $\alpha \neq \beta$  nach der Summation über alle Moleküle in verschiedene Terme. Zunächst kann zwischen dem Selbst-Term und dem Distinct-Term unterschieden werden (Gleichung 2.9). Der Selbst-Term setzt sich wiederum aus einem kohärenten und einem inkohärenten Anteil zusammen (Gleichung 2.10).

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{selbst} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{dis} \quad (2.9)$$

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{selbst} = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{selbst} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ink}^{selbst} \quad (2.10)$$

Der kohärente und inkohärente Selbst-Term können in einfacher Weise nach folgenden Gleichungen berechnet werden und liefern einen über den gesamten Winkel- bzw.  $\kappa$ -Bereich konstanten Beitrag:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{selbst} = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{koh,\alpha}^2, \quad (2.11)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ink} = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{ink,\alpha}^2, \quad (2.12)$$

wobei  $x_k$  der Molenbruch der Komponente  $k$ ,  $b_{koh,\alpha}$  die kohärenten und  $b_{ink,\alpha}$  die inkohärenten Streulängen sind. Diese Streulängen wurden für verschiedene Isotope experimentell bestimmt und können in Tabellenwerken [8] nachgeschlagen werden. Der Streuquerschnitt  $\sigma_S$  kann mit Hilfe der Streulängen bestimmt werden (Gleichung 2.13).

$$\sigma_S = 4\pi b_{koh}^2 + 4\pi b_{ink}^2 \quad (2.13)$$

Bei Berücksichtigung von Absorptionsprozessen wird der totale Streuquerschnitt  $\sigma_T$  nach Gleichung 2.14 verwendet:

$$\sigma_T = \sigma_S + \sigma_{abs}. \quad (2.14)$$

Der benötigte Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{abs}$  wird zusammen mit den Streulängen für die verschiedenen Isotope in Tabellenwerken [8] meistens für eine Wellenlänge von  $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$  angegeben. Er kann jedoch in einfacher Weise nach Gleichung 2.15 für andere Wellenlängen berechnet werden.

$$\sigma_{abs}(\lambda_2) = \lambda_2 \frac{\sigma_{abs}(\lambda_1)}{\lambda_1}. \quad (2.15)$$

Die eigentlichen Strukturinformationen sind im Distinct-Term enthalten, der sich für molekulare Flüssigkeiten in einen intramolekularen und einen intermolekularen Anteil auftrennen läßt:

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

Bei bekannter Molekülgeometrie ist der intramolekulare Anteil des Distinct-Terms näherungsweise gegeben durch [3]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{intra} = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{m_k} b_{koh,\alpha} b_{koh,\beta} \frac{\sin(\kappa r_{\alpha,\beta})}{(\kappa r_{\alpha,\beta})} e^{-n_{\alpha\beta}^2 \frac{\kappa^2}{2}}, \quad (2.17)$$

wobei  $r_{\alpha\beta}$  der mittlere Abstand und  $n_{\alpha\beta}$  die mittlere Schwingungsamplitude (Debye-Waller-Faktor) in Richtung des Verbindungsvektors zwischen den Atomen  $\alpha$  und  $\beta$  ist.



Die Summe des Distinct-Terms und des kohärenten Selbst-Terms wird auch als kohärenter differentieller Streuquerschnitt bezeichnet:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{selbst} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{dis}. \quad (2.18)$$

Der kohärente differentielle Streuquerschnitt oszilliert um den konstanten kohärenten Selbst-Term, der auch dessen Grenzwert für  $\kappa \rightarrow \infty$  ist. Der Grenzwert für  $\kappa \rightarrow 0$  ist nach Gleichung 2.19 mit der isothermen Kompressibilität  $\chi_T$ , die nach Gleichung 2.20 berechnet werden kann, verbunden [3]. Gleichung 2.19 ist nur im Fall atomarer Flüssigkeiten und molekularer Flüssigkeiten einer einzigen Molekülsorte gültig. Für Mischungen müssen weitere Terme berücksichtigt werden, die die Mischungsenthalpien verwenden, für die jedoch bei den untersuchten extremen thermodynamischen Bedingungen keine experimentellen Daten vorliegen:

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh} = C k_B T \chi_T \left(\sum_{\alpha=1}^m b_{koh,\alpha}\right)^2 \quad (2.19)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp}\right)_T \quad (2.20)$$

$C$  : Teilchendichte,  $V$  : Volumen,  $p$  : Druck

Im allgemeinen Fall einer molekularen Flüssigkeit ist die Größe des kohärenten differentiellen Streuquerschnittes von der jeweiligen Beugungsmethode abhängig. Er ist jedoch über Gleichung 2.21 mit den gewichteten partiellen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}$  verbunden, die im Gegensatz zum kohärenten differentiellen Streuquerschnitt dimensionslos sind und keine von der jeweiligen Beugungsmethode abhängigen Konstanten enthalten.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh} = \sum_{k=1}^K \sum_{k'=1}^K x_k x_{k'} \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{\beta=1}^{m_{k'}} b_{koh,\alpha} b_{koh,\beta} S_{\alpha\beta}(\kappa) \quad (2.21)$$

Die partiellen Strukturfaktoren sind direkt über Fouriertransformation vom Impulsraum in den Ortsraum mit den Atomparkorrelationsfunktionen nach Gleichung 2.22 verknüpft [3].

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 C} \int_0^\infty S_{\alpha\beta}(\kappa) \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \kappa^2 d\kappa \quad (2.22)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.18, 2.21 und 2.22 kann durch Fouriertransformation aus dem Distinct-Term die Summe der gewichteten Atompaaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$ , die im folgenden mit Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion bezeichnet wird, nach Gleichung 2.23 berechnet werden:

$$G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 C \left( \sum_{i=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{koh,\alpha} \right)^2} \int_0^\infty \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{dis} \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \kappa^2 d\kappa. \quad (2.23)$$

Die Wichtungsfaktoren der einzelnen Atompaaarkorrelationsfunktionen können mit folgender Gleichung ermittelt werden:

$$G(r) = \sum_{k=1}^K \sum_{k'=1}^K x_k x_{k'} \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{\beta=1}^{m_{k'}} \frac{b_{koh,\alpha} b_{koh,\beta}}{\left( \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{koh,\alpha} \right)^2} g_{\alpha\beta}(r) \quad (2.24)$$

## 2.3 Statistisch-mechanische Rechnungen und Monte Carlo Computersimulationen

### 2.3.1 Paarpotentiale

Zur vollständigen Beschreibung einer realen Flüssigkeit aus  $N$  Teilchen muß nicht nur der Ort, sondern auch alle  $N(N-1)/2$  Wechselwirkungen dieser Teilchen untereinander bekannt sein. Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen an einem Ort mit den Ortskoordinaten  $r_1 \dots r_n$  anzutreffen, ist gegeben durch [1]:

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\frac{U_N(r_1 \dots r_N)}{k_B T}} dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\frac{U_N}{kT}} dr_1 \dots dr_N}, \quad (2.25)$$

wobei  $U_N$  das  $N$ -Teilchenpotential ist und das Integral im Nenner auch Konfigurationsintegral genannt wird. Im Fall von realen Systemen sind solche Berechnungen jedoch mit einem nicht zu realisierendem Aufwand verbunden, so daß verschiedene Näherungen gemacht werden müssen, um eine Beschreibung zu ermöglichen. Eine häufige Vereinfachung ist die Annahme der Additivität von Paarpotentialen, wodurch die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen nur durch den Abstand und die Orientierung dieser beiden Teilchen bestimmt wird und nicht durch ein drittes Teilchen beeinflusst wird. Somit läßt sich das  $N$ -Teilchenpotential als die Summe von Paarpotentialen  $u_2(r_{\alpha\beta})$  der Teilchen  $\alpha$  und  $\beta$  mit dem Abstand  $r_{\alpha\beta}$

darstellen.

$$U_N = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta > \alpha}}^N u_2(r_{\alpha\beta}) \quad (2.26)$$

Die Paarpotentiale können mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen ermittelt werden und in numerischer Form wiedergegeben werden. Häufiger werden jedoch Potentiale in analytischer Form verwendet und nicht durch quantenmechanische Rechnungen, sondern durch den Vergleich mit experimentellen Größen und einer anschließenden Parameteroptimierung ermittelt. Neben den elektrostatischen Wechselwirkungen, die in einfacher Weise durch die Partialladungen  $q_\alpha$  und  $q_\beta$  und der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  nach Gleichung 2.27 beschrieben werden können,

$$U(r) = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}}, \quad (2.27)$$

sind vor allem die nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen von besonderem Interesse. Während intramolekulare Wechselwirkungen häufig durch das Morse-Potential beschrieben werden, haben sich zur Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen Potentiale vom Lennard-Jones-Typ bewährt. Diese Potentiale werden folgendermaßen formuliert:

$$u_2(r_{\alpha\beta}) = \frac{\epsilon_{\alpha\beta}}{n_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta}} \cdot \frac{n_{\alpha\beta}^{\left(\frac{n_{\alpha\beta}}{n_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta}}\right)}}{m_{\alpha\beta}^{\left(\frac{m_{\alpha\beta}}{n_{\alpha\beta} - m_{\alpha\beta}}\right)}} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta}} \right)^{n_{\alpha\beta}} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta}} \right)^{m_{\alpha\beta}} \right]. \quad (2.28)$$

Die Form der Potentialkurve wird also für jedes Atomsortenpaar  $\alpha\beta$  durch vier Parameter bestimmt: die Lennard-Jones Parameter  $\epsilon_{\alpha\beta}$  und  $\sigma_{\alpha\beta}$  und die Lennard-Jones Exponenten  $n$  und  $m$ . Die  $\epsilon$  und  $\sigma$ -Werte für ungleiche Atompaare werden dabei meist mit Hilfe der Lorentz-Berthelot Mischungsregeln berechnet [9, 10]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} [\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}] \quad (2.29)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha} \epsilon_{\beta\beta}}. \quad (2.30)$$

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 meistens die Parameter  $n = 12$  und  $m = 6$  verwendet. Damit vereinfacht sich

Gleichung 2.28 zum bekannten (12:6) Lennard-Jones Potential [11]:

$$u_2(r_{\alpha\beta}) = 4 \epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (2.31)$$

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 Dipolen wieder.

Zur Berechnung der Eigenschaften von Flüssigkeiten können nun Paarpotentiale angenommen werden und statistisch-mechanischen Rechnungen oder Computersimulationen durchgeführt werden. Die Paarpotentiale, mit denen die besten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten erreicht werden können, sind nicht zwangsläufig die wirklichen Paarpotentiale in den untersuchten Flüssigkeiten. Sie müssen vielmehr als *effektive Paarpotentiale*, die notwendige Vereinfachungen kompensieren, verstanden werden. Bei der theoretischen Betrachtung von molekularen Flüssigkeiten hat sich bewährt, diese mit Hilfe von mehreren Wechselwirkungszentren auf einem Molekül zu beschreiben. Die Zentren werden meistens auf die Positionen der Atome im Molekül gesetzt.

### 2.3.2 Statistisch-mechanische Rechnungen

Mit Hilfe von statistisch-mechanischen Rechnungen können verschiedenste Eigenschaften von Flüssigkeiten berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich statistisch-mechanische Rechnungen zur Berechnungen von Paar-korrelationsfunktionen durchgeführt, und die folgende Beschreibung beschränkt sich somit auf diesen Fall. Die statistisch-mechanischen Rechnungen beruhen neben der im vorherigen Abschnitt beschriebene Näherung, der Additivität der Paarpotentiale, auf der Idee, die Paarkorrelationsfunktionen in zwei verschiedene Anteile zu zerlegen. Die Ornstein-Zernike Gleichung ist die mathematische Formulierung dieser Zerlegung:

$$h(r) = g(r) - 1 = c(r) + y(r), \quad (2.32)$$

wobei  $c(r)$  die direkte und  $y(r)$  die indirekte Korrelationsfunktion ist. Der direkte Anteil wird ausschließlich durch die Wechselwirkungen von zwei Teilchen miteinander bestimmt, wobei der indirekte Anteil außerdem den Einfluß der Wechselwirkungen über dritte Teilchen berücksichtigt. Die Graphentheorie, auf die in

dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, ist in der Lage zu zeigen, daß der indirekte Anteil vollständig durch den direkten darstellbar ist. Zur konkreten Berechnung des direkten Anteils müssen jedoch wiederum Näherungsgleichungen verwendet werden. Die Beziehung zwischen der direkten und indirekten Korrelationsfunktion sowie dem wirklichen Paarpotential  $u_2$  ist nach der ‘‘Percus-Yevick (PY)-Closure‘‘ gegeben durch:

$$c(r) = \left( e^{-\frac{u_2(r)}{k_B T}} - 1 \right) (y(r) + 1). \quad (2.33)$$

Eine andere Beziehung formuliert die ‘‘Hyper-Netted-Chain (HNC) Closure‘‘:

$$c(r) = e^{-\frac{u_2(r)}{k_B T} + y(r)} - y(r) - 1. \quad (2.34)$$

Die Übertragung dieser Theorie auf molekulare Flüssigkeiten mit mehreren Zentren  $\alpha$  und  $\beta$  innerhalb eines Moleküls macht eine Unterscheidung von intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen notwendig und führt schließlich zu der sogenannten *site-site* Ornstein-Zernike Gleichung (SSOZ):

$$h_{\alpha\beta}(r) = \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \omega_{\alpha\gamma}(r) * c_{\gamma\delta}(r) * \omega_{\delta\beta}(r) + C \sum_{\gamma} \sum_{\delta} \omega_{\alpha\gamma}(r) * c_{\gamma\delta}(r) * h_{\delta\beta}(r), \quad (2.35)$$

mit

$$\omega_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha\beta} \delta(r) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) \frac{\delta(r - l_{\alpha\beta})}{4\pi l_{\alpha\beta}^2}, \quad (2.36)$$

wobei  $\delta(r)$  die Dirac Delta Funktion,  $\delta_{\alpha\beta}$  das Kronecker Symbol ( $\delta_{\alpha\beta} = 1$  für  $\alpha = \beta$ ,  $\delta_{\alpha\beta} = 0$  für  $\alpha \neq \beta$ ) und  $l_{\alpha\beta}$  der intramolekulare Abstand der Wechselwirkungszentren  $\alpha$  und  $\beta$  sind. Das Zeichen  $*$  wird durch Gleichung 2.37 beschrieben und ist die Integration über den Ort:

$$\omega_{\alpha\gamma}(r) * c_{\gamma\beta}(r) = \int \omega_{\alpha\gamma}(r) c_{\gamma\beta}(r) dr_{\gamma}. \quad (2.37)$$

Die Integration über diese Produkte stellen Faltungsintegrale dar, die durch Fouriertransformation in einfache Produkte dieser Funktionen überführt werden können. Somit wird die Berechnung der Fouriertransformierten der Funktion  $h(r)$  aus der Fouriertransformierten der direkten Korrelationsfunktion  $c(r)$  ermöglicht. In Matrixschreibweise lautet die nach  $\hat{h}$  aufgelöste SSOZ Gleichung im  $\kappa$ -Raum:

$$\hat{h}(\kappa) = \hat{\omega}(\kappa) \hat{c}(\kappa) \hat{\omega}(\kappa) + C \hat{\omega}(\kappa) \hat{c}(\kappa) \hat{h}(\kappa) \quad (2.38)$$

Die eigentliche Berechnung der Korrelationsfunktionen erfolgt nun iterativ, indem zunächst der indirekte Anteil der Atumpaarkorrelationsfunktionen  $y(r)$  null gesetzt wird. Anschließend wird der direkte Anteil mit Hilfe einer der "Closure Gleichungen" berechnet. Durch Fouriertransformation kann  $\hat{h}$  nach Gleichung 2.38 und nach Rücktransformation die Korrelationsfunktion berechnet werden. Aus dieser Korrelationsfunktion kann nun der indirekte Anteil berechnet werden und über eine "Closure Gleichung" der direkte Anteil der Korrelationsfunktion usw. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Differenz der Korrelationsfunktionen von zwei aufeinander folgenden Durchläufen einen vorgegebenen Grenzwert unterschreitet. Für den Fall, daß die Positionen der Wechselwirkungszentren identisch mit den Atompositionen sind, sind die berechneten Korrelationsfunktionen gleich den Atumpaarkorrelationsfunktionen und können somit mit den Ergebnissen von Beugungsexperimenten verglichen werden. Auf diese Weise wird eine Beurteilung der Qualität der verwendeten Paarpotentiale ermöglicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die statistisch-mechanischen Rechnungen mit Hilfe des Programms "ssoz" von K. Goller [12] durchgeführt. Das Programm beruht auf einem Formalismus von Chandler [13–16], der auch RISM (Reference Interaction Site Model) genannt wird. Um die Berücksichtigung von langreichweitigen Wechselwirkungen durch Partiaalladungen zu ermöglichen, muß der RISM Formalismus um die sogenannte XRISM (Extended RISM) Theorie erweitert werden. Eine ausführliche Beschreibung der statistisch-mechanischen Rechnungen ist in [17–19] zu finden.

### 2.3.3 Monte Carlo Computersimulationen

Im Gegensatz zu den statistisch-mechanischen Rechnungen werden im Fall der Computersimulationen die Eigenschaften von Flüssigkeiten nicht berechnet, sondern ein kleiner Ausschnitt einer Flüssigkeit auf dem Computer simuliert. Aufgrund der notwendigen hohen Rechenleistungen der Computer können die Eigenschaften von realen Flüssigkeiten erst seit wenigen Jahren gut reproduziert werden. Seitdem haben Computersimulationen jedoch rasant an Bedeutung gewonnen. Mit Hilfe von Computersimulationen können eine Vielzahl von Eigenschaften von Flüssigkeiten allein aufgrund der Kenntnis der Wechselwirkungspotentiale der enthaltenen Atome und Moleküle berechnet werden. Dabei muß zwischen molekular-dynamischen Simulationen, die in der Lage sind, auch dynamische Ei-

enschaften, wie zum Beispiel Diffusionskoeffizienten, zu bestimmen, und Monte Carlo Simulationen, die nur statische Eigenschaften bestimmen können, unterschieden werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Monte Carlo Simulationen zur Berechnung der Atomparkorrelationsfunktionen im kanonischen Ensemble (NVT- Ensemble: Teilchenzahl  $N$ , Volumen  $V$  und Temperatur  $T$  sind konstant) durchgeführt. Es werden zwar Ergebnisse von molekular-dynamischen Simulationen, die in Kooperation mit einer anderen Arbeitsgruppe zustande kamen, vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt jedoch eine Beschränkung auf eine Einführung der wichtigsten Begriffe der Monte Carlo Simulationen zur Bestimmung von Flüssigkeitsstrukturen. Eine ausführliche Darstellung der zugrundeliegenden statistischen Überlegungen ist in der Literatur [20, 21] zu finden.

Zur Bestimmung der Paarkorrelationsfunktionen eines kanonischen Ensemble müssen diese für jede mögliche Anordnung der  $N$  Teilchen im Volumen  $V$  berechnet werden und gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes, die nach Gleichung 2.25 gegeben ist, in eine Mittelwertbildung einbezogen werden (Ensemble-Mittelwert). Die Anzahl der möglichen Anordnungen eines realen Systems ist jedoch unendlich groß, und somit ist eine Berechnung der Atomparkorrelationsfunktionen für reale Systeme auf diese Weise nicht möglich. Theoretische Ableitungen [22] zeigen aber, daß der Ensemble-Mittelwert mit Hilfe des Metropolis Algorithmus in sehr guter Näherung berechnet werden kann. Dabei wird an Stelle der absoluten Wahrscheinlichkeitsdichte eines Zustands die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Zustand von einem anderen Zustand erreicht werden kann, in die Mittelwertbildung miteinbezogen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm, das auf diesem Metropolis Algorithmus basiert, verwendet. Das Programm wurde weitgehend von A. Bassen entwickelt und ist in der Dissertationsschrift [23] ausführlich beschrieben.

Die Simulationen beginnen mit der Plazierung einer begrenzten Anzahl an Molekülen bzw. Atomen in einer kubischen Zelle, deren Kantenlänge vorgegeben wird. Die Anzahl der Teilchen berechnen sich aus der gewünschten Teilchendichte des Systems und dem Volumen der Zelle. In der Regel liefern Simulationen mit einigen hundert Atomen (Molekülen) schon sehr gute Ergebnisse. Durch die Angabe von Mindestabständen  $r_{s,\alpha\beta}$  für verschiedene Atomsorten werden sehr unwahrscheinliche Anordnungen während der gesamten Simulation verhindert. Um die

Bestimmung von Eigenschaften von realen Flüssigkeiten durch dieses vergleichsweise kleine Modellsystem zu ermöglichen, werden periodische Randbedingungen eingeführt. Die Zelle wird dadurch als eine kristallographische Einheitszelle aufgefaßt, die von unendlich vielen identischen Zellen umgeben ist. Verläßt ein Teilchen während der Simulation die Zelle auf einer Seite, so tritt es durch die periodischen Randbedingungen auf der gegenüberliegenden Seite wieder in die Zelle ein.

Die Gesamtenergie des Systems wird mit vorgegebenen Paarpotentialen von Wechselwirkungszentren, die auf die Moleküle bzw. Atome gesetzt werden, berechnet. Damit Teilchen durch die periodischen Randbedingungen nicht mit sich selbst wechselwirken können, wird ein sphärischer Abschneideradius eingeführt. Er bewirkt, daß die Wechselwirkungen von Teilchenpaaren, deren Abstand größer als ein fester Wert ist, gleich null gesetzt wird. Dieser Wert darf nicht größer als die halbe Kantenlänge der Zelle sein.

Nun wird ein zufällig ausgewähltes Teilchen verschoben und die neue Gesamtenergie des Systems berechnet. Nimmt die Energie ab, wird dieser Schritt akzeptiert, nimmt die Energie um  $\Delta U$  zu, wird er mit der Wahrscheinlichkeit  $w = e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}}$  akzeptiert. Ein Verschiebungsschritt setzt sich aus einer Translation und Rotation zufällig gewählter Länge und Größe zusammen. Dem Programm werden eine Ober- und Untergrenze für die Verschiebung ( $dr_{max}, dr_{min}$ ) und Rotation ( $da_{max}, da_{min}$ ) vorgegeben.

Die so erhaltenen Konfigurationen werden erst in die Mittelung für die Atompaar-korrelationsfunktionen einbezogen, wenn das System sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Dies äußert sich dadurch, daß die Gesamtenergie des Systems um einen konstanten Betrag oszilliert. Zur Beurteilung, ob sich ein System bereits im Gleichgewichtszustand befindet, können auch die vom Programm ausgegebenen Parameter  $rp$  und  $rsm$ , deren Definition bei A. Bassen [23] nachgelesen werden können, verwendet werden. Die Simulation kann beendet werden, wenn abschnittsweise Mittelwerte um den Gesamt-Mittelwert schwanken.



# Kapitel 3

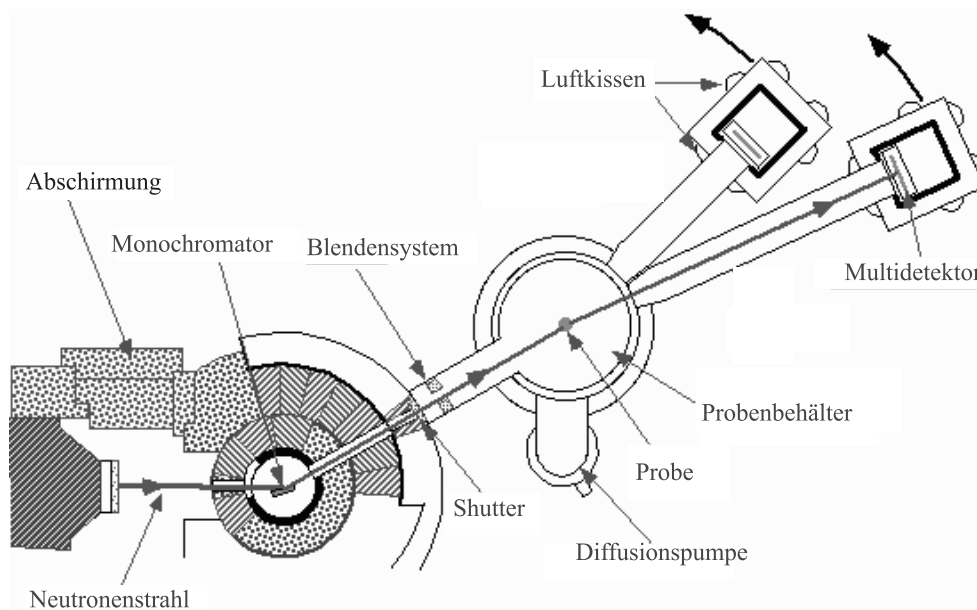
## Experiment

Wegen der dickwandigen Meßzellen, die im Falle der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente verwendet werden müssen, ist eine hohe Intensität des einfallenden Neutronenstrahls nötig. Deshalb wurden Messungen an den zwei Neutronenquellen mit dem höchsten Neutronenfluß zur Untersuchung von amorphen Systemen durchgeführt. Die Streuintensitäten von Argon-36, Deuteriumfluorid, Zinkchlorid und der deuterierten Ethan/Methan-Mischung wurden am Diffraktometers D4B am Höchstflußreaktor des Instituts Laue-Langevin (ILL) (Grenoble, Frankreich) bestimmt. In einem mit schwerem Wasser gekühlten Reaktor entstehen die Neutronen durch die Spaltung von hochangereichertem Uran-235. Der Reaktor erreicht eine thermische Leistung von 58 MW. Bevor die Neutronen dem Diffraktometer D4B zugeleitet werden, werden sie durch einen Graphitblock mit einer Temperatur von 2400 K moderiert (heiße Neutronenquelle).

Neben Kernreaktoren können auch Spallationsquellen einen ausreichend hohen Neutronenfluß für Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente liefern. Die Streuintensitäten von deuteriertem Propan und der deuterierten Propan/Methan-Mischung wurden am Diffraktometer SANDALS an der britischen Spallationsquelle ISIS bestimmt. Die Neutronen werden dort erzeugt, indem ein Protonenstrahl mit einer Energie von 800 MeV auf einen Metallblock aus Tantal trifft. Die auf diese Weise erzeugten Neutronen besitzen sehr hohe Energien und müssen erst abgebremst werden, bevor sie für Beugungsexperimente eingesetzt werden können. Im Falle des Diffraktometers SANDALS wird dafür Methan bei einer Temperatur von 100 K eingesetzt.

### 3.1 Diffraktometer D4B am Institut Laue-Langevin

Das Diffraktometer D4B am Institut Laue-Langevin ist ein winkeldispersives Instrument (siehe Abbildung 3.1). Der Neutronenstrahl aus der heißen Neutronenquelle (Graphit bei 2400 K) wird zunächst mit Hilfe eines Kupfer-Einkristalls monochromatisiert, wobei die Wellenlängen 0.35 Å, 0.5 Å und 0.7 Å verwendet werden können. Für die beiden letzteren Wellenlängen stehen außerdem  $\lambda/2$  Filter zur Verfügung. Die Auflösung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Wellenlänge von  $\sim 0.7$  Å wird mit  $\Delta\kappa/\kappa \sim 2 \cdot 10^{-2}$  angegeben. Der Neutronenfluß bei dieser Wellenlänge beträgt  $4 \cdot 10^7 \text{ n m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Nach Verlassen des Monochromators wird der Neutronenstrahl mit Hilfe eines Blenden-Systems fokussiert und trifft anschließend auf die Probe, die sich in einem evakuierbaren Aluminiumbehälter befindet.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau des Instrumentes D4B am Höchstflußreaktor des Instituts Laue-Langevin [24].

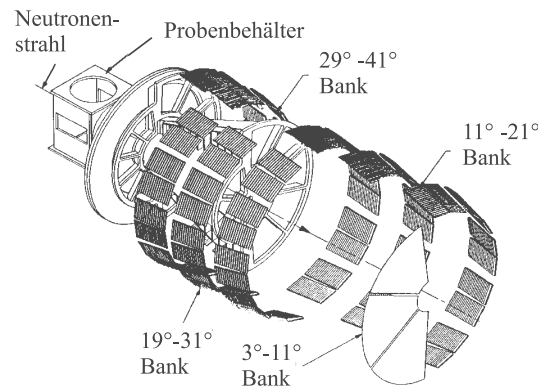
Die gestreuten Neutronen werden von zwei Detektoren, die aus  $64 \text{ } ^3\text{He}$  (etwas  $\text{CF}_4$ ) gefüllten Zellen aufgebaut sind, registriert. In der Standard-Konfiguration ist der Detektor für die niedrigen Winkel 1.5 m und der Detektor für die hohen

Winkel 0.75 m von der Probe entfernt. Mit der aktiven Fläche der Detektoren von  $70 \times 160 \text{ mm}^2$  ergibt sich ein Winkelbereich von  $0.1^\circ$  bzw.  $0.2^\circ$  pro Detektorzelle. Die Detektoren registrieren somit gleichzeitig einen Winkelbereich von  $6.4^\circ$  bzw.  $12.8^\circ$ . Im Laufe einer Messung werden die Detektoren, in der Regel in Schrittweiten von  $1.3^\circ$  bzw.  $2.6^\circ$ , auf Luftkissen verschoben, bis der gesamte gewünschte Winkelbereich abgedeckt ist. Die Verweildauer in einer Position wird mit Hilfe einer Monitorrate gesteuert, die frei wählbar ist und in den vorliegenden Experimenten  $10^5$  betrug. Das Durchfahren des gesamten Winkelbereichs dauert bei dieser Monitorrate  $\sim 50$  min. Die instrumenteneigene Software ist in der Lage, aus den überlappenden Winkelbereichen unter Verwendung der experimentell bestimmten Effektivität der Detektorzellen die Streuintensitäten in Abhängigkeit der Streuwinkels zu berechnen. Es werden somit Streuintensitäten für die beiden unterschiedlichen Winkelbereiche der beiden Detektoren ermittelt. Eine Überlapung der beiden Winkelbereiche von in der Regel  $10^\circ$  ermöglicht ein anschließendes Aneinandersetzen. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses kann der gesamte Winkelbereich mehrmals durchfahren werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und Stabilität der thermodynamischen Bedingungen werden die Differenzen der verschiedenen Durchläufe herangezogen, abschließend werden alle Durchläufe gemittelt. Der experimentelle Aufbau ermöglicht die Untersuchung der Streuintensitäten im maximalen Winkelbereich  $1 - 140^\circ$ . Bei der verwendeten Wellenlänge von  $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$  ist somit ein  $\kappa$ -Bereich von  $0.002 - 0.168 \text{ pm}^{-1}$  zugänglich.

## 3.2 Diffraktometer SANDALS an der Spallationsquelle ISIS

Das Diffraktometer SANDALS ist ein Time-of-Flight Instrument. Es ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Der gepulste *weiße* Neutronenstrahl mit einem Durchmesser von 32 mm trifft in einem evakuierbaren Probenbehälter auf die Probe. Die gestreuten Neutronen werden in Abhängigkeit von der Zeit ihres Eintreffens (Time-of-Flight) von ca. 1000 Zinksulfid Szintillationsdetektoren, die in achtzehn verschiedenen Gruppen bei Winkeln von  $3$  bis  $41^\circ$  zusammengefaßt werden, registriert. Die Entfernung der Detektoren von der Probe beträgt, je nach Detektorgruppe,  $0.75$  bis  $4$  m. Ihre Auflösung liegt zwischen  $\Delta\kappa/\kappa = 0.03 - 0.16$ . Der experimentelle Aufbau am Diffraktometer SANDALS erlaubt die Bestim-

mung der Streuintensitäten im  $\kappa$ -Bereich  $0.001 - 0.5 \text{ pm}^{-1}$  und beschreibt damit einen deutlich größeren  $\kappa$ -Bereich als das Diffraktometer D4B.



**Abbildung 3.2:** Schematischer Aufbau des Time-of-Flight Instrumentes SANDALS an der Spallationsquelle ISIS. [25].

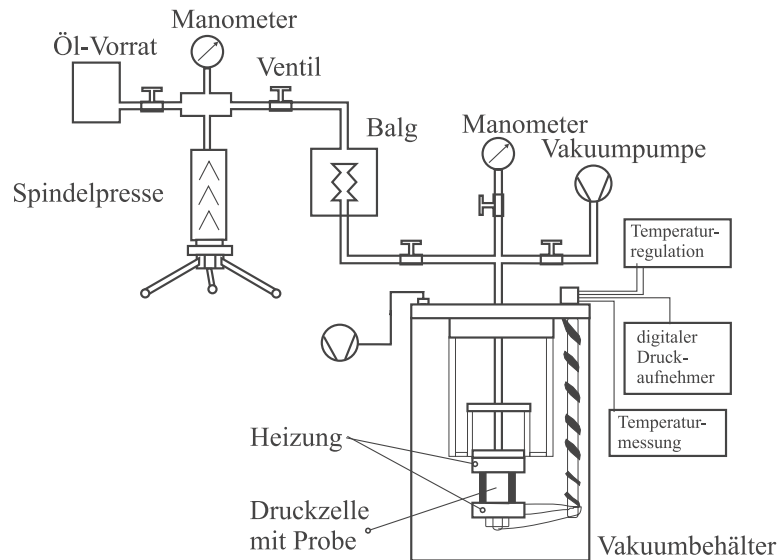
Ein großer Teil der Auswertung der Streuintensitäten wird mit Hilfe der instrumenteneigenen Software durchgeführt und im Abschnitt Datenauswertung ausführlich beschrieben.

### 3.3 Hochdruckapparatur für verdichtete Gase

Die Hochdruckapparatur wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. K. Tödheide vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe eigens für die Neutronenbeugungsexperimente konstruiert und so konzipiert, daß sie an beiden Diffraktometern D4B (ILL) und SANDALS (ISIS) verwendet werden kann. Sie wurde bereits in zahlreichen früheren Untersuchungen [26–28] erfolgreich eingesetzt und ausführlich beschrieben. Im folgenden werden daher nur die wichtigsten Eigenschaften erläutert.

Die eigentliche Druckzelle besteht aus einer Ti/Zr-Legierung, deren Mischungsverhältnis so gewählt ist, daß die Summe der kohärenten Streulängen null ist, und die Zelle somit nur einen winkel- bzw.  $\kappa$ -unabhängigen Untergrund liefert (67 Molprozent Titan, Lieferant: AERE Harwell, Marketing und Sales Department, Oxfordshire, OX11 ORA, England). Sie besteht aus einem Hohlzylinder,

dessen Außen- und Innendurchmesser den jeweiligen maximalen Drücken bei den Untersuchungen der verschiedenen Substanzen angepaßt wurde, und in der Regel  $\sim 11.6$  mm für den Außendurchmesser und  $\sim 7.6$  mm für den Innendurchmesser betrug (siehe auch Kapitel 3.5).



**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau der Hochdruckapparatur für verdichtete Gase.

Um einen zeitsparenden Aufbau mit einer definierten Streugeometrie zu ermöglichen, ist die Druckzelle an einen Flansch, der auf die Vakuumbehälter der verschiedenen Diffraktometer aufgesetzt werden kann, montiert. Die erforderlichen Temperaturen werden mit zwei Heizschalen oberhalb und unterhalb des einfallenden Neutronenstrahls eingestellt. Die Temperaturmessung wird mit Hilfe mehrerer Chrom-Aluminium-Thermofühler durchgeführt. Der Druck wird mit einer Spindelpresse erzeugt und von einem getrennten Ölkreis über einen Balg auf die Probe übertragen. Der Balg verhindert nicht nur das Vermischen von Probe und Öl, sondern dient auch als Vorratsgefäß. Der Balg und die Hochdruckzelle sind über eine mit Bridgman-Dichtungen abgedichtete Hochdruckkapillare verbunden. Die Anordnung der Hochdruckapparatur ermöglicht somit eine Änderung des Druckes und der Temperatur ohne eine Beeinflussung der Streugeometrie und zeichnet sich zudem durch eine hohe Druck- und Temperaturbeständigkeit aus (Temperaturschwankungen  $\sim 0.3$  %, Druckschwankungen  $\sim 0.1$  %). Der einfallende Neutronenstrahl wird bei den Messungen am Diffraktometer D4B mit Hilfe

von mehreren Cadmiumblenden direkt vor der Zelle auf eine Fläche von  $9 \times 38 \text{ mm}^2$  kollimiert.

Weitere apparative Besonderheiten, die speziell für die Untersuchungen der verschiedenen Substanzen notwendig waren, sind im Kapitel 3.5 im einzelnen aufgeführt.

### 3.4 Hochdruckapparatur für Salzschnmelzen

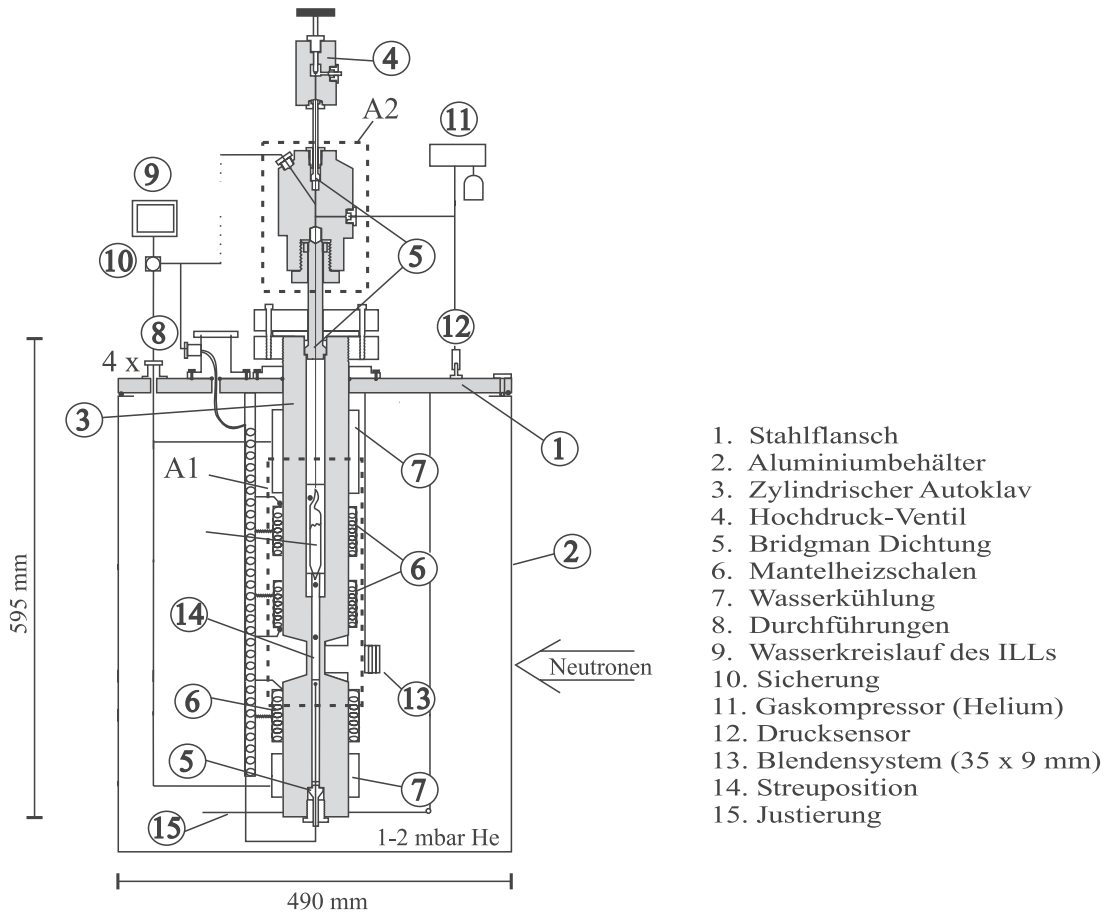
Die Untersuchung der Struktur von geschmolzenen Salzen als Funktion des Druckes mit Beugungsmethoden stellt besonders hohe Anforderungen an den experimentellen Aufbau. So muß eine geeignete Hochdruckzelle folgenden Anforderungen genügen:

- hohe Drücke und hohe Temperaturen
- korrosive und hygroskopische Probensubstanz
- akzeptable Streueigenschaften
- wohl definierte Streugeometrie
- schneller Aufbau

In Abbildung 3.4 ist die Hochdruckapparatur, die zur Untersuchung von geschmolzenem Zinkchlorid am Diffraktometer D4B (ILL, Grenoble) erstmalig eingesetzt wurde, schematisch dargestellt. Sie ist für Drücke von bis 5000 bar und Temperaturen bis zu 900 K ausgelegt.

Die gesamte Apparatur hängt an einem Stahlflansch (1), der auf den Aluminiumbehälter (2) befestigt werden kann. Der Aluminiumbehälter (Durchmesser ca. 50 cm) ist fest am Diffraktometer D4B (ILL) installiert. Somit ist ein schneller Aufbau der Hochdruckapparatur mit einer wohl definierten Streugeometrie möglich. Die gesamte Apparatur besteht aus einem zylindrischen Autoklaven (3) mit der Probe, einem Autoklavenkopf (A2) und einem abgewandelten Hochdruck-Ventil (4).

Der zylindrische Autoklav (3) hat eine Länge von 595 mm und einen Außendurchmesser von 80 mm und ist aus einer Speziallegierung namens Udimet 700



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau der Hochdruckapparatur für Salzschnelzen. A1: Meßbereich (siehe Anhang B). A2: Autoklavenkopf (siehe Anhang B).

(Special Metals, USA) mit einer hohen Zugfestigkeit gefertigt. Der Nachteil dieser Legierung ist ihr hoher Kobalt-Gehalt (Zusammensetzung siehe Anhang A), der eine Aktivierung der Zelle durch Neutronen verursacht. Der Autoklav ist oben und unten mit Hilfe von Bridgman Dichtungen (5) [29] geschlossen. Die erforderlichen hohen Temperaturen im Meßbereich werden durch drei Mantelheizschalen (Messing) (6) erzeugt und die Dichtungen mit Hilfe von zwei effizienten Mantel-Wasserkühlungen (7) vor Erwärmung geschützt. Die Temperatur-Regelung wird durch eine geringe Menge Helium (1-2 mbar) im Aluminiumbehälter erleichtert. Helium wird verwendet, da es eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt. Das Helium hat keine störenden Einflüsse auf das Streuexperiment. Die Durchführungen für die Heizungen und die Wasserkühlung erfolgen durch den Flansch. Die Was-

serkühlungen sind über eine Sicherung (10), die bei Wasserausfall die Heizungen ausschaltet, mit dem Wasserkreislauf vom ILL (9) verbunden. Der Druck wird durch einen Gaskompressor (11) erzeugt und mit Helium auf die Probe übertragen. Ein Drucksensor (12) auf dem Flansch ermöglicht eine ständige Kontrolle des Druckes. Dort ist auch ein Blendensystem (13) aus vier Cadmium- sowie einer Molybdän-Blende befestigt. Die Molybdän-Blende dient als Hitzeschild für die Cadmium-Blenden, da Cadmium bereits bei einer Temperatur von 594 K schmilzt. Bevor der Neutronenstrahl auf die Probe trifft, muß er dieses Blendensystem und eine weitere Blende aus Bornitrid direkt am Autoklaven passieren und wird dabei auf 35x9 mm kollimiert.

Eine detaillierte Darstellung des Meßbereich befindet sich in Anhang B. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, ist im Bereich des einfallenden Neutronenstrahls der Außendurchmesser des Autoklaven auf 22 mm reduziert. Der Innendurchmesser beträgt dort 10 mm, wohingegen er im oberen Bereich 22 mm beträgt. Das Zinkchlorid befindet sich zunächst in einer Quarzglas-Ampulle, die unter Schutzgas befüllt wurde. Diese Ampulle ist über eine lange und dünne Glaskapillare ( $\Phi_{\text{innen}} = 1 \text{ mm}$ ) mit dem eigentlichen Probenraum ( $\Phi_{\text{innen}} = 7 \text{ mm}$ ,  $\Phi_{\text{außen}} = 9 \text{ mm}$ ) verbunden. Diese experimentelle Anordnung erlaubt die Aufnahme der Streuintensitäten des geheizten leeren Probenraums und des gefüllten Probenraums ohne Veränderung der äußeren Streugeometrie. Während der Aufnahme des leeren Probenraums schmilzt das Zinkchlorid in der Ampulle und fließt wegen seiner hohen Viskosität nicht in den eigentlichen Probenraum. Die Temperatur im Probenraum wird ständig von mehreren Thermoelementen (Al/Cr) innerhalb und außerhalb des Autoklaven kontrolliert. Anschließend wird die Spitze der Ampulle durch einen Molybdän-Stab geöffnet. Dieser Molybdän-Stab ist über den Autoklavenkopf mit der Spindel des Hochdruck-Ventils (4) verbunden. Durch Drehen der Spindel wird der Molybdän-Stab nach unten gedrückt. Bei geöffneter Ampulle wird nun das Zinkchlorid durch Anwenden eines Heliumdruckes über die dünne Kapillare in den Probenraum gedrückt. Die Länge der dünnen Kapillare ist ausreichend, um während der gesamten Meßzeit zu verhindern, daß Helium in den Probenraum diffundiert. Füllstücke aus Bornitrid verkleinern das Innenvolumen des Autoklaven und erniedrigen somit störende Konvektionen des Heliums. Ein Füllstück unter der Ampulle ermöglicht die Anpassung an verschiedene Glasampullen. Um eine einfache und sichere Installation des gesamten Glasbehälters (Ampulle + Kapillaren) und der Füllstücke in den



Autoklaven zu gewährleisten, sind diese im oberen Bereich von einem Schutzrohr umgeben.

Der Autoklavenkopf (A2) ist ebenfalls in Anhang B detailliert dargestellt. Er ist oben mit einer Bridgman Dichtung und unten mit einer Metall-Metall Dichtung verschlossen. Seitlich besitzt er vier Öffnungen (drei für Thermoelementdurchführungen, eine für den Druckanschluß). Eine Feder, die mit dem Molybdän-Stab verbunden ist, verhindert das vorzeitige Absinken des Stabs und eine Beschädigung der Ampulle.

Die vorgestellte Hochdruckapparatur arbeitete während der sechstägigen Meßzeit am Diffraktometer D4B (ILL) fehlerfrei. Die Temperatur- und Druckschwankungen betragen weniger als 0.1 %.

### 3.5 Aufnahme der Streukurven

Für die Aufnahme der Streuintensitäten wurden im Fall fast aller untersuchten Systeme (außer Zinkchlorid) nicht die Substanz mit ihrer natürlichen Isotopenzusammensetzung, sondern isotopensubstituierte bzw. -angereicherte Substanzen eingesetzt. Der Einsatz der meist sehr kostspieligen Isotopen begründet sich in ihren wesentlich besseren Streueigenschaften. So hat das Isotop Argon-36 eine um den Faktor 12 höhere kohärente Streulänge als das Argon mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Deuterium streut im Gegensatz zu Wasserstoff nur kohärent. Außerdem verringert seine doppelte Masse störende inelastische Effekte. Es muß jedoch festgestellt werden, daß die Dynamik der isotopensubstituierten Substanzen sich sicherlich stark von derjenigen der natürlich zusammengesetzten Substanzen unterscheidet. Im thermodynamischen Bereich, der in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, wird aber in der Regel davon ausgegangen, daß sich die zeitlich gemittelten Nahordnungen, die durch die Beugungsexperimente bestimmt wurden, nicht oder nur sehr geringfügig unterscheiden. Damit sind die Ergebnisse der hier vorgestellten Experimente auch auf die Substanzen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung übertragbar.

### 3.5.1 Argon

Die Neutronenbeugungsexperimente an Argon wurden am Institut Laue-Langevin am Diffraktometer D4B unter Verwendung der Hochdruckapparatur für verdichte Gase (siehe Abschnitt 3.3) durchgeführt. Die Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls wurde mit Hilfe der Bragg Reflexe eines Nickel Pulvers zu  $\lambda=0.7041 \text{ \AA}$  bestimmt. Während der Messung wurde ein Winkelbereich von  $1.2$  bis  $125^\circ$  abgedeckt, indem die Detektoren jeweils um  $1.3^\circ$  bzw.  $2.2^\circ$  verschoben wurden. Anstelle des natürlichen Argons wurde das sehr kostspielige Isotop Argon-36 (Campro Scientific, Emmerich, BRD) mit einer 99 % Isotopenreinheit eingesetzt. Um die Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente mit einer möglichst geringen Substanzmenge durchführen zu können, wurde der Druck nicht über die Spindelpresse, sondern durch Einkondensieren von definierten Mengen des Argon-36 erzeugt.

**Tabelle 3.1:** Phasenpunkte, Teilchendichten  $C$ , Massendichten  $\rho$  und Drücke  $p$  der untersuchten thermodynamischen Zustände von Argon-36 bei  $T = 350 \text{ K}$ . Zur Berechnung wurden die Daten von Rabinovich et al. [30] von natürlichem Argon verwendet. Zum Vergleich, kritischer Punkt des natürlichen Argons [30] bei  $T_K = 150.65 \text{ K}$ ,  $\rho_K = 0.48 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $p_K = 48.6 \text{ bar}$ .

Zustand	$C \text{ [nm}^{-3}\text{]}$	$\rho \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$	$p \text{ [bar]}$
I	12.3	0.735	877
II	10	0.598	606
III	8	0.478	433
IV	6	0.359	302
V	4	0.239	193
VI	2	0.122	95
VII	1.05	0.060	50

Es konnten die Streuintensitäten von sieben verschiedenen thermodynamischen Zuständen von Argon-36, der evakuierten Hochdruckzelle und eines Vanadiumstabs in der Hochdruckzelle aufgenommen werden. Die thermodynamischen Daten der sieben untersuchten Zustände des Argon-36 sind in Tabelle 3.1 zusammen mit den kritischen Konstanten von natürlichem Argon aufgeführt. Die Teilchen-

dichten von Argon-36 wurden mit den thermodynamischen Daten von Rabinovich et al. [30] unter der Annahme berechnet, daß die Teilchendichten des Argons-36 und des natürlichen Argons bei gegebener Temperatur und Druck gleich sind. Aus der Tabelle 3.1 ist ersichtlich, daß sich alle thermodynamischen Zustände bei  $T = 350$  K im überkritischen Zustandsbereich befinden und die Dichte um einen Faktor von  $\sim 12$  variiert werden konnte. Die große Dichteviation konnte vor allem wegen der hervorragenden Streueigenschaften von Argon-36 erreicht werden. Für die Aufnahme der Streuintensitäten mit einem ausreichenden Signal-Rausch-Verhältnis waren bei den niedrigen Dichten Meßzeiten bis zu 8 Stunden, im Fall der hohen Dichten bis zu 5 Stunden notwendig. Nach den Streuexperimenten konnte das Argon-36 vollständig in eine Stahlflasche zurückkondensiert werden und steht für spätere Messungen zur Verfügung.

### 3.5.2 Alkane ( $C_3D_8$ , $C_3D_8/CD_4$ , $C_2D_6/CD_4$ )

Zur Untersuchung der Struktur der Alkane wurden aufgrund der besseren Streueigenschaften die deuterierten Verbindungen eingesetzt (siehe oben). Die Streuintensitäten von allen deuterierten Kohlenwasserstoffen wurden mit Hilfe der Hochdruckapparatur für verdichtete Gase, entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.3, bestimmt. Die Propan/Methan- und die Ethan/Methan-Mischung wurden mit einer speziellen Mischungsapparatur am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe von Prof. Dr. K. Tödheide hergestellt. Alle Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an den deuterierten Alkanen wurden bereits vor Beginn dieser Arbeit durchgeführt. Die Daten wurden im Rahmen dieser Arbeit lediglich ausgewertet. Trotzdem werden die experimentellen Bedingungen im folgenden beschrieben.

#### Propan und Propan/Methan-Mischung

Die Streuexperimente an deuteriertem Propan und der Mischung aus deuteriertem Propan (39.93 Mol-%) und deuteriertem Methan (60.07 Mol-%) wurden am Diffraktometer SANDALS (ISIS) durchgeführt. Während bei der Untersuchungen an der Mischung alle 14 Detektorbänke am Diffraktometer SANDALS eingesetzt werden konnten, standen für die Untersuchungen an Propan nur 8 Detektorbänke (Winkel: 36, 32, 29, 26, 23, 21, 9, 7°) zur Verfügung. Die beschränkte Anzahl an Detektoren hat jedoch keine Auswirkungen auf die Qualität der Daten. Die typische Meßzeit für einen thermodynamischen Zustand betrug  $\sim 15$  Stunden bei

einen Protonenfluß von  $170 \mu\text{A}$ . Zusätzlich zu den Streuintensitäten der gefüllten Zelle wurden der Untergrund, die evakuierte Zelle, ein Vanadiumstab und ein Vanadiumstab in der Druckzelle aufgenommen. Die Vanadiumstabmessungen dienten später der Normierung und Untergrundkorrektur.

**Tabelle 3.2:** Phasenpunkte, Temperaturen  $T$ , Teilchendichten  $C$ , Massendichten  $\rho$  und Drücke  $p$  der untersuchten thermodynamischen Zustände von deuteriertem Propan und einer Mischung aus deuteriertem Propan (39.93 Mol-%) und deuteriertem Methan (60.07 Mol-%). Die Daten wurden mit den pVT-Daten der nicht deuterierten Verbindungen [31–37] unter der Annahme, daß die Teilchendichten gleich sind, berechnet. Zum Vergleich, kritische Daten der nicht deuterierten Verbindungen (Mischung mit 60.0 Mol-% Methan).

Zustand	T [K]	C [nm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	P [bar]
Propan				
I	370	7.57	0.73	861
II	”	5.78	0.56	135
III	”	5.10	0.49	67
IV	400	3.40	0.32	70
krit. Punkt	370	2.67	0.10	41.47
Propan + Methan				
I	”	5.62	0.185	219
II	370	3.36	0.11	125
krit. Punkt	304.3	3.78	0.23	94.47

Die untersuchten thermodynamischen Zustände des deuterierten Propan und der Mischung aus deuteriertem Propan und deuteriertem Methan sind in der Tabelle 3.2 zusammen mit den kritischen Konstanten der nicht deuterierten Verbindungen aufgeführt. Die deuterierten Verbindungen wurden von K&K-Greef Limited (Croydon, England) mit einer Isotopenreinheit von 99 % bezogen. Aus Tabelle 3.2 ist ersichtlich, daß alle thermodynamischen Zustände im überkritischen Zustandsbereich liegen und die Dichte von reinem Propan um einen Faktor größer als zwei variiert werden konnte.

### Ethan/Methan-Mischung

Die Streuintensitäten der Mischung aus deuteriertem Ethan (33.3 Mol-%) und deuteriertem Methan (67.7 Mol-%) wurden am Diffraktometer D4B (ILL) aufgenommen. Die Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls betrug  $\lambda=0.7025$  Å. Während der Messungen wurde ein Winkelbereich von  $1.3^\circ$  bis  $118.6^\circ$  mit Detektorschritten von  $1.3^\circ$  bzw.  $2.0^\circ$  registriert. Die Winkelbereiche der beiden Detektoren überlappen auf diese Weise im Bereich von  $40^\circ$  bis  $50.5^\circ$ . Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, waren Meßzeiten von  $\sim 8$  Stunden bei den hohen Dichten und von  $\sim 22$  Stunden bei den niedrigen Dichten nötig. Zusätzlich zu den Messungen der gefüllten Zelle wurden die Streuintensitäten der evakuierten Zelle und eines Vanadiumstabs in der Druckzelle aufgenommen.

**Tabelle 3.3:** *Phasenpunkte, Teilchendichten  $C$ , Massendichten  $\rho$  und Drücke  $p$  der untersuchten thermodynamischen Zustände der Mischung aus deuteriertem Ethan (33.3 Mol-%) und deuteriertem Methan (67.7 Mol-%) bei  $T = 370$  K. Die Daten wurden mit den  $pVT$ -Daten der nicht deuterierten Kohlenwasserstoffe [37] unter der Annahme, daß die Teilchendichten gleich sind, berechnet. Zum Vergleich, kritischer Punkt einer Mischung aus 70 Mol-% Methan und 30 Mol-% Methan [38] bei  $T_K = 238$  K,  $p_K = 67.3$  bar,  $\rho_K = 0.21$  g cm $^{-3}$ .*

Zustand	$C$ [nm $^{-3}$ ]	$\rho$ [g cm $^{-3}$ ]	$P$ [bar]
I	8.4*	0.35	514
II	7.6*	0.32	395
III	6.0*	0.25	260
IV	5.1*	0.21	215
V	3.6	0.16	163
VI	3.4	0.14	143

\* *Extrapolation ab  $p = 210$  bar (siehe Text).*

Die thermodynamischen Daten der sechs untersuchten Zustände der deuterierten Ethan/Methan-Mischung und die kritischen Daten einer nicht deuterierten Mischung aus Ethan (30.0 Mol-%) und Methan (70.0 Mol-%) sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß alle untersuchten thermodynamischen Zustände im überkritischen Zustandsbereich liegen und die Dichte um einen Faktor größer als 2 variiert werden konnte. Für die Zustände I-IV lagen keine experimentellen Daten vor, so daß die Dichten nach doppelt logarithmischer

Auftragung durch lineare Extrapolation der Dichte als Funktion des Druckes ermittelt werden mußten. Das deuterierte Methan wurde von ICC Chemikalien (BRD, Ismingen) und das deuterierte Ethan von Campro Scientific (BRD, Emmerich) mit einer jeweiligen Isotopenreinheit von 99 % bezogen.

### 3.5.3 Fluorwasserstoff

Für die Beugungsexperimente wurde aufgrund der besseren Streueigenschaften Deuteriumfluorid und nicht die Wasserstoff-Verbindung Fluorwasserstoff eingesetzt (siehe oben). Genauso wie Fluorwasserstoff ist Deuteriumfluorid eine sehr toxische, ätzende und korrosive Substanz. Deshalb mußte die in Abschnitt 3.3 beschriebene Hochdruckzelle für verdichtete Gase diesen zusätzlichen Anforderungen angepaßt werden. In aufwendigen Korrosionstests stellte sich heraus, daß die Speziallegierung aus Ti/Zr bei den gewünschten extremen Bedingungen gegen Fluorwasserstoff nicht resistent ist. Der Kontakt von Deuteriumfluorid mit der Ti/Zr Legierung konnte jedoch mit Hilfe eines 0.1 mm dünnen Kupfer-Zylinders, der exakt in die Hochdruckzelle eingepaßt wurde, verhindert werden. Kupfer hat den Vorteil, daß es durch Fluorwasserstoff passiviert wird, indem sich auf dem Kupfer eine über den gesamten untersuchten thermodynamischen Zustandsbereich stabile Fluoridschicht bildet. Als Dichtungsmaterial für die Bridgman-Dichtungen und für die kommerziellen Hochdruckventile wurde Teflon verwendet. Bevor das Deuteriumfluorid, das von ABCR-Chemikalien (BRD, Karlsruhe) mit einer Isotopenreinheit von 99 % bezogen worden ist, in die Apparatur eingefüllt wurde, erfolgte eine Passivierung der inneren Oberflächen der Apparatur mit Fluorwasserstoff.

Die Streuintensitäten von sechs thermodynamischen Zuständen (siehe Tabelle 3.4) wurden am Diffraktometer D4B (ILL) in einem Winkelbereich von  $1.2^\circ$  bis  $125^\circ$  bestimmt, wobei die beiden Detektoren jeweils um  $1.3^\circ$  bzw.  $2.2^\circ$  verschoben wurden. Außer den Streuintensitäten der gefüllten Zelle wurden die Streuintensitäten der evakuierten Druckzelle bei den Temperaturen 300, 373 und 473 K gemessen. Auf diese Weise konnten geringe Veränderungen der Streuung der Druckzelle bei den verschiedenen Temperaturen bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls betrug  $0.7041 \text{ \AA}$  und die Meßzeit für einen thermodynamischen Zustand  $\sim 8$  Stunden.

Aus Tabelle 3.4 ist ersichtlich, daß die Streuintensitäten von flüssigem Deuteriumfluorid nahe des Siedepunktes und bei 373 K sowie im überkritischen Deuteriumfluorid bei vier verschiedenen Dichten entlang der Isothermen bei 473 K bestimmt werden konnten. Der höchste Druck im überkritischen Zustandsbereich wurde so gewählt, daß die gleiche Dichte wie in der flüssigen Phase bei 373 K erhalten wurde.

**Tabelle 3.4:** Phasenpunkte, Temperaturen  $T$ , Teilchendichten  $C$ , Massendichten  $\rho$  und Drücke  $p$  der untersuchten thermodynamischen Zustände von Deuteriumfluorid. Die Daten wurden mit den pVT-Daten von Fluorwasserstoff [39–41] unter der Annahme, daß die Teilchendichten gleich sind, berechnet. Zum Vergleich, kritischer Punkt von Fluorwasserstoff [39, 40] bei  $T_K=461$  K,  $p_K=63$  bar,  $\rho_K=0.29$  g cm<sup>-3</sup> und Siedepunkt bei  $T_{Sdp}=292.7$  K [41].

Zustand	T [K]	C [nm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	P [bar]
I	300	29.0	1.01	>2
II	373	24.0	0.836	>12.0
III	473	24.0	0.836	319.0
IV	"	19.5	0.679	166.0
V	"	12.0	0.418	84.0
VI	"	7.1	0.248	78.0

### 3.5.4 Zinkchlorid

Die Streuintensitäten von geschmolzenem Zinkchlorid wurden am Diffraktometer D4B (ILL) über einen Winkelbereich von 1.1° bis 112.0° bestimmt, wobei die beiden Detektoren in Schritten von 1.3° bzw. 1.8° verschoben wurden. Die Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls betrug  $\lambda = 0.705$  Å. Zur Durchführung der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente wurde zum ersten Mal die Hochdruckapparatur für Salzschnmelzen eingesetzt. Der Ablauf der Beugungsexperimente verlief entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.4.

Die thermodynamischen Daten der fünf untersuchten Zustände des geschmolzenen Zinkchlorids sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Das Zinkchlorid wurde in Pul-

**Tabelle 3.5:** Phasenpunkte, Teilchendichten  $C$ , Massendichten  $\rho$  und Drücke  $p$  der untersuchten thermodynamischen Zustände von Zinkchlorid bei  $T=723$  K. Die Dichten wurden von Aich et al. [42] bezogen, wobei die Dichten bei allen erhöhten Drücken (II-V) aus der Zustandsgleichung von Zinkchlorid nach Tait [43] berechnet wurden. Zum Vergleich, Schmelzpunkt bei  $T_{Smp}=591$  K.

Zustand	$C$ [ $\text{nm}^{-3}$ ]	$\rho$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$P$ [bar]
I	10.8	2.436	$\sim 1$
II	11.3	2.548	1000
III	11.7	2.640	2000
IV	12.1	2.726	3000
V	12.4	2.796	4000

verform von Aldrich (Steinheim, BRD) mit einer Reinheit von 99 % bezogen. Die Streuintensitäten der evakuierten Druckzelle wurden bei der gleichen Temperatur wie die Streuintensitäten der gefüllte Druckzelle ( $T = 723$  K) bestimmt. Auf diese Weise konnten selbst geringe Temperatureffekte berücksichtigt werden. Die durchschnittliche Meßdauer für einen thermodynamischen Zustand betrug aufgrund des hohen Streuanteils der Druckzelle  $\sim 15$  Stunden.



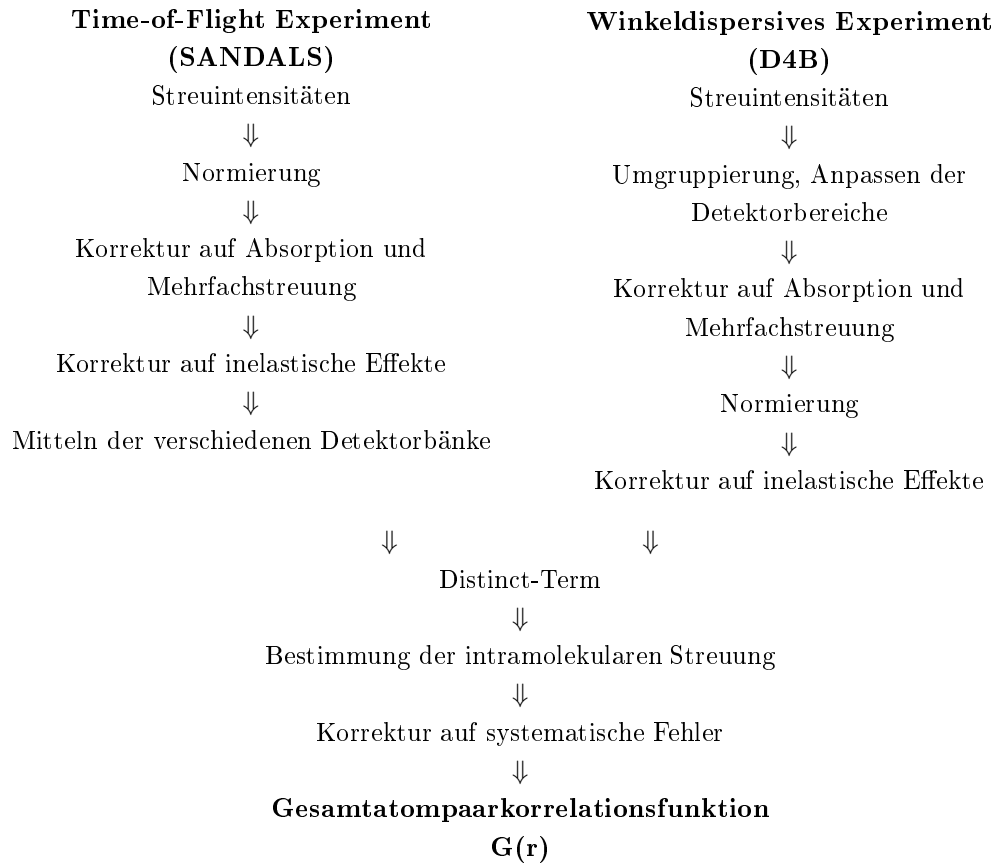
# Kapitel 4

## Auswertung der Hochdruck- Neutronenbeugungsdaten

In Abbildung 4.1 ist der Ablauf der Auswertung der Streuintensitäten der Time-of-Flight Beugungsexperimente am Diffraktometer SANDALS (ISIS) und der winkeldispersiven Beugungsexperimente am Diffraktometer D4B (ILL) schematisch dargestellt. Die Streuintensitäten der verschiedenen Experimente werden zunächst unterschiedlich behandelt. Nachdem der Distinct-Term ermittelt wurde, sind die restlich Auswertungsschritte der Daten aus beiden unterschiedlichen Experimenten gleich. In den folgenden Kapiteln werden zunächst die verschiedenen Auswertungsschritte und verwendeten Computerprogramme allgemein und sehr komprimiert beschrieben. Anschließend erfolgt eine ausführliche Beschreibung der Besonderheiten der Auswertungen der einzelnen Systeme.

### 4.1 Auswertung der winkeldispersiven Beugungsexperimente (D4B, ILL)

Nach erfolgreicher Beendigung der Beugungsexperimente am Diffraktometer D4B erhält man winkelabhängige Streuintensitäten für die unterschiedlichen Winkelbereiche der Detektoren 1 und 2. In beiden Bereichen sind die Streuintensitäten unterschiedlich, weil die Intensitäten in detektorspezifischen Einheiten angegeben werden. Deshalb werden die Intensitäten des Detektors 2 auf die des Detektors 1 normiert.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung von der Auswertung der Streuintensitäten der Neutronenbeugungsexperimente an den Diffraktometer D4B und SANDALS.

### 4.1.1 Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung

Der Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung kommt im Fall der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente aufgrund der dickwandigen Meßzellen eine besondere Bedeutung zu. Für die Korrekturen wird ein Monte Carlo Programm (mocama95) verwendet, das eigens für Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente in zylindrischen Meßzellen von Bausenwein et al. entwickelt und in der Literatur ausführlich beschrieben wurde [44, 45].

Zuerst werden Korrekturfunktionen für die experimentellen Streuintensitäten der evakuierten Druckzelle und der mit der Probensubstanz gefüllten Druckzelle berechnet, indem der Gang von Neutronen durch die evakuierte und die gefüllte Meßzelle simuliert wird. Die Wahrscheinlichkeit, ob ein Neutron an einer bestimmten Stelle gestreut oder adsorbiert wird, kann mit Hilfe von Schwächungs-

koeffizienten (siehe Anhang A) berechnet werden. Die Winkelabhängigkeit der Streuung der Neutronen wird in guter Näherung aus den nicht korrigierten Streuintensitäten berechnet. In einem iterativen Prozeß werden die experimentellen Streuintensitäten mit der berechneten Korrekturfunktionen multipliziert. Anschließend werden die korrigierten Streuintensitäten im nächsten Iterationsschritt zur Berechnung der Winkelabhängigkeit der Streuung verwendet. Dies wird wiederholt, bis sich die korrigierten Streuintensitäten zweier aufeinander folgender Iterationsschritte nicht mehr unterscheiden. Abschließend werden die korrigierten Streuintensitäten der evakuierten Druckzelle von den korrigierten Streuintensitäten der gefüllten Druckzelle subtrahiert. Auf diese Weise erhält man die korrigierten Streuintensitäten der Probensubstanz. Die zugrundeliegenden Algorithmen dieses Programms gehen auf Arbeiten von Mildner et al. [46] und Bischoff et al. [47] zurück.

### 4.1.2 Normierung

Für die weitere Auswertung müssen die Streuintensitäten der Probe  $I_P$ , die bisher in willkürlichen Einheiten angegeben wurden, in differentielle Streuquerschnitte  $(d\sigma/d\Omega)_P$  (vergl. Gleichung 2.6) umgerechnet werden. Dies kann in einfacher Weise durch eine Vanadiumstabmessung geschehen. Dabei wird die Tatsache genutzt, daß Vanadium fast ausschließlich inkohärent streut. Deshalb kann der differentielle Streuquerschnitt von Vanadium, der winkelunabhängig ist, theoretisch berechnet werden. Somit können instrumentenabhängige Proportionalitätsfaktoren bestimmt werden. Die differentiellen Streuquerschnitte können mit Hilfe der Streuintensitäten einer Vanadiumstabmessung  $I_V$  folgendermaßen berechnet werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_P = \frac{C_V}{C_P} b_{ink,V}^2 \frac{I_P(\Theta)}{I_V(\Theta)}, \quad (4.1)$$

wobei  $C_{V,P}$  die Teilchendichten von Vanadium und Probe sind und  $b_{ink,V}$  die inkohärente Streulänge von Vanadium ist. Die Streuintensitäten der Vanadiumstabmessung  $I_V$  werden ermittelt, indem ein Vanadiumstab in der Druckzelle vermessen wird. Vor der Normierung werden diese Streuintensitäten in gleicher Weise wie die Probenmessungen auf Absorption und Mehrfachstreuung korrigiert.

Grundsätzlich können die experimentellen Streuintensitäten auch ohne Referenzmessung normiert werden, da die differentiellen Streuquerschnitte im Bereich

großer Streuwinkel (großer Impulsänderungen  $\kappa$ ) um die Selbst-Terme, die einen konstanten Beitrag über den gesamten Winkelbereich zum differentiellen Streuquerschnitt liefern, oszillieren (siehe Gleichungen 2.9-2.12). Der Vorteil der Normierung mit Hilfe des Vanadiumstabs liegt in der Möglichkeit einer zusätzlichen Kontrolle der Experimente und der Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung durch die Bestimmung des bekannten winkelunabhängigen differentiellen Streuquerschnitts von Vanadium. Außerdem kann die Division durch die experimentellen Streuintensitäten des Vanadiumstabs eine Untergrund-Korrektur bewirken. Diese ist jedoch in der Regel außerordentlich gering.

### 4.1.3 Korrektur auf inelastische Effekte

Nicht alle Neutronen werden elastisch gestreut, sondern einige nehmen Energie von der Probe auf oder geben Energie an die Probe ab. Dies kann bei molekularen Systemen durch Anregung von Schwingungs- und Rotationsübergängen erfolgen und wird im Fall der inelastischen Neutronenbeugung zur Untersuchung dieser Schwingungs- und Rotationszuständen genutzt. Im Fall der elastischen Neutronenbeugung zur Strukturbestimmung bewirken die inelastischen Streuprozesse eine Verfälschung der differentiellen Streuquerschnitte, die sich besonders bei Proben mit leichten Atomen durch einen Abfall der Streuintensitäten bei großen Streuwinkeln bemerkbar macht. Zur Korrektur dieser Effekte wird das Programm "placneu" verwendet, das auf einem Formalismus von Powles [48] beruht und in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben wurde. Dabei werden die untersuchten Systeme grundsätzlich als atomare Flüssigkeiten mit einer effektiven Masse  $m_f$  betrachtet. Mit Hilfe dieser effektiven Masse wird ein sogenannter Placzek-Selbst-Term  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{pla}}$  berechnet. Dabei wird die Energieabhängigkeit der Detektorempfindlichkeit  $\epsilon(\kappa)$  folgendermaßen berücksichtigt:

$$\epsilon(\kappa) = 1 - e^{-a \frac{k_1}{k_0}}, \quad (4.2)$$

wobei  $a$  eine detektorspezifische Konstante (hier  $a = 2.35$ ) ist und  $k_0$ ,  $k_1$  die Beträge der Wellenvektoren vor und nach dem Streuprozess sind. Die effektive Masse wird variiert, bis der  $\chi^2$  - Wert in Gleichung 4.3 im Bereich großer Streuwinkel möglichst klein ist und dadurch der nicht korrigierte differentielle Streuquerschnitt bei großen Streuwinkeln um den Placzek-Selbst-Term oszilliert.

$$\chi^2 = \sum_i \left( \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{P,i} - \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Pla,i} \right)^2 \quad (4.3)$$

Häufig ist es aber noch nötig, daß der experimentelle differentielle Streuquerschnitt mit einem winkelunabhängigen Faktor multipliziert wird oder wahlweise eine winkelunabhängige Konstante von ihm abgezogen wird, um eine Oszillation um den theoretisch berechneten Placzek-Selbst-Term zu erreichen. Ob eine Multiplikation oder eine Addition notwendig ist, zeigt sich bei molekularen Systemen meistens erst bei Vergleich des korrigierten Distinct-Terms mit den berechneten intramolekularen differentiellen Streuquerschnitten. Die Berechnung dieser Konstanten erfolgt zusammen mit der Bestimmung der effektiven Massen durch das Programm "placneu". Die eigentliche Korrektur wird nach Gleichung 4.4 mit den kohärenten und inkohärenten Selbst-Termen, definiert nach Gleichung 2.11 und 2.12, vollzogen:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{kor} = \frac{\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P}{\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Pla}} \left( \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{selbst} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ink}^{selbst} \right) \quad (4.4)$$

Vom korrigierten differentiellen Streuquerschnitt wird anschließend der inkohärente Selbst-Term abgezogen und somit nach Gleichung 2.18 der kohärente differentielle Streuquerschnitt erhalten.

#### 4.1.4 Umrechnung vom Streuwinkel auf die Impulsänderung und Extrapolation für kleine $\kappa$ -Werte

Der kohärente differentielle Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}$  als Funktion des Streuwinkels  $2\Theta$  kann nach Gleichung 2.5 in den differentiellen Streuquerschnitt als Funktion der Impulsänderung  $\kappa$  umgerechnet werden. Anschließend wird der kohärente differentielle Streuquerschnitt für den Bereich kleiner  $\kappa$ -Werte ( $\kappa < 2 \cdot 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$ ), der experimentell nur durch Kleinwinkelexperimente zugänglich ist, extrapoliert. Bei dieser Extrapolation wird dem kohärenten differentiellen Streuquerschnitt im Bereich von  $2 \cdot 10^{-3} < \kappa < 5 \cdot 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$  ein Polynom 4. Grades angepaßt. Dadurch wird eine glatte Anbindung an die experimentellen Ergebnisse gewährleistet. Bei Kenntnis der isothermen Kompressibilität  $\chi_T$  und im Fall atomarer Flüssigkeiten und molekularer Flüssigkeiten einer einzigen Molekülsorte kann der Grenzwert des kohärenten differentiellen Streuquerschnitts für  $\kappa \rightarrow 0$  theoretisch nach Gleichung 2.19 berechnet werden. Dieser theoretische

Grenzwert wurde bei der Extrapolation berücksichtigt. Für die Umrechnungs- und Extrapolationsroutine kann das Programm “intexneu“ verwendet werden.

Vom vollständig korrigierten kohärenten differentiellen Streuquerschnitt wird der kohärente Selbst-Term nach Gleichung 2.18 abgezogen. Der resultierende Distinct-Term kann zur Bestimmung der intra- und intermolekularen Struktur der Probe verwendet werden (siehe Abschnitt 4.3).

## 4.2 Auswertung der Time-of-Flight Beugungsexperimente (SANDALS, ISIS)

Die Auswertung der Streuintensitäten der Time-of-Flight Beugungsexperimente am Diffraktometer SANDALS (ISIS) wird überwiegend mit der instrumenteneigenen Software durchgeführt. Die einzelnen Programme und deren Auswertungsschritte sind ausführlich im Handbuch für Time-of-Flight Neutronenbeugungsexperimente [25] und früheren Arbeiten [26, 49] beschrieben. Deshalb erfolgt im Rahmen dieser Arbeit lediglich eine Aufzählung der notwendigen Korrekturschritte und der verwendeten Konstanten. Die Streuintensitäten werden als Funktion der Flugzeit  $t_{TOF}$  an den unterschiedlichen Detektorbänken gemessen. Sie können aber auch in Funktionen der Energie, der Wellenlänge  $\lambda$  oder des Betrags der Impulsänderung  $\kappa$  der Neutronen umgerechnet werden. Der Zusammenhang zwischen dem Betrag der Impulsänderung  $\kappa$  und der Flugzeit  $t_{TOF}$  ist gegeben durch:

$$\kappa = \frac{4\pi m_n(L_1 + L_2)}{h t_{TOF}} \sin\Theta \quad (4.5)$$

wobei  $h$  die Plancksche Konstante,  $m_n$  die Masse eines Neutrons,  $2\Theta$  der Winkel, in dem der Detektor die Neutronen registriert,  $L_1$  der Weg vom Moderator zur Probe und  $L_2$  der Weg von der Probe zum Detektor ist.

Im ersten Schritt der Auswertung müssen die experimentellen Intensitäten auf Totzeiten der Detektoren korrigiert werden. Als Totzeit eines Detektors ist die Zeit zu verstehen, in der nach Registrierung eines Neutrons kein weiteres Neutron registriert werden kann. Die ZnS-Detektoren am Diffraktometer SANDALS besitzen Totzeiten von 2 - 10  $\mu s$ .

Aus den auf Totzeiten korrigierten Intensitäten der mit der Probensubstanz gefüllten Druckzelle  $I_{PC}(\kappa)$  und der evakuierten Druckzelle  $I_C(\kappa)$  können die differentiellen Streuquerschnitte  $(d\sigma/d\Omega)_P$  der Probe und  $(d\sigma/d\Omega)_C$  der Druckzelle berechnet werden:

$$I_{PC}(\kappa) = \Phi(\kappa) \eta_d(\kappa) \Delta\Omega \left[ N_P \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P(\kappa) A_{P,PC}(\kappa) + N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C(\kappa) A_{C,PC}(\kappa) + M_{PC}(\kappa) \right] \quad (4.6)$$

$$I_C(\kappa) = \Phi(\kappa) \eta_d(\kappa) \Delta\Omega \left[ N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C(\kappa) A_{C,C}(\kappa) + M_C(\kappa) \right] \quad (4.7)$$

$\Phi(\kappa)$  beschreibt das Spektrum der einfallenden Neutronen,  $\eta_d(\kappa)$  ist die Detektorempfindlichkeit,  $\Delta\Omega$  ist der Raumwinkel des Detektors und  $N_{P,C}$  sind die Anzahl der streuenden Teilchen von Probe bzw. Druckzelle.  $A_{P,PC}$ ,  $A_{C,PC}$  und  $A_{C,C}$  sind Absorptionsfaktoren und  $M_{PC}$  sowie  $M_C$  sind die Mehrfachstreuquerschnitte nach einer Näherung von Paalman und Pings [50] (siehe dazu Abschnitt 4.2.2).

### 4.2.1 Normierung

Das Spektrum der einfallenden Neutronen  $\Phi(\kappa)$  unterliegt kleinen Änderungen, die durch Schwankungen im Methan-Moderator oder Protonenstrahl entstehen können. Deshalb wird dieses Spektrum während der gesamten Meßzeit von einem Monitor registriert und die experimentellen Streuintensitäten der einzelnen Detektorbänke durch das gemessene Spektrum dividiert.

Die resultierenden Intensitäten können mit Hilfe einer Vanadiumstabmessung normiert werden, wobei die Tatsache genutzt wird, daß Vanadium fast ausschließlich inkohärent streut und der differentielle Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_V$   $\kappa$ -unabhängig ist. Die detektorspezifischen und  $\kappa$ -abhängigen Normierungskonstanten können durch einfache Division der gemessenen und der theoretisch berechneten Streuintensitäten eines Vanadiumstabs Streuintensitäten bestimmt werden. Der Zusammenhang der normierten Streuintensitäten  $I_{P,C}^{norm}$  und  $I_C^{norm}$  mit den differentiellen Streuquerschnitten der Probe  $(d\sigma/d\Omega)_P$  und der Druckzelle  $(d\sigma/d\Omega)_C$  vereinfacht sich durch Eliminierung der instrumentenspezifischen Konstanten aus den Gleichungen 4.6 und 4.7 zu :

$$I_{PC}^{norm}(\kappa) = N_P \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P(\kappa) A_{P,PC}(\kappa) +$$

$$N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C (\kappa) A_{C,PC}(\kappa) + M_{PC}(\kappa) \quad (4.8)$$

$$I_C^{norm}(\kappa) = N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C (\kappa) A_{C,C}(\kappa) + M_C(\kappa) \quad (4.9)$$

### 4.2.2 Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung

Zur Bestimmung der differentiellen Streuquerschnitte müssen die normierten Streuintensitäten auf Absorption und Mehrfachstreuung korrigiert werden. Die Beschreibung der normierten Streuintensitäten in den Gleichungen 4.8 und 4.9 stammt von Paalman und Pings [50]. Dabei bezeichnet der erste Index der Absorptionsfaktoren  $A_{P,PC}$ ,  $A_{C,PC}$ ,  $A_{C,C}$  den Ort, an dem das Neutron gestreut wird, und der zweite Index den Ort, an dem das Neutron absorbiert wird. Beispielsweise soll der Absorptionsfaktor  $A_{P,PC}$  die Absorption eines Neutrons in der Probe oder Druckzelle beschreiben, nachdem es in der Probe gestreut wurde. Der Index der differentiellen Mehrfachstreuquerschnitte  $M_{PC}$ ,  $M_C$  bezeichnet den Ort der Mehrfachstreuung. Diese Faktoren hängen von der Geometrie des Streuexperiments und der Art der Probe ab. Zur Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung werden sie unter Verwendung der Näherung einer isotropen Streuung numerisch nach einem Formalismus von Soper und Egelstaff [51] berechnet.

Die Näherung der isotropen Streuung ist gut auf Systeme, die weniger als 20 % des einfallenden Neutronenstrahls streuen, anwendbar. Im Rahmen dieser Näherung werden die Streuungen der Probe und der Druckzelle bei einer festen Wellenlänge  $\lambda$  der gestreuten Neutronen als winkelunabhängig angenommen. Die Streukraft und die Absorption der Probe und Druckzelle werden mit Hilfe des totalen Streuquerschnitts  $\sigma_T$ , der sich nach Gleichung 2.14 aus dem Streuquerschnitt  $\sigma_S$  und dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{abs}$  zusammensetzt, berechnet. Aufgrund der breiten Wellenlängenverteilung des einfallenden Neutronenstrahls sind nicht nur die Absorptionsquerschnitte  $\sigma_{abs}$ , sondern auch die Streuquerschnitte  $\sigma_S$  vor allem für leichte Atome stark wellenlängenabhängig. Es wird daher zwischen dem “gebundenen“ und dem “freien“ Wert für den Streuquerschnitt unterschieden. Der “gebundene“ Wert ist  $\lambda$ -unabhängig und entspricht dem Streuquerschnitt des am Ort fixierten Kerns nach Gleichung 2.13. Im Fall der Time-of-Flight Messungen wird der “freie“ Wert des Streuquerschnitts benötigt. Für dessen Berechnung ist jedoch die Kenntnis der Struktur und Dynamik der untersuchten Systeme



notwendig. Idealerweise sollte der “freie“ Wert für jeden thermodynamischen Zustand der Probe experimentell mit Hilfe von Transmissionsmessungen bestimmt werden. In Praxis können aber die Werte der Streuquerschnitte, die am Instrument SANDALS für verschiedene Atomsorten in Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  gespeichert sind, verwendet werden.

Mit den numerisch berechneten Absorptionsfaktoren und den Mehrfachstreuquerschnitten kann der differentielle Streuquerschnitt der Probe  $(d\sigma/d\Omega)_P$  in einfacher Weise nach den Gleichungen 4.8 und 4.9 aus den normierten Streuintensitäten berechnet werden. Die verschiedenen Arbeitsschritte von Normierung und Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung werden weitgehend automatisiert mit Hilfe der instrumenteneigenen Software am Diffraktometer SANDALS (coral, analyse) durchgeführt.

Die Streuintensitäten eines Vanadiumstabs in der Druckzelle, die analog zu einer Probenmessung ausgewertet wurden, und die theoretischen Streuintensitäten von Vanadium ermöglichen eine Kontrolle der vollzogenen Korrekturschritte und gestatten kleine Untergrundkorrekturen an den differentiellen Streuquerschnitten der Probe.

### 4.2.3 Korrektur auf inelastische Effekte

Nach Normierung und Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung erhält man den differentiellen Streuquerschnitt der Probe für jede Detektorbank getrennt (maximal 14 Detektorbänke). Zur Korrektur auf inelastische Effekte der differentiellen Streuquerschnitte, d. h. zur Korrektur von Verfälschungen der differentiellen Streuquerschnitte durch inelastisch gestreute Neutronen, wird das Programm “placz“ verwendet. Dieses Programm wurde eigens für die Auswertung der Time-of-Flight Beugungsexperimente am Diffraktometer SANDALS von G. Strauß und U. Kolb entwickelt und wurde in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [26, 49]. Es basiert auf der Betrachtung der Probesubstanzen als atomare Flüssigkeiten mit der effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$  und verwendet zur Berechnung der Korrekturfunktionen den Formalismus von Egelstaff [5].

Die Korrektur wird zunächst mit einer willkürlichen effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$  für alle differentiellen Streuquerschnitte der verschiedenen Detektorbänke durchgeführt.

Die Abweichung der einzelnen differentiellen Streuquerschnitte der Detektorbänke untereinander werden über einen vorgegebenen  $\kappa$ -Bereich berechnet. Dieser Vorgang wird mit verschiedenen effektiven Massen wiederholt und diejenige effektive Masse für die endgültige Korrektur verwendet, bei der die Abweichung der differentiellen Streuquerschnitte der verschiedenen Detektorbänke möglichst gering ist.

Im Rahmen dieses Korrekturschritts werden von den differentiellen Streuquerschnitten die Selbst-Terme nach Gleichung 2.9 abgezogen und der Distinct-Term erhalten.

#### 4.2.4 Mittelung und Extrapolation für kleine $\kappa$ -Werte

Je nach Anzahl der funktionsfähigen Detektorbänke am Diffraktometer SANDALS während der Beugungsexperimente liegen bis zu 14 verschiedene Dateien des Distinct-Terms jedes untersuchten thermodynamischen Zustandes der Probe vor, die bei den unterschiedlichen Streuwinkeln der Detektorbänke registriert wurden und daher auch unterschiedliche Bereiche der Impulsänderung  $\kappa$  abdecken. Im nächsten Auswertungsschritt werden die Daten des Distinct-Terms von den verschiedenen Detektorbänken entsprechend ihres Überlappungsbereiches gemittelt. Dabei muß die Mittelung einer genauen Überprüfung unterzogen werden, um eventuelle Abweichungen der Meßdaten, die durch Instabilitäten der Detektoren entstanden sind, bei der Mittelung zu beseitigen.

Die gemittelten Distinct-Terme werden für kleine Impulsänderungen ( $\kappa < 0.001 \text{ pm}^{-1}$ ), analog der Vorgehensweise im Fall der winkeldispersiven Beugungsexperimente (siehe Abschnitt 4.1.4), extrapoliert.

Die extrapolierten und vollständig korrigierten Distinct-Terme werden zur Bestimmung der intra- und intermolekularen Struktur verwendet (siehe folgender Abschnitt).

### 4.3 Bestimmung der Molekülstruktur

Die folgenden Auswertungsschritte sind für die Distinct-Terme aus Time-of-Flight und die winkeldispersiven Beugungsexperimenten identisch und werden deswegen

gemeinsam behandelt.

Die Distinct-Terme setzen sich aus den intra- und intermolekularen differentiellen Streuquerschnitten zusammen (siehe Gleichung 2.16). Im Bereich großer Impulsänderungen ( $\kappa > 0.05 \text{ pm}^{-1}$ ) werden sie überwiegend vom intramolekularen differentiellen Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra}}$  bestimmt, während der Beitrag des intermolekularen differentiellen Streuquerschnitts  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{inter}}$  in diesem Bereich sehr gering ist. Diese Tatsache wird genutzt, um die Molekülstrukturen der untersuchten Proben zu bestimmen. Dabei wird der intramolekulare differentielle Streuquerschnitt mit einer vorgegebenen Molekülstruktur nach Gleichung 2.17 berechnet. In einer Levenberg-Marquart-Routine werden die Molekülparameter in einem physikalisch sinnvollen Bereich so lange variiert, bis eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentellen Distinct-Termen bei großen  $\kappa$ -Werten erreicht wird. Die Molekülparameter sind die Bindungsabstände und -winkel sowie die Debye-Waller-Faktoren.

Die Time-of-Flight Experimente liefern Distinct-Terme mit einem ausreichenden Signal-Rausch-Verhältnis bis zu  $\kappa$ -Werten von  $\sim 0.30 \text{ pm}^{-1}$  und die winkeldispersiven Beugungsexperimente nur bis  $\sim 0.15 \text{ pm}^{-1}$ . Deshalb können die intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte im Fall der Time-of-Flight Experimente in einem größeren  $\kappa$ -Bereich angepaßt werden. Dennoch ist der  $\kappa$ -Bereich bis  $0.15 \text{ pm}^{-1}$  der winkeldispersiven Experimente für eine signifikante Bestimmung der Molekülparameter der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme ausreichend.

Abschließend wird der intramolekulare differentielle Streuquerschnitt mit der optimierten Molekülstruktur berechnet und nach Gleichung 2.23 in die intramolekulare Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion  $G^{\text{intra}}(\mathbf{r})$  fouriertransformiert. Für die Optimierung der intramolekularen Parameter und die Berechnung des intramolekularen differentiellen Streuquerschnitts und der intramolekulare Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion wurden im Rahmen dieser Arbeit die institutseigenen Programme "ges95abst" und "pamos95" verwendet.

Die Trennung von intra- und intermolekularen Anteilen des differentiellen Streuquerschnitts und der Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion wird zusammen mit der Korrektur auf systematische Fehler, die im nächsten Kapitel vorgestellt wird,

vollzogen.

## 4.4 Korrektur auf systematische Fehler

Idealerweise sollten die experimentellen Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen für Abstände kleiner als der kürzeste Atomabstand der untersuchten Flüssigkeit gleich null sein. Aufgrund von Abbrucheffekten der Fouriertransformation, die durch den begrenzten  $\kappa$ -Bereich der experimentellen Distinct-Terme verursacht werden, besitzen die Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen jedoch im Bereich kleiner  $r$ -Werte eine kurzperiodische Oszillation. Die Abbrucheffekte der Fouriertransformation lassen sich nicht vermeiden und sollten bei der experimentellen Gesamtoppaarkorrelationsfunktion und den optimierten intramolekularen Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen, die im vorherigen Abschnitt bestimmt wurde, weitgehend identisch sein. Neben den Abbrucheffekten der Fouriertransformation können die experimentellen Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen aber auch durch ungenaue Korrekturen, Unsicherheiten bei der Größe der Streulängen oder ungenaue Teilchendichten verfälscht sein. Diese systematischen Fehler bewirken eventuell eine zusätzliche Abweichung der Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen bei kleinen  $r$ -Werten. Da die berechneten intramolekularen Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen nicht mit diesen Fehlern behaftet sind, wird die experimentelle Funktion in diesen Abstandsbereich durch Differenzbildung der experimentellen mit der intramolekularen Gesamtoppaarkorrelationsfunktion korrigiert. Die genaue Vorgehensweise der Korrektur auf systematische Fehler, die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe des institutseigenen Programms “syskor95“ durchgeführt wurde, erfolgt nach Weidner et al. [52].

Nach dieser Korrektur wird der intermolekulare differentielle Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{inter}}$  durch Abzug des intramolekularen differentiellen Streuquerschnitts  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra}}$  nach Gleichung 2.16 bestimmt und im letzten Auswertungsschritt durch Fouriertransformation nach Gleichung 2.23 die intermolekulare Gesamtoppaarkorrelationsfunktion berechnet. Die Obergrenze des  $\kappa$ -Bereichs  $\kappa_{\text{max}}$  sollte möglichst mit einer Nullstelle der  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{inter}}$  übereinstimmen. Bei der Wahl der  $\kappa_{\text{max}}$ -Werte muß außerdem berücksichtigt werden, daß zu große  $\kappa_{\text{max}}$ -Werte einen verstärkten Eintrag von experimentelle Fehler und zu kleine  $\kappa_{\text{max}}$ -Werte stärkere Abbrucheffekte und eine geringere Auflösung bewirken können.

## 4.5 Auswertung der untersuchten Systeme

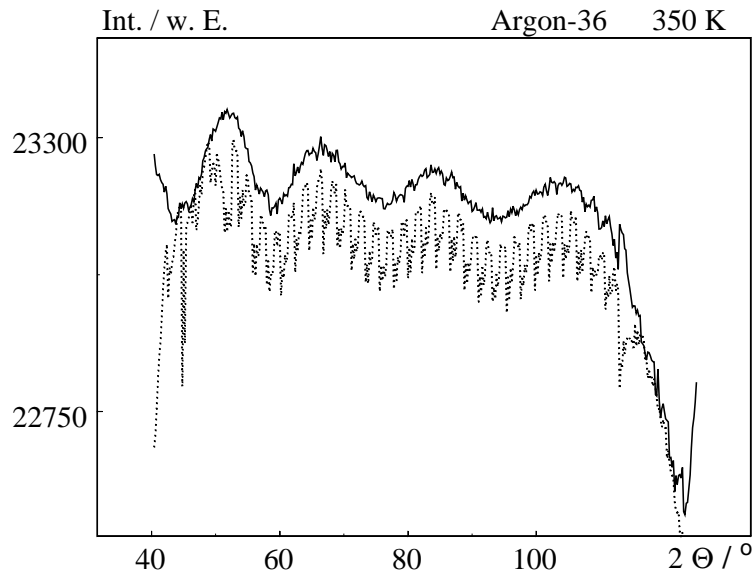
In diesem Abschnitt werden die Auswertungen der Streuintensitäten der einzelnen Systeme behandelt, wobei lediglich eine Beschreibung der Besonderheiten und Abweichungen von der Standardauswertungsprozedur erfolgt. Die verwendeten Konstanten, die in den verschiedenen Korrekturschritten benötigt wurden, sind im Anhang für die einzelnen Systeme tabellarisch aufgeführt.

Allgemein sollte darauf hingewiesen werden, daß unabhängig vom untersuchten System, die meisten experimentellen Streuintensitäten im Verlauf der Auswertung einer Glättung unterzogen werden müssen. Dies ist nötig, um nach der Fouriertransformation Artefakte durch das experimentelle Rauschen zu vermeiden. Die Glättungen werden im folgenden nicht explizit beschrieben. Sie wurden so durchgeführt, daß die experimentellen Ergebnisse nicht verfälscht werden.

### 4.5.1 Argon

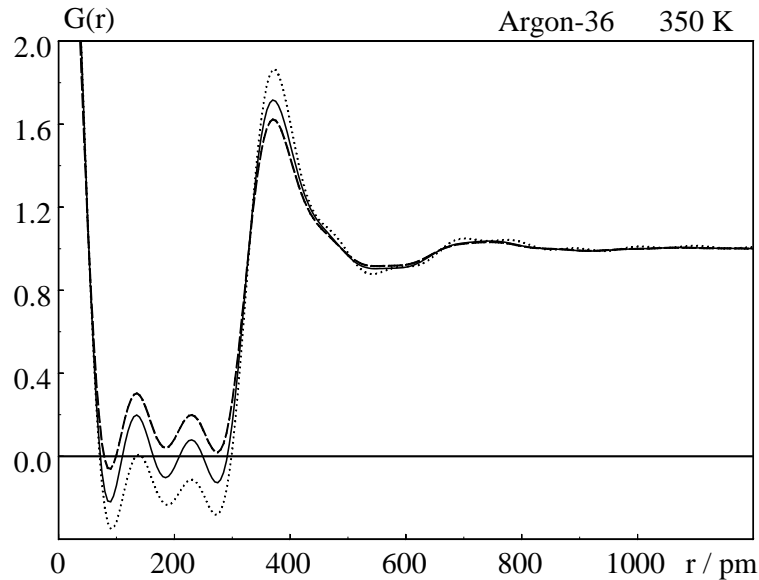
Zum Zeitpunkt der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an überkritischem Argon standen am Diffraktometer D4B nicht genügend genaue Werte für die Empfindlichkeiten der einzelnen Detektorzellen bei großen Streuwinkeln zur Verfügung. Mit den Streuintensitäten der durchgeführten Beugungsexperimente konnten genauere Empfindlichkeiten bestimmt werden. In Abbildung 4.2 sind exemplarisch die Streuintensitäten von einem thermodynamischen Zustand, die mit den ursprünglichen und den neuen Empfindlichkeiten behandelt worden sind, dargestellt. Die Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses durch Verwendung der neuen Effektivitäten ist deutlich zu erkennen.

Die Streuintensitäten der vier thermodynamischen Zustände mit den höchsten Dichten (I-IV, siehe Tabelle 3.1) wurden der üblichen Korrektur auf inelastische Effekte mit dem Programm "placzneu" unterzogen. Im Fall der verbleibenden drei thermodynamischen Zustände konnte durch Variation der effektiven Masse keine zufriedenstellende Anpassung erreicht werden, so daß die Streuintensitäten mit Hilfe einer graphischen Anpassung korrigiert werden mußten. Da die inelastischen Effekte aufgrund der hohen Masse des Argons schwach sind, ist gewährleistet, daß diese Vorgehensweise keine Verfälschungen der experimentellen Daten bewirkt.



**Abbildung 4.2:** Streuintensitäten bei großen Streuwinkeln von Argon-36 (Zustand I, siehe Tabelle 3.1), mit korrigierten (—) und nicht korrigierten ( $\cdot\cdot\cdot$ ) Detektorempfindlichkeiten berechnet.

Eine Optimierung der Normierung der experimentellen Streuintensitäten, die üblicher Weise durch Multiplikation oder Addition einer Konstante vor der Korrektur auf inelastische Effekte bewerkstelligt wird, hatte im Fall der thermodynamischen Zustände I-IV (siehe Tabelle 3.1) deutliche Auswirkungen auf das Ergebnis, weswegen eine erweiterte Untergrundkorrektur nötig wurde. In Abbildung 4.3 sind die Atumpaarkorrelationsfunktionen nach Korrektur durch Multiplikation und Addition dargestellt. Erwartungsgemäß müssen Atumpaarkorrelationsfunktionen im Bereich kleiner  $r$ -Werte um Null oszillieren, so daß die korrekte Atumpaarkorrelationsfunktion zwischen den beiden Extremen liegt. Durch einfache Multiplikation des experimentellen Distinct-Terms mit einem Korrekturfaktor kann der multiplikativ in den additiv korrigierten Distinct-Term überführt werden. Dieser Korrekturfaktor  $f_1$  wurde nun so gewählt, daß die resultierende Atumpaarkorrelationsfunktion für kleine  $r$ -Werte um Null oszilliert (siehe Abbildung 4.3). Diese erweiterte Untergrundkorrektur war bei den thermodynamischen Zuständen V-VII nicht nötig.



**Abbildung 4.3:** Experimentelle Atomparkorrelationsfunktionen von Argon (Zustand I, siehe Tabelle 3.1) nach unterschiedlichen Untergrundkorrekturen. Additiv ( $\cdots$ ). Multiplikativ ( $- - -$ ). Zusätzlicher Korrekturfaktor ( $—$ ).

Die Korrektur auf systematischen Fehler konnte aufgrund des Fehlens eines intramolekularen differentiellen Streuquerschnitts in einer atomaren Flüssigkeit nicht mit Hilfe des Programms “syskor95“ durchgeführt werden. Deshalb wurden zur Beseitigung von systematischen Fehlern die experimentellen Distinct-Terme in den  $r$ -Raum fouriertransformiert und im Bereich, in dem keine Atomabstände in Argon vorhanden sein können, null gesetzt. Nach Rücktransformation in den  $\kappa$ -Raum werden die vollständig korrigierten Distinct-Termen erhalten.

#### 4.5.2 Alkane ( $C_3D_8$ , $C_3D_8/CD_4$ , $C_2D_6/CD_4$ )

Die Korrektur der winkeldispersiven Beugungsexperimente der deuterierten Ethan-/Methan-Mischung konnte entsprechend der beschriebenen üblichen Vorgehensweise ausgewertet werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Auswertung ist in [53] zu finden. Im Fall der Time-of-Flight Beugungsexperimente an deute-

riertem Propan und der deuterierten Propan/Methan-Mischung waren besondere Auswertungsschritte notwendig.

### **Propan und Propan/Methan-Mischung**

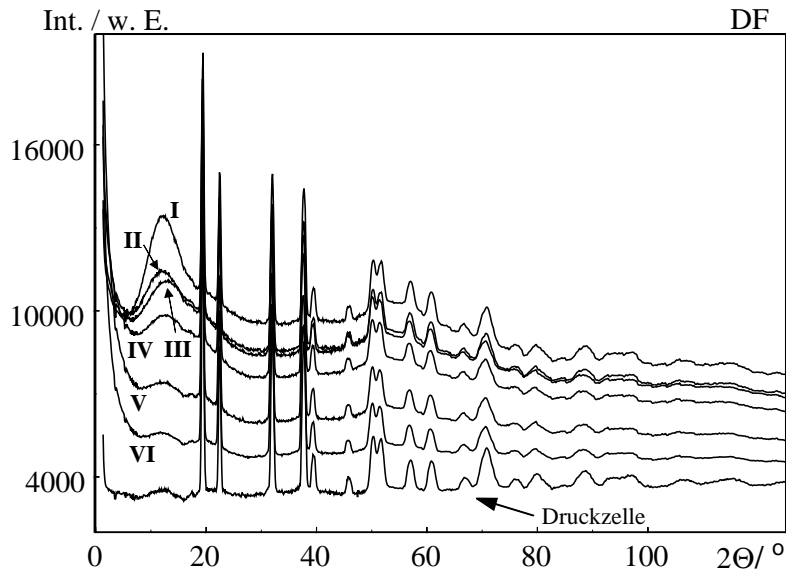
Nach Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung erhält man für einen thermodynamischen Zustand der untersuchten Probensubstanz bis zu 14 verschiedene Dateien mit den differentiellen Streuquerschnitten, die bei den unterschiedlichen Detektorbänken und somit bei unterschiedlichen Streuwinkel registriert wurden. Im Laufe der Korrektur auf inelastische Effekte wird eine effektive Masse so bestimmt, daß die Unterschiede zwischen den verschiedenen differentiellen Streuquerschnitten möglichst klein werden. Bei Propan und der Propan/Methan-Mischung konnten keine effektiven Massen bestimmt werden, bei denen die Übereinstimmungen der verschiedenen differentiellen Streuquerschnitte besonders gut waren. Außerdem zeigten die differentiellen Streuquerschnitte der verschiedenen Detektorbänke bei kleinen  $\kappa$ -Werten ( $\kappa < 0.04 \text{ pm}^{-1}$ ) signifikante Diskrepanzen. Die Entscheidung für eine effektive Masse und für eine bestimmte Mittelung der differentiellen Streuquerschnitte bei kleinen  $\kappa$ -Werten wurde getroffen, indem die differentiellen Streuquerschnitte mit verschiedenen effektiven Massen korrigiert wurden und auf unterschiedliche Weise gemittelt wurden. Von diesen verschiedenen Kombinationen wurden die Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen berechnet und diejenige Kombination gewählt, bei denen die Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen bei kleinen  $r$ -Werten um Null oszillieren.

Die Anpassung der intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte an die experimentellen Distinct-Terme wurde durch systematische Fehler erheblich erschwert. Deshalb wurden die experimentellen Distinct-Terme fouriertransformiert und die resultierenden Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen im Abstandsbereich kleiner als 70 pm null gesetzt. Erst nach einer anschließenden Rücktransformation wurden die intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte angepaßt. Durch einen Vergleich mit den intermolekularen differentiellen Streuquerschnitten, die nach der üblichen Vorgehensweise mit denselben intramolekularen differentiellen Streuquerschnitten auf systematische Fehler ("syskor95") korrigiert wurden, wurde gewährleistet, daß die experimentellen Ergebnisse durch die veränderte Korrektur auf systematische Fehler nicht verfälscht wurden.



### 4.5.3 Fluorwasserstoff

Die Rohdaten der winkeldispersiven Beugungsexperimente an deuteriertem Fluorwasserstoff sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Sie weisen durch den Kupfer-Zylinder, der zum Korrosionsschutz in die Druckzelle eingepaßt wurde, einige schwache Bragg-Reflexe des Kupfers auf. Bei der Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung mit dem Programm "mocama95" wurde der Streubeitrag des dünnen Kupfer-Zylinders nicht explizit berücksichtigt. Dennoch verschwinden die Bragg-Reflexe nach der Korrektur und nach Abzug der Streuung der evakuierten Druckzelle weitgehend.



**Abbildung 4.4:** Streuintensitäten der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an Deuteriumfluorid bei den Zuständen aus Tabelle 3.4.

In analoger Weise der Auswertung der Experimente an Propan und der Propan/Methan-Mischung wurden die experimentellen Distinct-Terme vor Anpassung der intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte auf systematische Fehler korrigiert. Auch im Fall des Deuteriumfluorids konnte durch einen Vergleich mit den standardmäßig korrigierten intermolekularen differentiellen Streuquerschnitten eine Verfälschung der experimentellen Ergebnisse durch die veränderte Kor-

rektur ausgeschlossen werden.

Um einen Vergleich mit den Literaturdaten von Deraman et al. [54] zu erleichtern und um eine Reduktion der Abbrucheffekte zu bewirken, wurde die abschließende Fouriertransformation der intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte in die intermolekularen Gesamtatomparkorrelationsfunktionen nach Gleichung 4.10 unter Verwendung einer Fenster-Funktion  $M_F(\kappa)$  vollzogen:

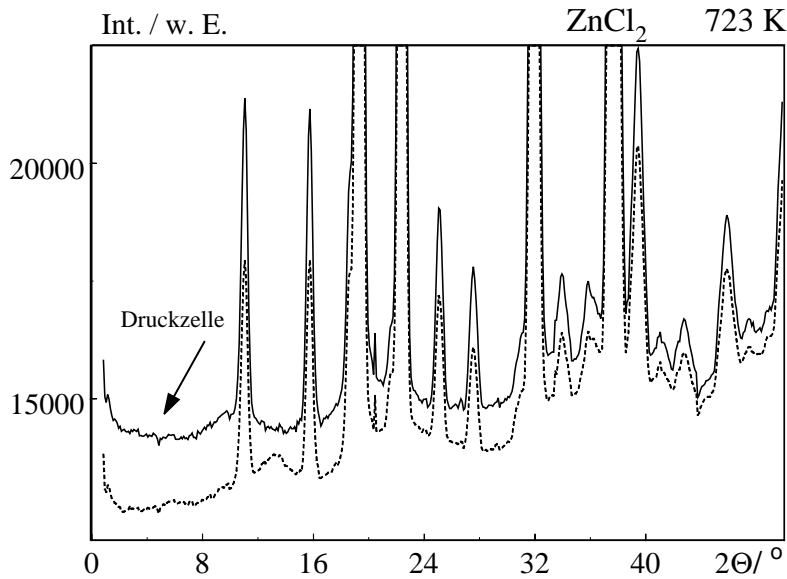
$$G^{inter}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 C \left( \sum_{\alpha=1}^m b_{koh,\alpha} \right)^2} \int_0^{\kappa_{max}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{inter} M_F(\kappa) \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \kappa^2 d\kappa;$$

$$M_F(\kappa) = \kappa_{max} \frac{\sin(\kappa\pi/\kappa_{max})}{\kappa\pi}. \quad (4.10)$$

#### 4.5.4 Zinkchlorid

Für die Untersuchungen an flüssigem Zinkchlorid wurde erstmals die Hochdruckapparatur für geschmolzene Salze, die in Abschnitt 3.4 beschrieben ist, verwendet. Die Streuintensitäten der evakuierten Druckzelle und des geschmolzenen Zinkchlorids bei Normaldruck sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Alle Streuintensitäten weisen von der Druckzelle stammende Bragg-Reflexe auf. Trotz der starken Bragg-Reflexe gelang eine Auswertung, da bei kleineren Streuwinkeln große Bereiche reflexfrei sind und die Bragg-Reflexe in diesem Bereich unter Verwendung einer linearen Interpolation entfernt werden konnten. Die zunehmende Verbreiterung der Bragg-Reflexe bei großen Streuwinkeln ermöglichte jedoch nur eine Auswertung bis zu einem Winkel von  $2\Theta < 45^\circ$ .

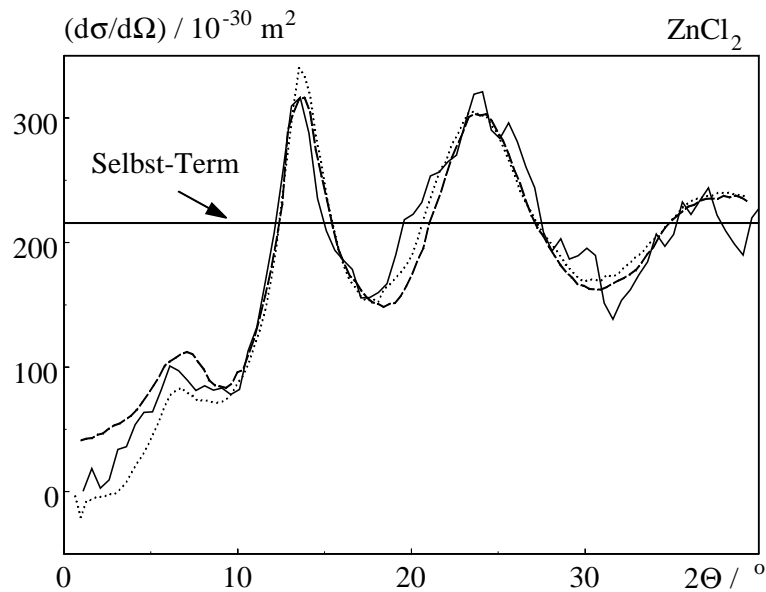
Die Hauptproblematik der Auswertung entstand durch die hohe Absorption des geschmolzenen Zinkchlorids und die dadurch verursachte Reduktion der Streuintensitäten der gefüllten Hochdruckzelle. In Abbildung 4.5 ist deutlich zu erkennen, daß die Streuintensitäten der mit Zinkchlorid gefüllten niedriger sind als die Streuintensitäten der evakuierten Hochdruckzelle. Das üblicherweise zur Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung der winkeldispersiven Beugungsexperimenten verwendete Programm "mocama95" kann jedoch nur auf Systeme angewendet werden, bei denen die Streuintensitäten der mit der Probensubstanz gefüllten Druckzelle höher sind als die Streuintensitäten der evakuierten Druckzelle.



**Abbildung 4.5:** Streuintensitäten der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an geschmolzenem Zinkchlorid. Leere Druckzelle (—) und Druckzelle, gefüllt mit geschmolzenem Zinkchlorid bei 723 K unter Normaldruck (· · ·).

Dies trifft nicht auf die Programme zu, die zur Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung für die Time-of-Flight Beugungsexperimente am Diffraktometer SANDALS eingesetzt werden. Der Formalismus von Soper und Egelstaff [51] mit den Korrekturtermen nach Paalman und Pings [50] aus den Gleichungen 4.8 und 4.9 kann auch auf Streuintensitäten aus winkeldispersiven Beugungsexperimente angewendet werden. Während bei den Time-of-Flight Experimenten die Korrekturterme als Funktion von  $\kappa$  durch Variation der Wellenlänge der Neutronen bei festem Streuwinkel berechnet werden, erfolgt die Berechnung der Korrekturterme als Funktion von  $\kappa$  bei den winkeldispersiven Experimenten durch Variation des Streuwinkels bei einer festen Wellenlänge der Neutronen. Mit der Unterstützung von A. Barnes und A. K. Soper (ISIS) konnten die Programme “cylabstof“ und “cylmultof“, die in der Software des Diffraktometers SANDALS für diese Korrektur integriert sind, auf dem institutseigenen Rechnersystem implementiert werden.

Für die Berechnung der differentiellen Streuquerschnitte nach den Gleichungen 4.8 und 4.9 müssen die experimentellen Streuintensitäten vor der Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung skaliert werden. Mangels einer Vanadiumstabsmessung werden die Streuintensitäten mit Hilfe eines Faktors  $F_1$  skaliert. Nach der Korrektur werden die differentiellen Streuquerschnitte mit einem zweiten dichteabhängigen Faktor  $F_2$  normiert. Bei der Wahl der Faktoren  $F_{1,2}$  wurde darauf geachtet, daß der differentielle Streuquerschnitt von Zinkchlorid bei 723 K unter Normaldruck mit den Literaturdaten von Badyal und Howe [55] möglichst gut übereinstimmte. Außerdem wurde berücksichtigt, daß die differentiellen Streuquerschnitte nach Gleichung 2.9 bei großen Streuwinkeln um die Selbst-Terme oszillieren müssen.



**Abbildung 4.6:** Differentielle Streuquerschnitte von Zinkchlorid unter Normaldruck.  $T = 723 \text{ K}$ : diese Arbeit (—).  $T = 723 \text{ K}$ : Badyal und Howe [55] (· · ·).  $T = 600 \text{ K}$ : Biggin und Enderby [56] (- - -).

In Abbildung 4.6 ist der Vergleich des differentiellen Streuquerschnitts von  $\text{ZnCl}_2$  bei 723 K unter Normaldruck nach Entfernen der Bragg-Reflexe und Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung mit den Literaturdaten von Badyal und

Howe [55] bei 723 K und Biggin und Enderby [56] bei 600 K dargestellt. Badyal und Howe haben eingeräumt, daß ihre Daten aufgrund einer fehlenden Korrektur auf die Streuung der Heizung im Bereich kleiner Streuwinkel zu niedrig ist, was durch die Daten von Biggin und Enderby zusätzlich verdeutlicht wird. Der Vergleich mit dem differentiellen Streuquerschnitt von Badyal und Howe bestätigt somit die Ergebnisse des vorliegenden Experiments im gesamten ausgewerteten Winkelbereich.

Nach einer Glättung der differentiellen Streuquerschnitte und nach Abzug der Selbst-Terme (s. Gleichung 2.9) werden die Distinct-Terme erhalten. Die inelastischen Effekte sind aufgrund der hohen Atommassen von Zinkchlorid im ausgewerteten Winkelbereich so gering, daß auf eine Korrektur verzichtet werden konnte. Eine Korrektur auf systematische Fehler war nicht notwendig und, um eventuelle Verfälschungen der experimentellen Ergebnisse zu vermeiden, wurde darauf verzichtet.

# Kapitel 5

## Argon

### 5.1 Allgemeine Eigenschaften

Das Edelgas Argon nimmt mit 0.93 Volumen-% den größten Anteil der Edelgase am natürlichen Luftgemisch ein. Es setzt sich aus drei Isotopen Argon-40, Argon-38 und Argon-36 zusammen, wobei das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Isotop Argon-36 nur mit einer Häufigkeit von 0.34 Volumen-% im natürlichen Argon auftritt. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten thermodynamischen Daten von natürlichem Argon zusammengestellt.

**Tabelle 5.1:** *Physikalisch-chemische Eigenschaften von Argon.*

Siedepunkt	87.2 K	[57]
Tripelpunkt Temperatur	84 K	[57]
Tripelpunkt Druck	0.682 bar	[57]
Dichte bei 85 K (flüssig)	1.42 g cm <sup>-3</sup>	[57]
Dichte bei 40 K (fest)	1.65 g cm <sup>-3</sup>	[57]
krit. Temperatur	150.65 K	[30]
krit. Dichte	0.48 g cm <sup>-3</sup>	[30]
krit. Druck	48.6 bar	[30]

Die Festkörperstruktur von Argon wurde mit Röntgen- und Neutronenbeugung [58, 59] untersucht und als eine kubisch flächenzentrierte Kugelpackung mit einer Kantenlänge der Einheitszelle von 525.6 pm und einem kürzesten Atom-Atomabstand von 371.7 pm (4.2 K [59]) bestimmt.

## 5.2 Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente

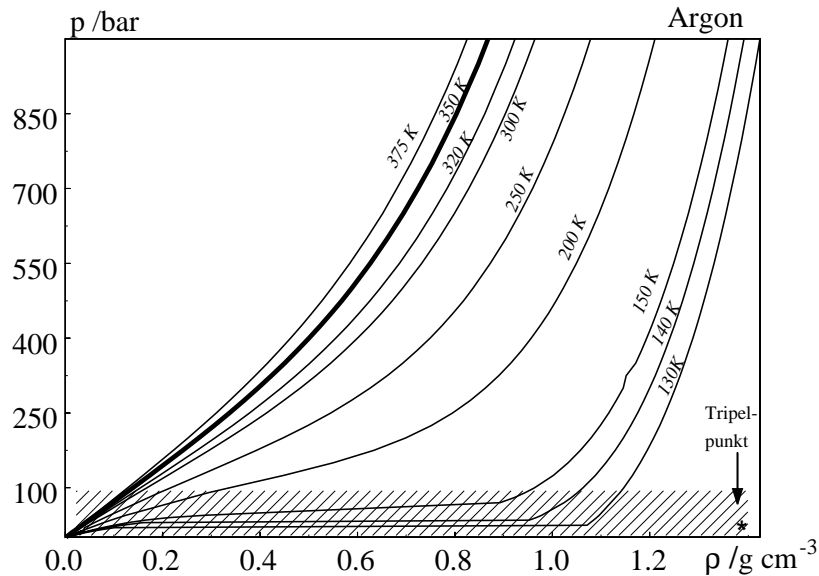
Die Struktur der flüssigen Phase von Argon wurde bereits eingehend mit Röntgen- und Neutronenbeugung untersucht. In Tabelle 5.2 sind die thermodynamischen Zustände der einzelnen Beugungsexperimente zur Bestimmung des Strukturfaktors von Argon aufgeführt. Trotz dieser großen Anzahl an Beugungsexperimenten waren die experimentellen Daten bisher auf Untersuchungen bei niedrigen Drücken und tiefen Temperaturen beschränkt.

**Tabelle 5.2:** *Beugungsexperimente an flüssigem und überkritischem Argon.*

Temperatur [K]	Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	Druck [bar]	Methode	Literatur
90	$\sim 1.4$	3.4	Röntgen	[60]
68 - 84.35	0.034 - 1.4	0.8 - 50.5	Röntgen	[61]
86.3	$\sim 1.4$	$\sim 1$	Neutronen	[62]
84	$\sim 1.4$	$\sim 1$	Neutronen	[63]
85.2	$\sim 1.4$	$\sim 1$	Neutronen $^{36}\text{Ar}$	[64]
85	$\sim 1.4$	$\sim 1$	Neutronen $^{36}\text{Ar}$	[65]
140	0.05 - 0.14	$\sim 20 - 28$	Neutronen $^{36}\text{Ar}$	[66]
127 - 143	0.91 - 1.35	14 - 35	Röntgen	[67]
143 - 163	0.28 - 0.982	39 - 97	Röntgen	[68]

Dies wird in Abbildung 5.1 nochmals durch ein  $p\rho$ -Diagramm verdeutlicht. Mit Hilfe der Neutronenbeugungsuntersuchungen sollte die Kenntnis der Nahordnung von Argon über einen weiten Dichtebereich bei erhöhter Temperatur ergänzt werden. Die Streuintensitäten von Argon-36 wurden entlang der hervorgehobenen Isothermen (siehe Abbildung 5.1) bei 350 K bis zu Drücken von 877 bar gemessen. Die Daten aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten thermodynamischen Zustände von Argon-36 wurden bereits in Tabelle 3.1 angegeben.

Die Erweiterung der experimentellen Daten von flüssigem Argon hat für theoretische Untersuchungen und Computersimulationen große Bedeutung, weil flüssiges Argon aufgrund seiner Einfachheit ein beliebtes Modellsystem ist. Dabei dient es zur Überprüfung theoretischer Methoden und Näherungen, die für Computersi-

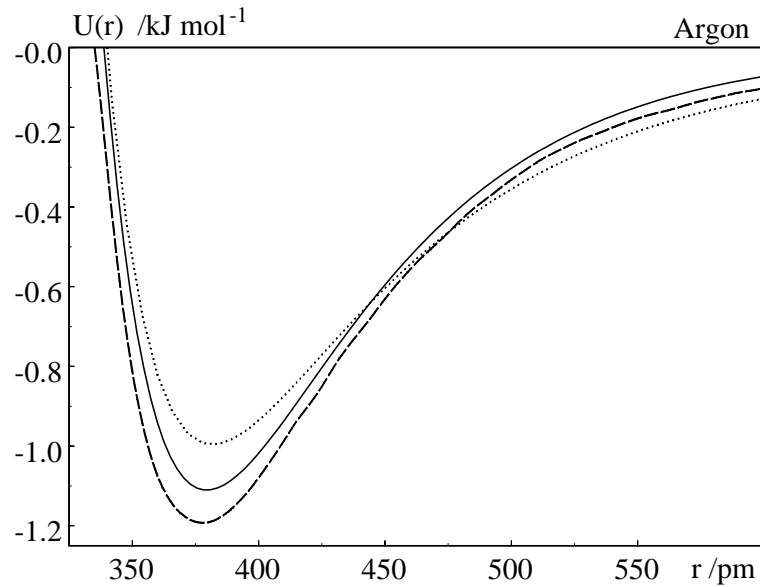


**Abbildung 5.1:** Isothermen von Argon im Temperaturbereich 130 - 375 K [30]. Zustandsbereich früherer Beugungsexperimente aus Tabelle 5.2 ist schraffiert. Zustände, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, befinden sich auf der hervorgehobenen Isotherme bei  $T = 350$  K.

mulationen nötig sind. Eine typische Näherung ist die Annahme der Additivität der Paarpotentiale (siehe auch 2.3), deren Auswirkung auf die Ergebnisse der Simulationen unklar ist. Dies wird durch die Tatsache bedingt, daß nicht in einfacher Weise unterschieden werden kann, ob Abweichungen der Ergebnisse der Simulationen von experimentellen Daten durch zu große Näherungen oder durch fehlerhafte Paarpotentiale bewirkt werden. Es wurden bereits zahlreiche Paarpotentiale für Argon, die teilweise aus komplexen Funktionen [69–71] zusammengesetzt sind, vorgeschlagen (tabellarische Auflistung in [11]). In Abbildung 5.2 sind exemplarisch drei verschiedene Potentiale für Argon aus der Literatur dargestellt, deren unterschiedlicher Verlauf verdeutlicht, wie sehr sich Potentiale, die durch verschiedene Methoden bestimmt werden, unterscheiden können. Das Potential von Levelt [72] basiert auf einem einfachen (12:6) Lennard-Jones Potential, das durch Anpassung an pVT-Daten erhalten wurde. Das Potential von Aziz und Slaman [69] wurde unter Verwendung von Gasphaseneigenschaften ermittelt und



das Potential von Woon [70] stammt aus ab initio Rechnungen.

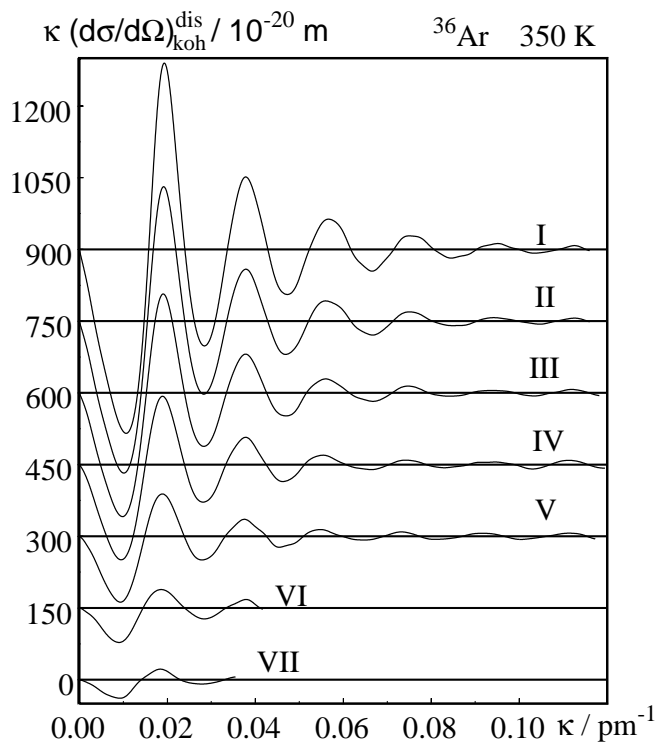


**Abbildung 5.2:** Paarpotentiale für Argon. Woon [70] aus ab initio Rechnungen (—). Aziz und Slamán [69] aus Gasphaseneigenschaften (- - -). Levelt [72] aus pVT-Daten (···).

Zur Beurteilung von Paarpotentialen sowie theoretischer Rechnungen und Computersimulationen wird ein experimenteller Datensatz über einen möglichst weiten thermodynamischen Bereich benötigt. Ziel der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an Argon-36 war es somit, durch Messungen des Strukturformfaktors über einen weiten Dichtebereich aussagekräftiges und belastbares Datenmaterial für den Test verschiedener Potentiale, theoretischer Rechnungen und Computersimulationen zur Verfügung zu stellen.

### 5.3 Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungs- experimente

Die vollständig korrigierten und mit  $\kappa$  gewichteten Distinct-Terme der sieben untersuchten thermodynamischen Zustände (siehe Tabelle 3.1) sind in Abbildung 5.3 bis zu Werten von  $\kappa$  dargestellt, bei denen das Signal-Rausch-Verhältnis noch eine zuverlässige Aussage über ihren Verlauf zuläßt. Die  $\kappa$ -Bereiche werden deshalb mit abnehmender Dichte kleiner. Die Distinct-Terme werden nach Gleichung 2.23 mit den  $\kappa_{\max}$ -Werten aus Tabelle 5.3 fouriertransformiert. Die  $\kappa_{\max}$ -Werte werden aufgrund der beschränkten  $\kappa$ -Bereiche mit abnehmender Dichte niedriger.



**Abbildung 5.3:** Distinct-Terme, die mit  $\kappa$  gewichtet sind, von Argon-36 bei den sieben untersuchten Zustände aus Tabelle 3.1.

Die Atomparkorrelationsfunktionen der sieben thermodynamischen Zustände sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Das Auftreten einer Schulter an der rechten Seite des ersten Maximums war Thema einiger Spekulationen in früheren Untersuchungen [67, 68]. Bei den vorliegenden Daten ist offensichtlich, daß die

**Tabelle 5.3:** Die Grenzen der Fouriertransformation  $\kappa_{\max}$  und die Positionen der ersten Maxima der Atomparkorrelationsfunktionen von Argon-36 bei 350 K für die Zustände aus Tabelle 3.1.

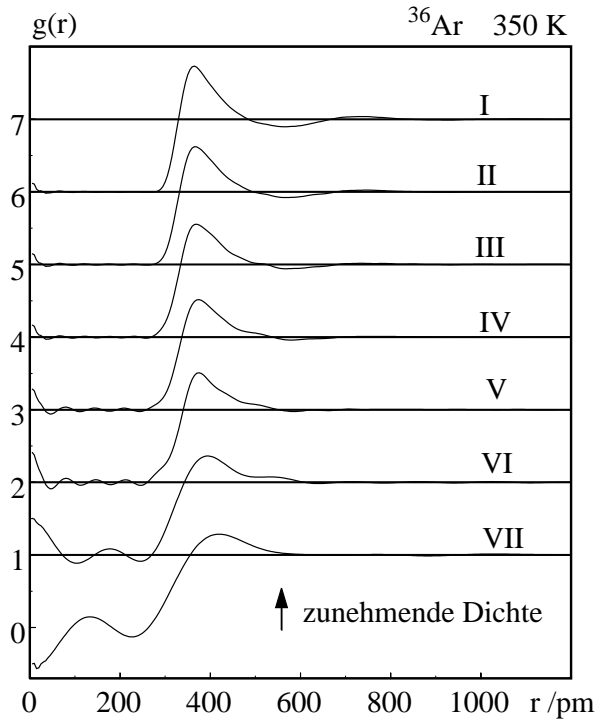
Zustand	$\kappa_{\max}$ [ pm <sup>-1</sup> ]	$r_{\max}$ [ pm]
I	0.116	365
II	0.116	368
III	0.118	369
IV	0.0989	374
V	0.0966	375
VI	0.041	395
VII	0.033	420

Schultern mit abnehmender Dichte, also immer kleinerem  $\kappa$ -Bereich der Distinct-Terme, stark zunehmen. Das ist ein Hinweis darauf, daß die Schulter von Abbrucheffekten der Fouriertransformation und nicht von wirklichen strukturellen Eigenschaften bewirkt wird. Auch die Verschiebung der ersten Maxima der Atomparkorrelationsfunktionen hin zu größeren Abständen mit abnehmender Dichte (siehe Tabelle 5.3) wird vermutlich durch den begrenzten  $\kappa$ -Bereich und den damit verbundenen Abbrucheffekten der Fouriertransformation verursacht.

Obwohl die Atomparkorrelationsfunktionen mit Abbrucheffekten belegt sind, kann dennoch festgestellt werden, daß die Distinct-Terme mit hoher experimenteller Genauigkeit bestimmt werden konnten. Dabei konnte die Dichte aufgrund der hervorragenden Streueigenschaften des Isotops Argon-36 in einem einzigen Streuexperiment um einen Faktor von  $\sim 12$  variiert werden. Die hohe experimentelle Genauigkeit wird auch durch den folgenden Vergleich mit den Ergebnissen von Computersimulationen und statistisch-mechanischen Rechnungen deutlich.

## 5.4 Computersimulationen und statistisch-mechanische Rechnungen

Die Neutronenbeugungsexperimente an Argon wurden von Prof. Dr. Huber (Institut für Phys. Chemie, Universität Basel, Schweiz) angeregt und sind zusammen

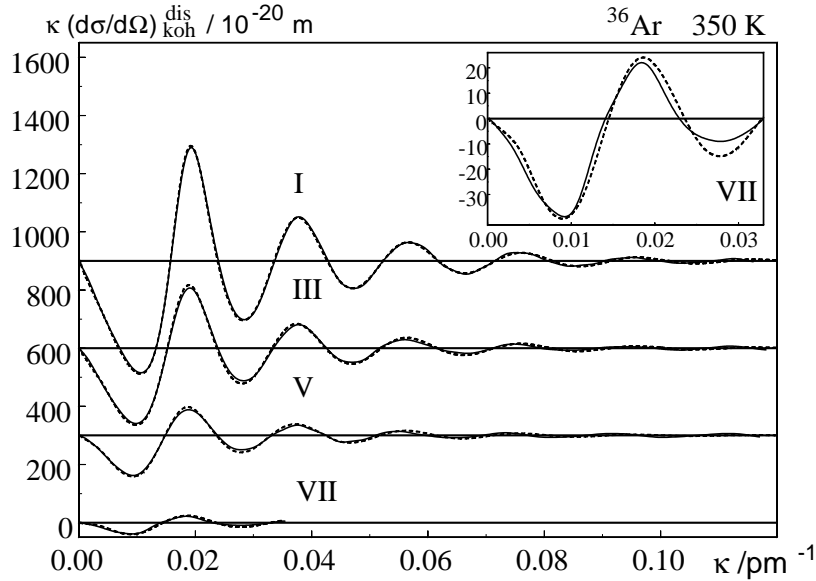


**Abbildung 5.4:** Atomparkorrelationsfunktionen bei den sieben untersuchten thermodynamischen Zuständen von Argon-36 aus Tabelle 3.1.

mit den Ergebnissen der molekular-dynamischen Simulationen von Professor Huber in [73] veröffentlicht.

Professor Huber beschäftigt sich mit dem Einfluß von verschiedenen Näherungen auf die Ergebnisse von molekular-dynamischen Simulationen. Frühere Untersuchungen an Neon und Argon haben bereits gezeigt, daß der Einfluß der Annahme der Additivität der Paarpotentiale auf die Nahordnung dieser Edelgase klein ist [74–77]. Auch die quantenchemische Berücksichtigung der Translation hat bei 85 K im flüssigen Argon nur kleine Auswirkungen auf die resultierende Atomparkorrelationsfunktion. Bisher konnten die Ergebnisse der Simulationen aber nur mit einem sehr beschränkten Datensatz von strukturellen Untersuchungen verglichen werden.

Am Institut von Professor Huber wurden molekular-dynamische Simulationen bei den sieben untersuchten thermodynamischen Zuständen (siehe Tabelle 3.1) durchgeführt. Im Rahmen dieser Simulationen wurde für Argon das Paarpoten-

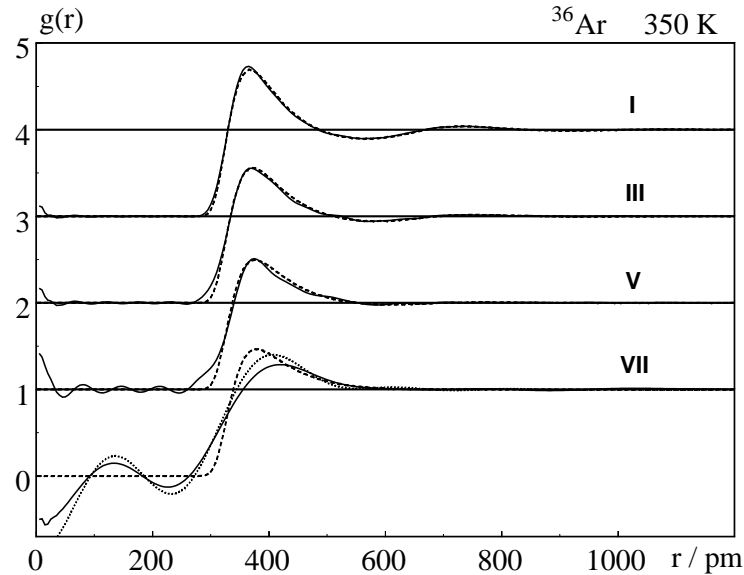


**Abbildung 5.5:** Mit  $\kappa$  gewichtete Distinct-Terme der Neutronenbeugungsexperimente (—) und der Simulationen von Huber (- - -) bei den Zuständen I, III, V und VII aus Tabelle 3.1. Funktionen jeweils um  $150 \cdot 10^{-20} m^2$  verschoben.

tial von Woon [70] eingesetzt. Es basiert auf “counterpoised“ korrigierten ab initio Rechnungen, die unter Verwendung einer Störungstheorie vierter Ordnung [KP4(SDTQ)] und einem Basissatz von Woon-Dunning (aug-cc-PV5Z) durchgeführt wurden [78, 79]. Die weiteren Bedingungen der Simulationen sind in [73] aufgeführt.

Der Vergleich der Distinct-Terme der Neutronenbeugungsexperimente mit den Distinct-Termen, die durch Fouriertransformation aus den Atomparkorrelationsfunktionen  $g(r)$  der Simulationen berechnet wurden, ist in Abbildung 5.5 am Beispiel der Zustände I, III, V und VII dargestellt. Die Fouriertransformation der Atomparkorrelationsfunktion vom  $r$ -Raum in den  $\kappa$ -Raum bedingt keine Abbrücheffekte. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Simulation und den Ergebnissen der Neutronenbeugungsexperimente ist über den gesamten untersuchten Dichtebereich hervorragend. Kleinere Abweichungen bei den niedrigen Dichten sind durch die zunehmende statistische Ungenauigkeit der Beugungsda-

ten begründet.



**Abbildung 5.6:** Atomparkorrelationsfunktionen der Neutronenbeugungsexperimente (—) und der Simulationen von Huber (- - -) bei den Zuständen I, III, V und VII aus Tabelle 3.1. Zusätzlich ist die Atomparkorrelationsfunktion der Simulation bei Zustand VII, die durch Fouriertransformation des Distinct-Terms mit der gleichen Grenze im  $\kappa$ -Raum wie die Beugungsdaten erhalten wurden ( $\cdots$ ), abgebildet. Funktionen jeweils um eins verschoben.

Auch die korrespondierenden Atomparkorrelationsfunktionen, die in Abbildung 5.6 dargestellt sind, weisen eine gute Übereinstimmung auf. Die stärkeren Abweichungen im Gegensatz zu den Distinct-Terms sind hauptsächlich durch die Abbrucheffekte der Fouriertransformation der Beugungsdaten verursacht. Dies wird verdeutlicht, indem die Atomparkorrelationsfunktion der Simulation bei Zustand VII in den  $\kappa$ -Raum transformiert wird und anschließend der resultierende Distinct-Term diesmal unter Verwendung des gleichen Grenzwertes  $\kappa_{\max}$  der Beugungsdaten zurücktransformiert wird. Die resultierende Atomparkorrelationsfunktion ist in Abbildung 5.6 dargestellt und ist auch mit deutlichen Abbrucheffekten belegt.

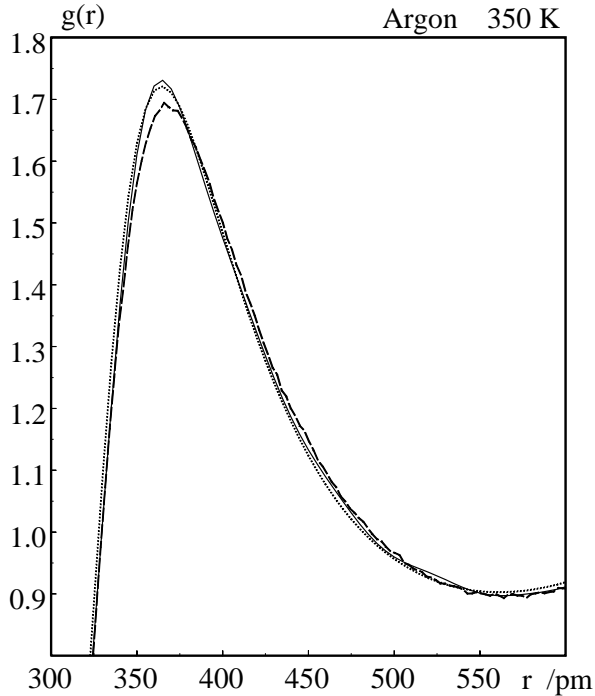
Zusammenfassend sollte hervorgehoben werden, daß die exzellente Übereinstimmung auf theoretischer Seite mit einem reinen ab initio Potential erreicht wurde. Es wurden keine empirischen Parameter oder effektive Potentiale eingesetzt. Das Potential von Woon [70] ist somit von einer sehr hohen Qualität. Da keine Mehrkörpereffekte berücksichtigt wurden, ist die gute Übereinstimmung auch ein indirekter Beweis dafür, daß der Beitrag von der Mehrkörpereffekten zur Flüssigkeitsstruktur des Argons gering ist. In Bezug auf die Beugungsexperimente ist die sehr gute Übereinstimmung eine Bestätigung des experimentellen Aufbaus und der einzelnen Auswertungsschritte. Die experimentellen Daten besitzen eine hohe statistische Genauigkeit über den gesamten untersuchten Dichtebereich.

## Statistisch-mechanische Rechnungen

Die Genauigkeit der experimentellen Daten und die hohe Qualität des Potentials von Woon [70] ermöglichen einen Test des Programms "ssoz" für den Fall einer atomaren Flüssigkeit. Das Programm "ssoz" wurde für statistisch-mechanische Rechnungen an diesem Institut konzipiert und bereits auf einige molekulare Systeme angewendet [27, 80–83].

Die statistisch-mechanischen Rechnungen wurden unter Verwendung der beiden Closure Beziehungen (Percus-Yevick (PY) und Hyper-Netted-Chain (HNC)) durchgeführt (siehe Abschnitt 2.3). In Abbildung 5.7 werden die Ergebnisse der statistisch-mechanischen Rechnungen bei Zustand I unter Verwendung der HNC-Beziehung mit den Atomparkorrelationsfunktionen des Beugungsexperiments und der Simulation verglichen. Die Atomparkorrelationsfunktion aus den statistisch-mechanischen Rechnungen zeigen bei diesem Zustand sogar eine etwas bessere Übereinstimmung mit den Beugungsdaten als diejenigen der Simulation.

Unter Berücksichtigung der Atomparkorrelationsfunktionen bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen ist festzustellen, daß die Unterschiede der Ergebnisse der verschiedenen Simulationsmethoden sehr gering sind. Die Unterschiede zwischen den Atomparkorrelationsfunktionen, die mit unterschiedlichen Closure Beziehungen (PY, HNC) berechnet worden sind, sind noch kleiner. Bei den hohen Dichten (Zustand I, II) ist eine sehr kleine Verschiebung der Atomparkorrelationsfunktion zu größeren Abständen bei Verwendung der



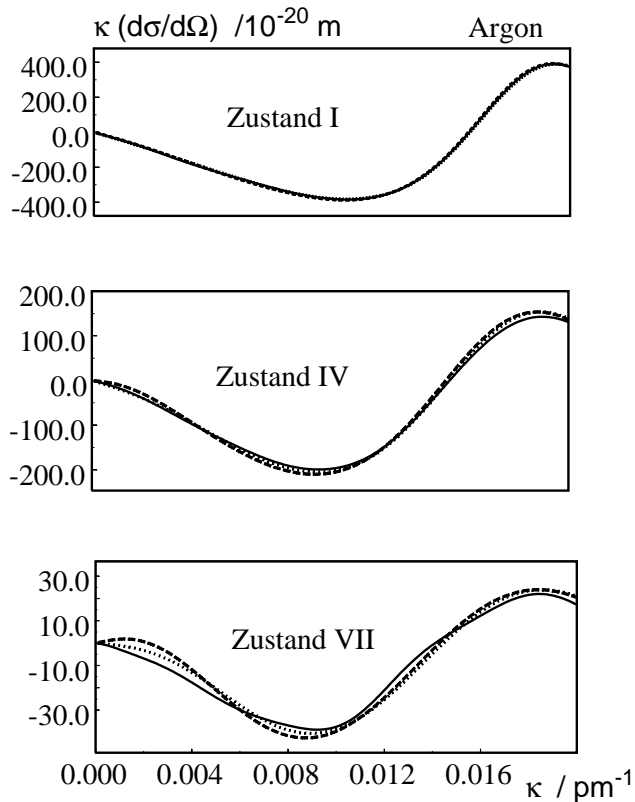
**Abbildung 5.7:** *Atompaarkorrelationsfunktionen der Neutronenbeugungsexperimente (—), der Simulationen von Huber (- - -) und statistisch-mechanischen Rechnungen (· · ·) mit einem Potential von Woon [70] bei Zustand I von Argon-36 aus Tabelle 3.1.*

PY-Beziehung im Vergleich zur HNC-Beziehung zu erkennen, während bei den niedrigen Dichten die Atompaarkorrelationsfunktionen sogar identisch sind. Die statistisch-mechanischen Rechnungen mit den beiden Näherungen HNC und PY liefern somit die Atompaarkorrelationsfunktionen mit vergleichbarer Qualität wie molekular-dynamische Rechnungen.

Zusätzlich wurden Rechnungen mit (12:6) Lennard-Jones Potentialen, die nach Gleichung 2.31 definiert sind, durchgeführt. Hierzu wurden zunächst die Lennard-Jones-Parameter  $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$  und  $\epsilon = 0.9962 \text{ KJ mol}^{-1}$  von Levelt [72] verwendet (siehe Abbildung 5.2). Levelt konnte mit diesen Lennard-Jones-Parametern die thermodynamischen Eigenschaften über einen weiten Zustandsbereich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnen. Die Atompaarkorrelationsfunktionen aus den statistisch-mechanischen Rechnungen mit diesem Lennard-Jones Potential zeigten jedoch bei allen sieben untersuchten Zuständen deutliche Abweichungen von den Ergebnissen der Beugungsdaten. Eine Optimierung der Lennard-Jones Parameter ergab leicht veränderte Werte von  $\sigma = 3.40$



$\text{\AA}$  und  $\epsilon = 1.10 \text{ KJ mol}^{-1}$  und eine bessere Übereinstimmung mit den Beugungsdaten.



**Abbildung 5.8:** Mit  $\kappa$  gewichtete Distinct-Terme der Neutronenbeugungsexperimente (—) und der statistisch-mechanischen Rechnungen mit einem (12:6) Lennard-Jones Potential ( $\sigma = 3.4$ ,  $\epsilon = 1.1 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) (- - -) und einem Potential von Woon [70] ( $\cdot \cdot \cdot$ ) bei den Zuständen I, IV und VII aus Tabelle 3.1.

In Abbildung 5.8 sind die mit  $\kappa$  gewichteten Distinct-Terme der Neutronenbeugungsexperimente und der statistisch-mechanischen Rechnungen mit dem Potential von Woon und dem optimierten (12:6) Lennard-Jones Potential im Bereich kleiner  $\kappa$ -Werte für die Zustände I, VI und VII (siehe Tabelle 3.1) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Neutronenbeugungsdaten bei Zustand I mit beiden Potentialen in gleicher Weise reproduziert werden können. Eine Unterscheidung der Qualität der beiden Potentiale gelingt erst durch den Vergleich bei den weiteren Zuständen IV und VII. Dort zeigt das Potential von Woon eine bessere Übereinstimmung.

Die im Rahmen dieser Arbeit an Argon durchgeführten statistisch-mechanischen

Rechnungen lassen somit die Schlußfolgerung zu, daß die Nahordnung von flüssigem Argon nur in einem sehr beschränkten thermodynamischen Dichtebereich mit einem (12:6) Lennard-Jones Potential berechnet werden kann. Mit dem Potential von Woon ist man jedoch in der Lage, die Nahordnung von Argon über einen weiten thermodynamischen Bereich mit einer hohen Genauigkeit zu bestimmen.

Weitere statistisch-mechanische Rechnungen wurden in Zusammenarbeit mit J. M. Bomont [84] durchgeführt. Mit zwei verschiedenen ab initio Potentialen von Woon [70] und dem Potential von Aziz et al. [69] (siehe Abbildung 5.2) berechnete J. M. Bomont die Atomparkorrelationsfunktionen und die Drücke sowie die Kompressibilitäten bei den sieben thermodynamischen Zuständen von Argon. Dabei wurde eine *“hybridized mean spherical“* (HMSA) Näherung in den statistisch-mechanischen Rechnungen verwendet. Die Übereinstimmung der Ergebnisse von Bomont mit den experimentellen Daten ist hervorragend. Auch mit dem empirischen Potential von Aziz et al. gelingt eine Berechnung der Nahordnung mit hoher Genauigkeit über einen weiten thermodynamischen Bereich. Die Ergebnisse und Schlußfolgerungen dieser Rechnungen sind in [84] ausführlich beschrieben.

# Kapitel 6

## Alkane

### 6.1 Allgemeine Eigenschaften

Die niederen Alkane sind Hauptkomponenten des Erdgases und Ausgangsstoffe einer Vielzahl von chemischen Prozessen. Dabei werden reine Alkane und verschiedenste Mischungen der Alkane eingesetzt. Ihre Eigenschaften sowie die Vorhersage ihres Verhaltens auch unter extremen thermodynamischen Bedingungen sind, nicht nur für die erdgasverarbeitende Industrie, von großem Interesse. Einige thermodynamische Eigenschaften der ersten drei Mitglieder der homologen Reihe sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

**Tabelle 6.1:** *Physikalisch-chemische Eigenschaften von Methan, Ethan und Propan.*

	Methan [85]	Ethan [86]	Propan [31]
Siedepunkt [K]	112	185	315 [87]
Schmelzpunkt [K]	91	90	84 [88]
Dichte flüssig * [g cm <sup>-3</sup> ]	0.42 [89]	0.55 [89]	0.59 [87]
krit. Temperatur [K]	191	305	370
krit. Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	0.16	0.21	0.23
krit. Druck [bar]	46	49	41

\* am Siedepunkt

Die Strukturen der kristallinen Festkörper von Methan und Ethan sind eingehend untersucht worden. Zusammenfassungen der Strukturuntersuchungen an Methan

sind in [49] und an Ethan in [26] zu finden. Die Struktur des kristallinen Propan ist erst kürzlich untersucht worden. Im Jahre 1999 bestimmten R. Boese et al. [90] im Rahmen einer Arbeit über die Alternanz der Schmelzpunkte der kurzkettingen Alkane mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen, daß Propan bei 30 K in einer Kristallstruktur der Raumgruppe  $P2_1/n$  vorliegt. Über die Festkörperstrukturen von binären Mischungen der Alkane ist nichts bekannt.

Die Molekülstrukturen der Alkane sind bereits mit Hilfe verschiedenster Beugungs- und spektroskopischer Methoden untersucht worden. Die Ergebnisse einiger Untersuchungen in flüssigen und gasförmigen Alkanen werden zusammen mit den hier bestimmten Molekülstrukturen vorgestellt. Im überkritischen Zustandsbereich sind jedoch keine Untersuchungen in der Literatur bekannt, so daß die hier vorgestellten Ergebnisse, zusammen mit den Ergebnissen an reinem Methan [27, 49] und reinem Ethan [26, 80], die einzigen Daten über die Molekülstrukturen der niederen Alkane im überkritischen Zustandsbereich darstellen.

## 6.2 Entwicklung der Potentialmodelle für Alkane

Neben dem großen industriellen Interesse sind insbesondere die Einfachheit ihrer Struktur und die oft systematische Veränderung der Eigenschaften der flüssigen Phase mit zunehmender Kohlenstoff-Kettenlänge der Anlaß vieler Arbeiten zur Entwicklung verlässlicher Potentialmodelle für Alkane. Eine der ersten Theorien zur Beschreibung der **flüssigen** Alkane stammt von Prigogine et al. [91]. Im Rahmen dieser Theorie, die als Erweiterung des *Theorems der übereinstimmenden Zustände* verstanden werden kann, werden die Alkane als Kette von sphärischen Segmenten beschrieben. Auch einfachere Modelle, wie das Modell von verschmolzenen oder gebundenen harten Kugeln, wurden zur Beschreibung der Eigenschaften von Alkanen vorgeschlagen [92, 93].

Besonders erwähnenswert sind die systematischen Untersuchungen an flüssigen Alkanen mit Computersimulationen, die von Jorgensen et al. [94–96] durchgeführt wurden. Diese schlugen zunächst einen einfachen Satz von Potential-Funktionen TIPS (**t**ransferable **i**ntermolecular **p**otential functions) für Wasser, Alkane, Alkohole und Ether vor [94]. Die Parameter von (12:6) Lennard-Jones Potentialen wurden durch eine Anpassung an die Gasphaseneigenschaften von Dimeren erhal-

ten und in Monte Carlo Computersimulationen von Wasser, n-Butan, Methanol, Ethanol und einigen Ethern getestet.

Um jedoch auch die Eigenschaften von verzweigten Alkanen gut beschreiben zu können, wurden die Potentialparameter bald verändert. Im Rahmen des sogenannten OPLS (united-atoms) (**o**ptimized **p**otentials for liquid **s**imulations) Potentialmodells werden die Alkane durch Zentren vom (12:6) Lennard-Jones Typ auf jeder  $\text{CH}_n$ -Gruppe beschrieben [95]. Diese Zentren werden auf die Positionen der Kohlenstoffatome der jeweiligen  $\text{CH}_n$ -Gruppe gesetzt und die Wasserstoffatome nicht explizit berücksichtigt. Für Propan erhält man somit ein Dreizentren-Potential. Die Energien und Dichten der Flüssigkeiten werden mit einem mittleren Fehler von nur 2% sehr gut reproduziert. Aber gerade die Ergebnisse für Propan weisen daraufhin, daß die optimalen Potentialparameter temperaturabhängig sind.

Eine große Zahl an Arbeiten haben sich seitdem damit beschäftigt, durch weitere Variationen der Parameter des OPLS (united-atoms) Potentialmodells die thermodynamischen Eigenschaften der Alkane besser reproduzieren zu können. Dabei kann zwischen zwei Ansätzen unterschieden werden. Eine Reihe von Arbeiten beschränkte sich weitgehend auf die reine Optimierung der OPLS Parameter, während in einer anderen Reihe von Arbeiten gezeigt werden konnte, daß eine erhebliche Verbesserung der Potentialmodelle durch Berücksichtigung der Anisotropie der  $\text{CH}_n$ -Gruppen erreicht werden kann. Dabei wurde das Potentialzentrum der  $\text{CH}_n$ -Gruppen nicht mehr auf die Position des Kohlenstoffatoms gesetzt, sondern zwischen die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome. Diese Potentialmodelle werden im allgemeinen als AUA (**a**nisotropic **u**nited-**a**toms) Potentialmodelle bezeichnet. Zu den neuesten Arbeiten der ersten Gruppe an Potentialmodellen gehören die Potentiale NERD<sup>1</sup> [97], TraPPE<sup>1</sup> [98] und dessen Vorgängermodell SKS<sup>1</sup> [99]. Die neueste Version der AUA Potentiale wird AUA4 [100] genannt und erreicht erstaunlich gute Ergebnisse für die thermodynamischen Eigenschaften einer Vielzahl von Alkanen.

Bisher sind diese Arbeiten auf die Betrachtung der Eigenschaften von reinen flüssigen Alkanen beschränkt. Mit zunehmender Zuverlässigkeit der Potentialmodelle

---

<sup>1</sup> benannt nach den Anfangsbuchstaben der Autoren

gewinnen jedoch deren Anwendung auf Mischungen an Interesse. Beispielsweise testete Delhommelle et al. [101] verschiedene “united-atoms“ Potentiale durch Simulationen an Mischungen der Alkanen. Zur Berechnung der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Komponenten verwendeten sie Lorentz-Berthelot Mischungsregeln. Ein anschließender Vergleich mit thermodynamischen Daten zeigt, daß die Mischungen durch die jeweiligen Potentialmodelle mit der gleichen Genauigkeit beschrieben werden können wie die reinen Alkane.

Ein anderer Weg zur Verbesserung von Potentialmodellen der Alkane wurde von Kaminski et al. eingeschlagen [96]. Das sogenannte OPLS (all-atoms) Modell wurde für einfache Alkane entwickelt und durch Monte Carlo Simulationen an Methan, Ethan, Propan und Butan getestet. Dieses Potentialmodell besteht nur aus zwei verschiedenen Potential-Funktionen, eine für die Kohlenstoff-Kohlenstoff und eine für die Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkung. Die ungleichen Wechselwirkungen werden mit Kombinationsregeln berechnet. Zusätzlich wird auf jedes Atom eine Partiaalladung gesetzt. Somit wird beispielsweise Propan im Rahmen dieses Modells durch elf Zentren beschrieben (3 Zentren auf den Kohlenstoffatomen und 8 Zentren auf den Wasserstoffatomen). Der Vorteil der “all-atoms“ Potentialmodelle gegenüber den “united-atoms“ Modellen ist eine verbesserte Beschreibung der äußeren Form der Moleküle. Der Nachteil ist der erheblich größere Rechenaufwand durch die große Zahl an Zentren pro Molekül. Neben dem OPLS (all-atoms) Potential wurden in den letzten Jahrzehnten unzählige Potentiale solchen Typs vorgeschlagen. Die Parameter wurden dabei unter Verwendung der Gas-, Flüssigkeits- oder Festkörpereigenschaften verschiedenster Verbindungen ermittelt. Unter der großen Zahl sind MM3, MM4, Dreiding, SHARP, VALBON, UFF, CFF93, AMBER, CHARMM, MMFF und COMPASS nur einige Beispiele. Die entsprechenden Literaturstellen sind in [102] zu finden.

### 6.3 Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente

Die Neutronenbeugungsexperimente an Propan und an der Ethan/Methan- sowie der Propan/Methan-Mischung sind Teil eines DFG (Deutsche Forschungsgesellschaft)-Projektes zur Untersuchung der Flüssigkeitsstrukturen von niederen Alkanen und binären Mischungen der niederen Alkane. In früheren Arbeiten wurden

bereits die Ergebnisse von Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimenten an überkritischem Methan [27, 49] und Ethan [26, 80] vorgestellt.

Die Motivation für die Serie an Neutronenbeugungsexperimenten an niederen Alkanen beruht auf einem Mangel an experimentellen Daten zur Struktur der flüssigen Alkane, die für den Test und die Entwicklung von Theorien über das Verhalten dieser einfachen Kohlenwasserstoffe benötigt werden.

So haben alle theoretischen Arbeiten und Computersimulationen, die im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurden, einen gemeinsamen Schwachpunkt. Es mangelt an einer fundierten Überprüfung der Ergebnisse unter Verwendung von strukturellen Eigenschaften. Die verschiedenen Potentialmodelle wurden bisher fast ausschließlich unter Verwendung von thermodynamischen Eigenschaften getestet. Dies beruht darauf, daß zu Beginn der hier vorgestellten Beugungsuntersuchungen nur eine sehr begrenzte Anzahl an Beugungsexperimenten zur Untersuchung der intermolekularen Struktur von flüssigen Alkanen durchgeführt worden waren. Beispielsweise ist für flüssiges Propan nur eine Arbeit über die intermolekulare Struktur in der Literatur bekannt. Habenschuss und Narten [103] stellten Röntgenbeugungsdaten von flüssigem Propan bei 92 K und bei 228 K vor. Einen wirklich harten Test von Potentialmodellen können jedoch nur Strukturdaten über einen möglichst weiten Bereich thermodynamischer Zustände liefern. Diese Strukturdaten sollen die Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, liefern.

Zur Struktur von flüssigen Mischungen der niederen Alkane lagen zu Beginn dieser Arbeit überhaupt keine experimentellen Daten vor. Dies ist erstaunlich, da Ethan/Methan- und Propan/Methan-Mischungen als **die** Modellsysteme in der erdgasverarbeitenden Industrie gelten. Eine Zusammenfassung theoretischer und experimenteller Arbeiten zu Ethan/Methan-Mischungen ist bei Hiza et al. [104] zu finden. Dabei ist festzustellen, daß zur exakten Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften der Mischungen von niederen Alkanen immer zusätzliche Parameter für besondere Wechselwirkungen in den Mischungen gegenüber den reinen flüssigen Alkanen nötig sind. Dagegen haben Delhommelle et al. [101] (siehe oben) zeigen können, daß im Fall von Computersimulationen die Genauigkeit der Beschreibung der reinen Alkane entscheidend ist und die Wechselwirkungen der verschiedenen Komponenten mit Hilfe der Lorentz-Berthelot Mischungsregeln aus

den Wechselwirkungen der reinen Komponenten abgeleitet werden können. Die Untersuchung dieser *Mischungseffekte* war bisher auf die Betrachtung der thermodynamischen Eigenschaften beschränkt. Die Neutronenbeugungsexperimente an einer Ethan/Methan- sowie einer Propan/Methan-Mischung über einen weiten Dichtebereich sollen eine Erweiterung der Untersuchungen auf strukturelle Eigenschaften ermöglichen.

## 6.4 Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente

In Tabelle 6.2 sind die thermodynamischen Zustände aller Systeme aufgeführt, die im Rahmen des DFG-Projektes zur Bestimmung der Nahordnung von niederen Alkanen und deren Mischungen mit Hilfe der Neutronenbeugungsexperimente bestimmt wurden. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind auch die Kohlenstoffdichten angegeben.

**Tabelle 6.2:** Teilchendichten  $C$  und Kohlenstoffdichten  $C_C$  der mit Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimenten untersuchten thermodynamischen Zustände von deuteriertem Methan [27, 49], deuteriertem Ethan [26, 80], deuteriertem Propan und den Mischungen aus 33.3 Mol-% deuteriertem Ethan und 66.7 Mol-% deuteriertem Methan sowie aus 39.93 Mol-% deuteriertem Propan und 60.07 Mol-% deuteriertem Methan bei 370 K.

T = 370 K	C [nm <sup>-3</sup> ]	C <sub>C</sub> [nm <sup>-3</sup> ]
Methan [49]	8.36; 9.19; 10.2	8.36; 9.19; 10.2
Ethan [80]	5.1; 6.0; 7.6; 9.2	10.2; 12.0; 15.2; 18.4
Propan	3.4 (400 K); 5.1; 6.0; 7.6	10.2 (400 K); 15.3; 18.0; 22.8
Ethan/Methan	3.4; 3.6; 5.1; 6.0; 7.6; 8.4	4.5; 4.8; 6.8; 8.0; 10.1; 11.2
Propan/Methan	3.36; 5.62	7.4; 12.4

Besonders große Dichtevariation wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Experimenten an deuteriertem Propan und der deuterierten Ethan/Methan-Mischung erreicht. Dabei konnte die Dichte um einen Faktor größer als zwei va-



riert werden. Im folgenden werden die Ergebnisse der Beugungsexperimente an Propan, an der Propan/Methan-Mischung und anschließend an der Ethan/Methan-Mischung ausführlich vorgestellt.

## 6.5 Propan und Propan/Methan-Mischung

Die untersuchten thermodynamischen Zustände von deuteriertem Propan und der Mischung aus 39.93 Mol-% deuteriertem Propan und 60.07 Mol-% deuteriertem Methan sind ausführlich in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die vollständig korrigierten Distinct-Terme dieser Zustände wurden nach Gleichung 2.23 fouriertransformiert. Die resultierenden Gesamtatompaaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  setzen sich aus den partiellen Atompaaarkorrelationsfunktionen nach Gleichung 2.24 zusammen. Mit den Streulängen nach F. Sears [8] ergibt sich für deuteriertes Propan:

$$G(r) = 0.0748 g_{CC} + 0.3974 g_{CD} + 0.5278 g_{DD}. \quad (6.1)$$

und für die Propan/Methan-Mischung:

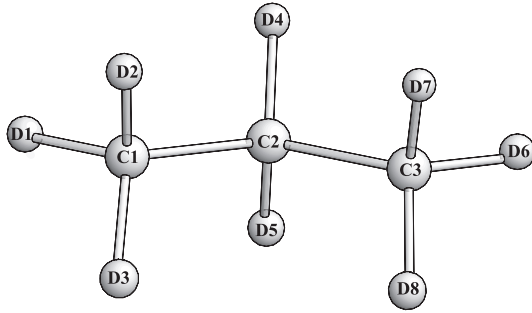
$$G(r) = 0.0651 g_{CC} + 0.3801 g_{CD} + 0.5548 g_{DD}. \quad (6.2)$$

### 6.5.1 Molekülstruktur

Die Molekülstrukturen von Propan und Methan wurden mit Hilfe der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Vorgehensweise bestimmt. Die optimierten intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte wurden an die experimentellen Distinct-Terme im Bereich  $\kappa > 0.05 \text{ pm}^{-1}$  angepaßt. Dabei wurde für Propan eine  $C_{2v}$  Symmetrie mit auf Lücke stehenden Methyl-Gruppen bezüglich der Deuterium-Atomen angenommen. Diese Molekülsymmetrie wurde von D. R. Lide [105] durch die Analyse des Mikrowellen-Spektrums von Propan ermittelt und ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Mit der Annahme, daß diese Konformation vorliegt, kann die Molekülstruktur von Propan mit Hilfe von sechs Parametern, dem Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungsabstand  $r(CC)$ , den Kohlenstoff-Deuterium Bindungsabständen  $r(CD)$  in der Methylen- und der Methylgruppe, dem Bindungswinkel  $\angle(CCC)$  und den Bindungswinkeln  $\angle(DCD)$  in der Methylen- und Methylgruppe, beschrieben werden. Im Fall von Methan wurde eine tetraedrische Struktur vorausgesetzt, die

somit nur durch den Kohlenstoff-Deuterium Bindungsabstand  $r(\text{CD})$  beschrieben werden kann.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Molekülstruktur von Propan.

Die Parameter der Molekülstrukturen für Propan und Methan, die die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Distinct-Termen liefern, sind in Tabelle 6.3 zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur aufgeführt. Erwartungsgemäß ist die Molekülstruktur in der reinen Flüssigkeit identisch mit derjenigen in der Mischung. Die bestimmten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Die Molekülstrukturen von beiden Alkanen zeigen keine signifikanten Änderungen im untersuchten Dichtebereich. Die Debye-Waller Faktoren aller intramolekularen Atomabstände liegen im Bereich vernünftiger Größenordnungen und werden, da sie keine Dichteabhängigkeit aufweisen, nur exemplarisch für einen thermodynamischen Zustand im Anhang A angegeben.

Die experimentellen Distinct-Terme werden bei allen untersuchten Zuständen sehr gut durch die optimierten intramolekularen Distinct-Terme im Bereich  $\kappa > 0.05 \text{ pm}^{-1}$  beschrieben. Als Beispiel sind der mit  $\kappa$  gewichtete Distinct-Term und der optimierte intramolekulare differentielle Streuquerschnitt von reinem Propan bei Zustand I in Abbildung 6.2 A und die entsprechenden Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  in Abbildung 6.2 B dargestellt. Der unterschiedliche Verlauf der Gesamtatomparkorrelationsfunktionen im Bereich kleiner Abstände wird durch systematische Fehler verursacht, die erst nach Bestimmung der Molekülstruktur korrigiert werden (siehe Kapitel 4).

**Tabelle 6.3:** Die Parameter der Molekülstrukturen von Propan und Methan bei den untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.2 und Vergleichswerte aus der Literatur. Die Molekülstruktur von Propan in reinem Propan und in der Mischung ist gleich. Für Propan wurde die  $C_{2V}$  Symmetrie aus Abbildung 6.1 angenommen und für Methan eine tetraedrische Symmetrie.

Abstand [pm]/Winkel [°]	diese Arbeit	Mikrow. <sup>1</sup> [105]	Elek. <sup>2</sup> [106]	Rönt. <sup>2</sup> [103]
Propan ( $C_3D_8$ ):				
r(CC)	153.6	152.6	153.2	153.8 (92 K) 1.542 (228 K)
$\angle(CCC)$	112.0	112.4	112.4	106.8 (92 K) 110.3 (228 K)
Methyl:				
r(CD)	111.0	109.1	110.7	-
$\angle(DCD)$	107.3	107.7	107.0	-
Methylen:				
r(CD)	111.0	109.6	110.7	-
$\angle(DCD)$	106.6	106.1	106.1	-
Methan ( $CD_4$ ):				
r(CD)	diese Arbeit 108.3 (108.4 <sup>3</sup> )	Neut. [27] 109.9	Elek. <sup>2</sup> [107] 110.2	Raman <sup>2</sup> [108] 109

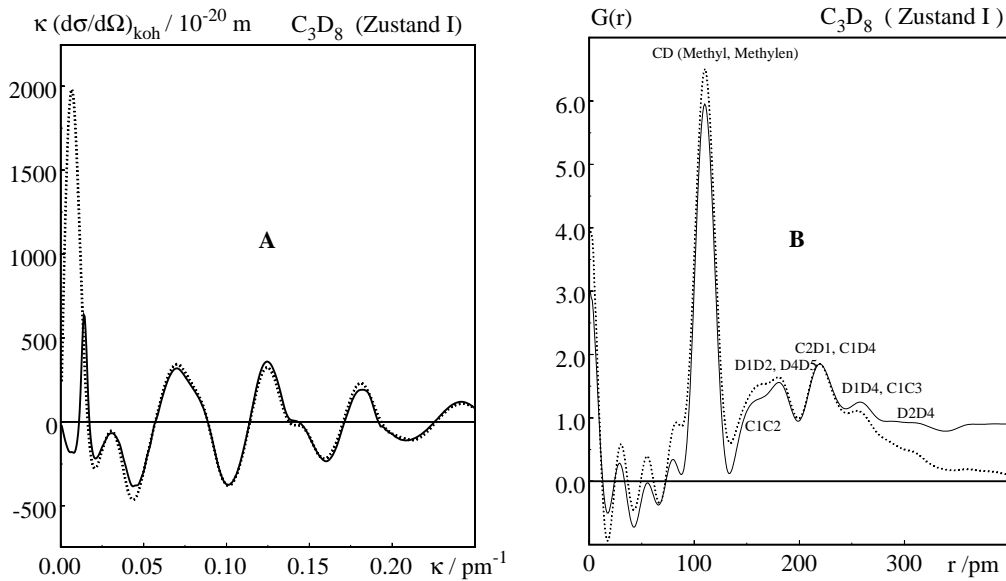
1: Propan mit verschiedener Anzahl an Deuteriumatomen

2:  $C_3H_8$

3: Ethan/Methan-Mischung (siehe unten)

## 6.5.2 Intermolekulare Struktur

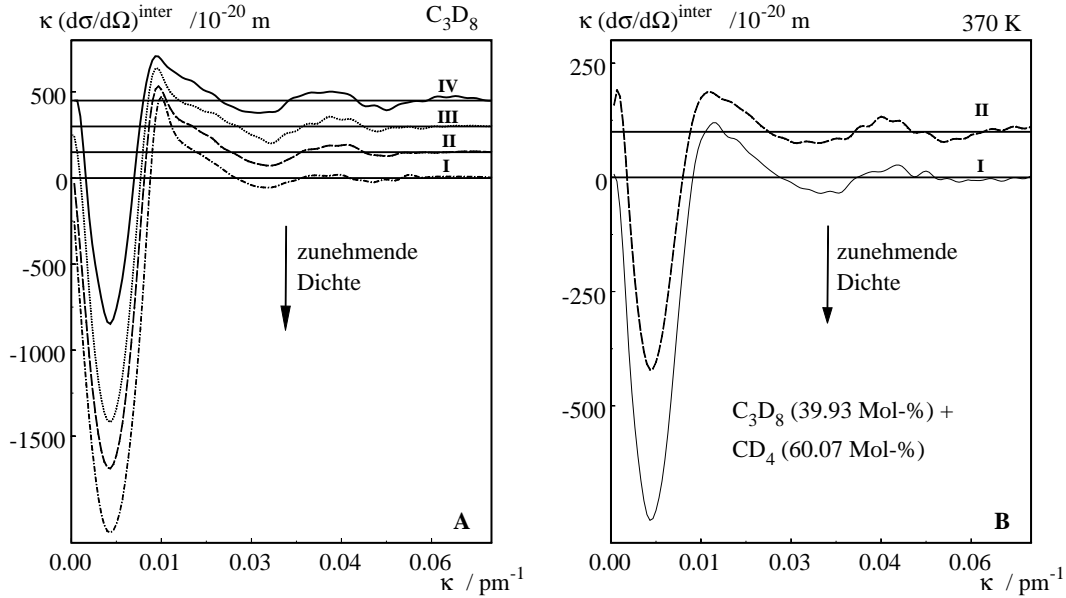
Die intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{inter}}$  können durch Subtraktion der optimierten intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte von den experimentellen Distinct-Termen nach Gleichung 2.16 berechnet werden. Die mit  $\kappa$  gewichteten intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte von reinem deuteriertem Propan bei den vier untersuchten Zuständen und von der Propan/Methan-Mischung bei den beiden untersuchten Zuständen sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Auffällig ist, daß der intermolekulare differentielle Streuquerschnitt der Mischung bei Zustand II bei sehr kleinen  $\kappa$ -Werten positive Werte annimmt. Dies hat seine Ursache in der Nähe dieses Zustandes zum kritischen Punkt, der deshalb eine sehr hohe Kompressibilität und somit einen sehr hohen Grenzwert des differentiellen Streuquerschnitts für  $\kappa \rightarrow 0$  hat (siehe Gleichung 2.19).



**Abbildung 6.2:** A) Experimenteller Distinct-Term und optimierter intramolekularer differentieller Streuquerschnitt, beide mit  $\kappa$  gewichtet, von deuteriertem Propan bei Zustand I (siehe Tabelle 3.2) mit den Parametern aus Tabelle 6.3. B) Die entsprechenden Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen von Propan bei Zustand I. Die Maxima sind mit den intramolekularen Atomabständen bezeichnet (siehe Abbildung 6.1).

Die entsprechenden intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen  $G^{inter}(r)$ , die durch eine Fouriertransformation nach Gleichung 2.23 mit einer oberen Grenze von  $\kappa_{max} \approx 0.10 pm^{-1}$  berechnet wurden, sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen aller untersuchten Zustände bestehen hauptsächlich aus einem breiten Maximum bei  $\sim 550 pm$ . Zusammen mit den früheren Untersuchungen an Methan [27, 49] und Ethan [26, 80] erweist sich dies als der typische Verlauf bei kurzkettingen überkritischen Alkanen. Im Fall von reinem Propan wird die Höhe des Maximums mit zunehmender Dichte niedriger. Die Position des Maximums bleibt bei den Zuständen II-IV unverändert, bei Zustand I ist jedoch eine deutliche Verschiebung zu kleineren Abständen zu erkennen. Der erste Anstieg von Null, der von den kürzesten intermolekularen Abständen verursacht wird, ist stark dichteabhängig. Erwartungsgemäß verschieben sich die kürzesten Abstände zu kleineren Werten

mit zunehmender Dichte.



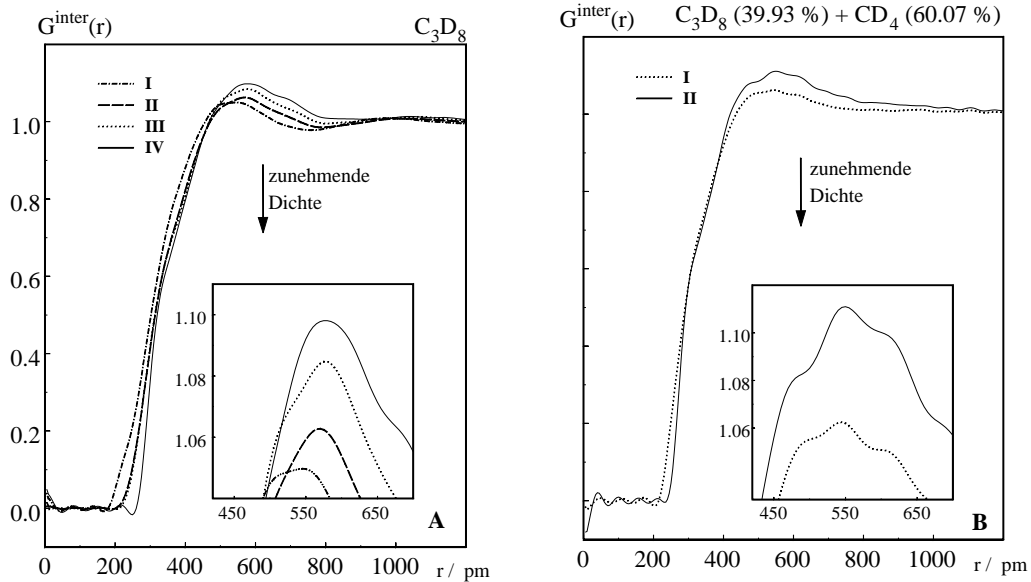
**Abbildung 6.3:** A) Interpolare differentielle Streuquerschnitte, die mit  $\kappa$  gewichtet sind, von deuteriertem Propan bei den vier untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.2. B) Interpolare differentielle Streuquerschnitte, die mit  $\kappa$  gewichtet sind, von der Propan/Methan-Mischung bei den zwei untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.2.

Die Verringerung der Höhe des Maximums und die Verschiebung der kürzesten Abstände wird auch im Fall der Propan/Methan-Mischung gefunden. Der langsame Abfall der  $G^{\text{inter}}(r)$  der Mischung bei Zustand II wird durch die positiven Werte des  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{inter}}$  bei kleinen  $\kappa$  Werten verursacht (siehe oben).

## 6.6 Ethan/Methan-Mischung

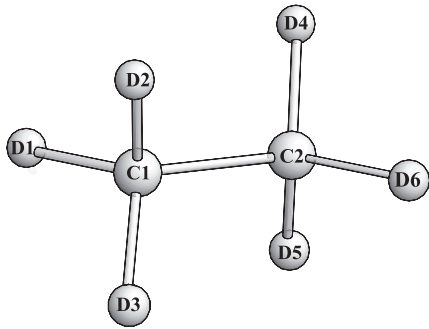
Die sechs untersuchten thermodynamischen Zustände der Mischung aus 66.7 Mol-% deuteriertem Methan und 33.3 Mol-% deuteriertem Ethan sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Die Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  setzen sich nach Gleichung 2.24 mit den Streulängen nach F. Sears [8] aus den partiellen Atompaarkorrelationsfunktionen folgendermaßen zusammen:

$$G(r) = 0.037 g_{CC} + 0.349 g_{CD} + 0.614 g_{DD}. \quad (6.3)$$



**Abbildung 6.4:** A) Intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der vier untersuchten Zustände von Propan aus Tabelle 3.2. B) Intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der zwei untersuchten Zustände der Propan/Methan-Mischung aus Tabelle 3.2.

### 6.6.1 Molekülstruktur



**Abbildung 6.5:** Schematische Darstellung der Molekülstruktur von Ethan.

Die Molekülstrukturen von Ethan und Methan wurden nach der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Vorgehensweise durch eine Anpassung der intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra}}$  an die experimentellen Distinct-Terme im Bereich  $\kappa > 0.06 \text{ pm}^{-1}$  bestimmt. Die Struktur von Ethan wurde in Anlehnung an die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente an reinem Ethan [26, 80] als gestaffelt mit einer  $D_{3d}$  Symmetrie angenommen. Die Molekül-

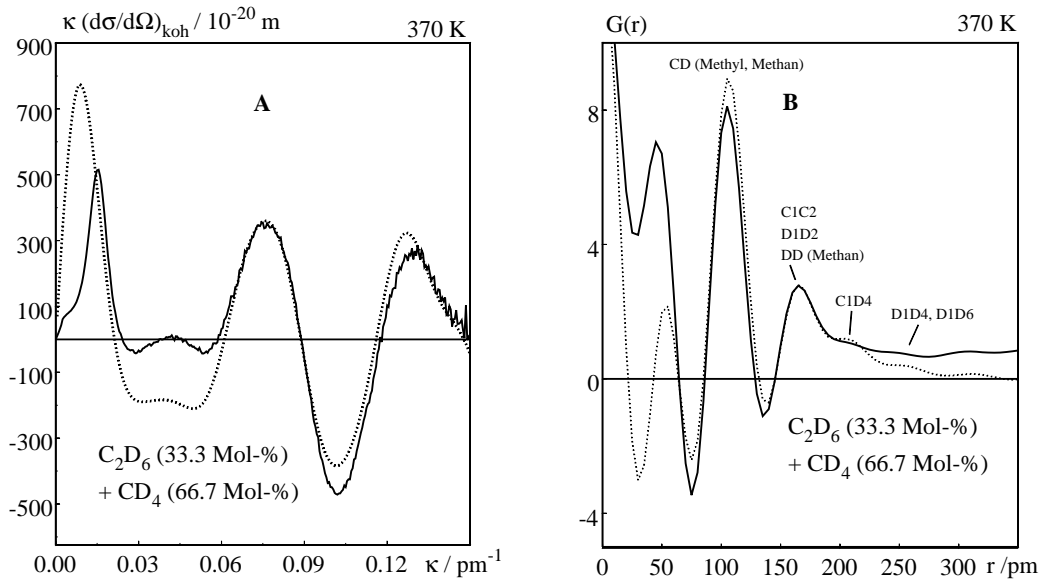
**Tabelle 6.4:** Die Parameter der Molekülstruktur von Ethan bei den untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.3 und Vergleichswerte aus der Literatur. Für Ethan wurde die  $D_{3d}$  Symmetrie aus Abbildung 6.5 angenommen.

Abstand [pm]/Winkel [°]	diese Arbeit	Neut. [26, 80]	Neut. [109]	Elek. [110]
r(CC)	154	154	154	153
r(CD)	107	107	110	111
$\angle(DCD)$	107	107	108	107
$\angle(CCD)$	112	112	113	111

struktur von Ethan ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Symmetrie des Methan-Moleküls wurde entsprechend der Auswertung der Neutronenbeugungsexperimente an der Propan/Methan-Mischung (siehe vorherigen Abschnitt) und an reinem Methan [27, 49] als tetraedrisch vorausgesetzt.

Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Distinct-Termen wurden mit den Parametern für die Molekülstruktur von Ethan erreicht, die in Tabelle 6.4 zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur aufgelistet sind. Für Methan wurde der Deuterium-Kohlenstoff Bindungsabstand zu 108.4 pm bestimmt und weicht somit kaum vom entsprechenden Bindungsabstand in der Propan/Methan-Mischung ab (siehe auch Tabelle 6.3). Die Molekülparameter von Ethan sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten und unterscheiden sich nicht von denjenigen, die mit Neutronenbeugungsexperimenten an reinem überkritischem Ethan bestimmt wurden. Die Molekülstrukturen von beiden Alkanen zeigen keine signifikanten Änderungen im untersuchten Dichtebereich. Die Debye-Waller Faktoren aller intramolekularen Atomabstände liegen im Bereich vernünftiger Größenordnungen und werden, da sie keine Dichteabhängigkeit aufweisen, nur exemplarisch für einen thermodynamischen Zustand im Anhang A angegeben.

Die intramolekularen differentiellen Streuquerschnitte stimmen im Bereich  $\kappa > 0.06 \text{ pm}^{-1}$  bei allen sechs untersuchten thermodynamischen Zuständen sehr gut mit den experimentellen Distinct-Termen überein. In Abbildung 6.6 sind exemplarisch der experimentelle Distinct-Term und der intramolekulare differentielle Streuquerschnitt, beide mit  $\kappa$  gewichtet, und die entsprechenden Gesamtatompaarkorrelationsfunktionen für Zustand I dargestellt. Die Maxima der Gesamt-



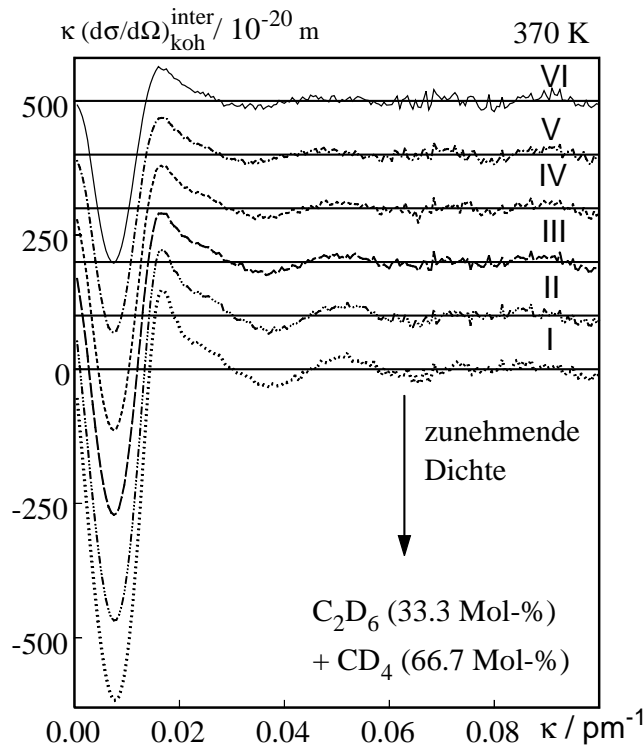
**Abbildung 6.6:** **A)** Experimenteller Distinct-Term (—) und optimierter intramolekularer differentieller Streuquerschnitt ( $\cdot \cdot \cdot$ ), beide mit  $\kappa$  gewichtet, der Ethan/Methan-Mischung bei Zustand I (siehe Tabelle 3.3) mit den Parameter aus Tabelle 6.4. **B)** Die entsprechenden Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der Ethan/Methan-Mischung bei Zustand I. Die Maxima sind nach den intramolekularen Atomabständen bezeichnet (siehe Abbildung 6.5).

atomparkorrelationsfunktionen sind nach den zugrundeliegenden Molekülabständen gekennzeichnet. Entsprechend den hier vorgestellten Ergebnissen der Beugungsexperimente an Propan und der Propan/Methan-Mischung werden die starken Oszillationen bei kleinen Abständen ( $r < 80 pm$ ) durch Abbrucheffekte der Fouriertransformation bewirkt. Der unterschiedliche Verlauf wird durch systematische Fehler verursacht, die erst nach Bestimmung der Molekülstrukturen korrigiert werden (siehe Kapitel 4).

### 6.6.2 Intermolekulare Struktur

Die mit  $\kappa$  gewichteten intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte der Ethan/-Methan-Mischung bei den sechs untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.3 sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die entsprechenden intermolekularen Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G^{inter}(r)$ , die durch eine Fouriertransformation nach

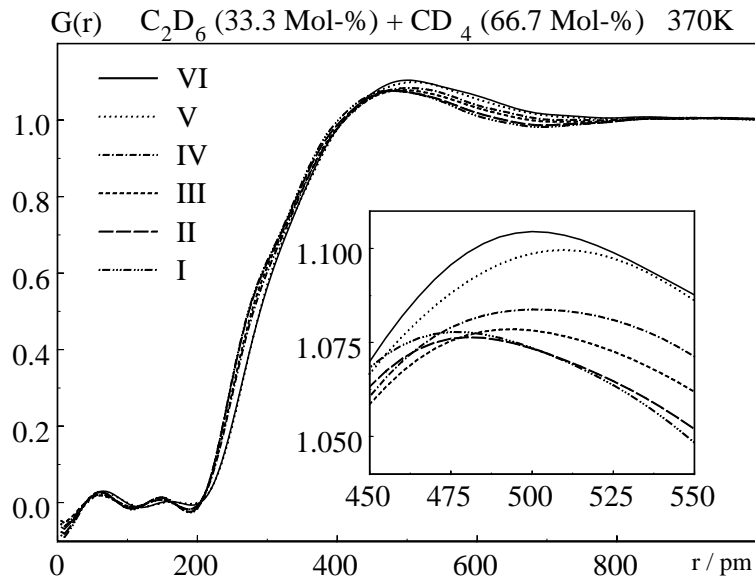




**Abbildung 6.7:** Intermolekulare differentielle Streuquerschnitte der Ethan/Methan-Mischung bei den sechs untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.3. Die Kurven sind jeweils um 100 Einheiten nach oben verschoben.

Gleichung 2.23 mit einer oberen Grenze von  $\kappa_{\text{max}} \approx 0.07 \text{ pm}^{-1}$  berechnet wurden, sind in Abbildung 6.8 dargestellt.

Auch die intermolekularen Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der Ethan-/Methan-Mischung besitzen den typischen Verlauf der niederen Alkane (siehe oben). Er ist durch ein breites Maximum bei  $\sim 500 \text{ pm}$  charakterisiert. In der vergrößerten Darstellung der Maxima wird deutlich, daß sich die Positionen dieser Maxima mit zunehmender Dichte zu kleineren Abstandswerten verschieben und die Höhen dieser Maxima mit zunehmender Dichte abnehmen. Ausnahmen von diesem Verlauf bilden die Position des Maximums bei Zustand VI und die Höhe des Maximums bei Zustand I. Der erste Anstieg von Null ist im untersuchten Bereich dichteabhängig.



**Abbildung 6.8:** Intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der Ethan-/Methan-Mischung bei den sechs untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.3.

## 6.7 Motivation der Monte Carlo Computersimulationen

Die experimentellen Daten der Flüssigkeitsstruktur von Propan, der Propan/Methan- sowie der Ethan/Methan-Mischung, die im Rahmen dieser Arbeiten ermittelt wurden, sollten zum Test von verschiedenen Potentialmodellen genutzt werden. Dazu sollten ursprünglich statistisch-mechanische Rechnungen mit dem Programm "ssoz" zur Berechnung der Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  durchgeführt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß Rechnungen mit Potentialmodellen mit Zentren auf jedem Atom, daß heißt für Propan beispielsweise 11 Zentren, an der für das Programm "ssoz" zu großen Anzahl der notwendigen Zentren scheitern. Rechnungen mit Potentialmodellen, die weniger Zentren als Atome pro Molekül verwenden, sind hingegen nicht in der Lage die **Gesamtatomparkorrelationsfunktionen**, sondern nur die Zentren-Zentren Korrelationsfunktionen zu bestimmen. Eine Berechnung der Gesamtatomparkorrelationsfunktionen aus den Zentren-Zentren Korrelationsfunktionen mit sogenann-

ten Formfaktoren ist grundsätzlich möglich [80]. Vergleichsrechnungen mit Monte Carlo Simulationen zeigten aber, daß die Vereinfachungen bei der Anwendung von Formfaktoren zu starke Auswirkungen auf die resultierenden Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen haben und ein zuverlässiger Vergleich mit den Ergebnissen der Neutronenbeugungsexperimente nicht mehr möglich ist. Einen Ausweg bieten Monte Carlo Simulationen, die an Propan, der Propan/Methan- und der Ethan/Methan-Mischung durchgeführt wurden.

Im Fall der Ethan/Methan-Mischung wurden in früheren Arbeiten [49, 111] bereits Potentialmodelle entwickelt, die in der Lage sind, die Gesamtoppaarkorrelationsfunktionen der mit Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimenten untersuchten Zustände der reinen Komponenten Ethan und Methan (siehe Tabelle 6.2) sehr gut zu reproduzieren. In der Mischung sind zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Methan- und Ethan-Molekül vorhanden. Die Frage, die mit Hilfe der Monte Carlo Simulationen beantwortet werden sollte, ist, ob diese zusätzlichen Wechselwirkungen in einfacher Weise mit Hilfe der Lorentz-Berthelot Mischungsregeln (Gleichungen 2.29 und 2.30) von reinen Komponenten abgeleitet werden können und damit die Struktur der Mischung zutreffend bestimmt werden kann. Die Lorentz-Berthelot Regeln haben sich bei reinen Alkanen bereits zur Berechnung der Wechselwirkungen von Zentren unterschiedlichen Typs bewährt und wurden daher auch bei den Potentialmodellen für Methan und Ethan verwendet.

Die Strukturdaten von flüssigem Propan und der Propan/Methan-Mischung wurden eingesetzt, um einige Literaturpotentiale zu testen. Dabei galt das Interesse den neuesten Potentialen des "united-atoms" Typs und der Frage, ob die Berücksichtigung der Anisotropie der  $\text{CH}_n$ -Gruppen auch einen Einfluß auf die strukturellen Ergebnisse der Simulationen hat.

## 6.8 Durchführung und Ergebnisse der Monte Carlo Computersimulationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Computersimulationen an Propan und an einer Propan/Methan- sowie einer Ethan/Methan-Mischung durchgeführt. Für alle Simulationen wurde das Programm "mcrmc" eingesetzt, das von A. Bassen entwickelt [111] wurde und in Kapitel 2.3 beschrieben ist.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Monte Carlo Simulationen fanden im NVT Ensemble (konstante Teilchenzahl, Volumen und Temperatur) statt. Für eine typische Simulation eines thermodynamischen Zustands wurden  $\sim 200$  Moleküle in einem kubischen Kasten mit einer Kantenlänge, die aus der jeweiligen Teilchendichte dieses Zustandes abgeleitet wurde (zwischen 300 - 400 pm), zufällig verteilt. Der sphärische Abschneideradius wurde in der Regel auf die halbe Kantenlänge gesetzt. Nach 50000 Molekülverschiebungen gelangten die untersuchten Systeme ins Gleichgewicht. Anschließend wurde die Mittelwertbildung für die Bestimmung der Gesamtatomparkorrelationsfunktion solange durchgeführt, bis sich der Gesamtmittelwert durch weitere Simulationschritte nicht mehr veränderte. Dies wurde in der Regel nach  $10^6$  Molekülverschiebungen erreicht. Bei einer Molekülverschiebung wurden die Moleküle maximal um 50 pm verschoben und um  $30^\circ$  gedreht.

### 6.8.1 Propan

Die intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G^{\text{inter}}(r)$  von deuteriertem Propan wurde bei den vier thermodynamischen Zuständen aus Tabelle 3.2 mit den Monte Carlo Simulationen unter Verwendung der in Tabelle 6.5 aufgeführten Potentiale aus der Literatur bestimmt.

**Tabelle 6.5:** (12:6) Lennard-Jones Potential Parameter ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ) der Potentiale für die Simulationen an Propan. Ungleiche Wechselwirkungen wurden nach den Lorentz-Berthelot Regeln berechnet (Gleichungen 2.29 und 2.30).

	[Lit.]	$\sigma(\text{CD}_3)$ [Å]	$\epsilon(\text{CD}_3)$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\sigma(\text{CD}_2)$ [Å]	$\epsilon(\text{CD}_2)$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
OPLS	[95]	3.905	0.7322	3.905	0.494
SKS	[99]	3.93	0.948	3.93	0.383
TraPPE	[98]	3.75	0.815	3.95	0.383
NERD	[97]	3.857	0.853	3.93	0.381
AUA4	[100]	3.6074	0.999	3.4612	0.7176

Die Parameter sind in der Literatur für nicht deuterierte Verbindungen angegeben und wurden ohne Veränderung auf das deuterierte Propan übertragen. Wie bereits beschrieben (siehe Abschnitt 6.2), sind alle fünf Potentiale Dreizentren-Potentiale, die durch Optimierung von thermodynamischen Eigenschaften der

flüssigen Alkane ermittelt wurden. Simulationen mit Dreizentren-Potentialen für Propan haben einen enormen Rechenzeit-Vorteil gegenüber Potentialen mit einem Zentrum pro Atom im Propan-Molekül (11 Zentren: 3 C-Atome, 8 D-Atome). Zur Berechnung der Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G(r)$  sind sie jedoch nicht geeignet, da die Simulationen zunächst nur die verschiedenen Konfigurationen der Zentren und nicht der eigentlichen Atome liefern und dadurch nur Zentren-Zentren Korrelationsfunktionen berechnet werden können. Um diesen Mangel zu beheben, wurden bei allen Simulationen auf die Positionen der Atome Zentren gesetzt. Dabei wurde die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Molekülstruktur von Propan zugrunde gelegt (siehe Tabelle 6.3). Die Zentren erhielten keine Wechselwirkungspotentiale und hatten somit keinen sterischen und keinen energetischen Einfluß auf die Simulationen.

Die Positionen der drei **eigentlichen** Potentialzentren sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Für die vier Potentiale OPLS, SKS, TraPPE und NERD liegen die Potentialzentren der  $CD_2$  – Gruppe auf den Kohlenstoffatomen der  $CD_2$  – Gruppe, so daß diese beiden Zentren nicht getrennt behandelt werden mußten. Obwohl die Lage der  $CD_3$  – Zentren bei diesen vier Potentialen ebenfalls fast identisch mit der Lage der Kohlenstoffatome der  $CD_3$  – Gruppe ist und die geringen Abweichungen keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Simulationen haben sollten, wurden die  $CD_3$  – Zentren getrennt von Kohlenstoffatomen der  $CD_3$  – Zentren behandelt. Somit wurde im Fall dieser vier Potentiale die Simulationen mit 13 Zentren (11 Atom-Zentren + 2  $CD_3$  – Zentren (Lage des  $CD_2$  – Zentrum stimmt mit einem C-Atom überein)) durchgeführt.

Das Potential AUA4 ist grundsätzlich von den anderen vier Potentialen verschieden, da es auf der Idee basiert, die Potentialzentren von den Kohlenstoffatomen weg in Richtung des Schwerpunktes der  $CD_3$  – und  $CD_2$  – Gruppe zu verschieben, wobei ein CC-Bindungsabstand von 153.5 pm und ein (CCC)-Bindungswinkel von  $114^\circ$  vorausgesetzt wird. Somit wurden bei den Simulationen mit dem AUA4 Potential Propan mit 14 Zentren (11 reine Atompositionen + 3  $CD_n$  – Zentren) beschrieben.

Diese hohe Zahl an Zentren bedingt natürlich eine enorme Verlängerung der Rechenzeit. Sie ist jedoch für Testsimulationen zur Überprüfung der resultierenden Gesamtatomparkorrelationsfunktionen akzeptabel. Im Fall späterer Anwendung

**Tabelle 6.6:** Positionen der  $CD_n$  – Zentren in deuteriertem Propan. Zum Vergleich: CC-Bindungsabstand beträgt 153.6 pm, (CCC)-Winkel beträgt  $112^\circ$  (siehe Tabelle 6.3).

---

<b>OPLS</b>
CD <sub>2</sub> – Zentrum auf C-Atom der CD <sub>2</sub> – Gruppe
CD <sub>2</sub> – CD <sub>3</sub> Abstand = 153.0 pm
CD <sub>3</sub> – CD <sub>2</sub> – CD <sub>3</sub> Winkel = $112^\circ$
<b>SKS, TraPPE, NERD</b>
CD <sub>2</sub> – Zentrum auf C-Atom der CD <sub>2</sub> – Gruppe
CD <sub>2</sub> – CD <sub>3</sub> Abstand = 154.0 pm
CD <sub>3</sub> – CD <sub>2</sub> – CD <sub>3</sub> Winkel = $114^\circ$
<b>AUA4</b>
CD <sub>n</sub> – Zentren zwischen den C und D-Atomen
CD <sub>2</sub> – Zentrum um 38.4 pm verschoben*
CD <sub>3</sub> – Zentrum um 21.6 pm verschoben*

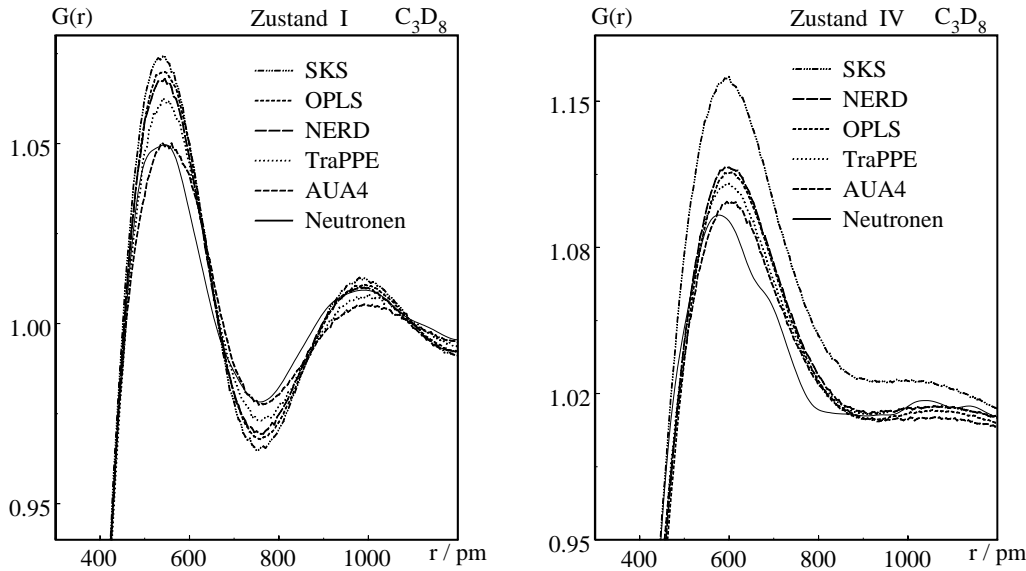
---

\* in Richtung des Schwerpunkts der CD<sub>n</sub> – Gruppe

dieser Potentiale zur Berechnung thermodynamischer Daten kann die Zahl wieder auf drei reduziert werden.

Die Ergebnisse der Neutronenbeugungsdaten haben gezeigt, daß mit zunehmender Dichte die Höhe des ersten Maximums der intermolekularen Gesamtatompaarkorrelationsfunktionen abnimmt und die Position dieses Maximums bei den Zuständen II-IV gleich bleibt. Bei Zustand I ist das Maximum zu kleineren Abständen verschoben. Die resultierenden Funktionen der Simulationen mit allen fünf Potentialen zeigen die gleichen Veränderungen bei Variation der Dichte. Grundsätzlich sind jedoch die Positionen des ersten Maximums im Vergleich zu den Neutronenbeugungsdaten bei etwas zu großen Abständen zu finden.

Betrachtet man die Ergebnisse bei den einzelnen Zuständen genauer, so ist festzustellen, daß die beste Übereinstimmung mit den Neutronenbeugungsdaten bei den Zuständen I, II und IV unter Verwendung des Potentials AUA4 erreicht ist und nur bei Zustand II die Übereinstimmung unter Verwendung des Potentials NERD etwas besser ist. In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse der Simulatio-



**Abbildung 6.9:** Intermolekulare Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen der Neutronenbeugungsdaten und aus den Monte Carlo Simulationen mit den Potentialparametern aus Tabelle 6.5.

nen und der Neutronenbeugungsexperimente bei den Zuständen höchster (I) und niedrigster Dichte (IV) dargestellt. Aus dem Vergleich wird deutlich, wie sehr sich die resultierenden Funktionen bei den verschiedenen Potentialen unterscheiden. Dabei liegen bei diesen beiden Zuständen die Ergebnisse der Simulationen mit dem Potential AUA4 im Abstandsbereich bis 1000 pm deutlich näher an den Neutronenbeugungsdaten als bei den anderen Potentialen. Bei größeren Abständen führen die Vergleiche zu keinem eindeutigen Bild mehr. Das Potential SKS liefert die schlechteste Übereinstimmung mit den Neutronenbeugungsdaten, und unter den vier Potentialen, die die Anisotropie der  $CD_n$  Wechselwirkungen nicht berücksichtigen (OPLS, SKS, NERD, TraPPE), ist das Potential TraPPE dasjenige, das die Neutronenbeugungsdaten über den gesamten untersuchten Dichtebereich am besten reproduziert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß alle getesteten Potentiale in der Lage sind, qualitativ die Änderungen der intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen bei Variation der Dichte im untersuchten Bereich zu repro-

duzieren. Der quantitative Vergleich mit den Neutronenbeugungsdaten zeigt, daß die Ergebnisse der Simulationen zu etwas größeren Abständen verschoben sind. Die besten Übereinstimmungen mit den Neutronenbeugungsdaten liefern die Simulationen mit dem Potential AUA4, besonders bei dem Zustand mit höchster Dichte (I). Unter Berücksichtigung der Anisotropie der  $\text{CH}_n$ -Gruppen wird somit die Flüssigkeitsstruktur von Propan besser reproduziert. Testsimulationen mit "all-atoms" Potentials haben gezeigt, daß diese, selbst im Bereich hoher Dichten, die Flüssigkeitsstruktur von Propan nicht besser beschreiben können als Simulationen mit dem Potential AUA4.

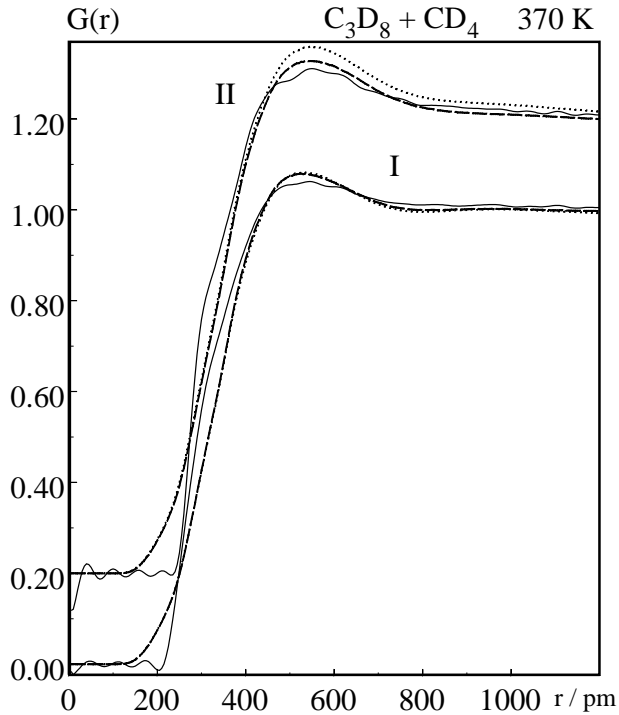
### 6.8.2 Propan/Methan-Mischung

Die intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen der Propan/Methan-Mischung bei den beiden Zuständen aus Tabelle 3.2 wurden mit den Monte Carlo Simulationen unter Verwendung der Potentiale AUA4 und TraPPE für Propan bestimmt. AUA4 und TraPPE wurden gewählt, da diese die beste Übereinstimmung mit den Neutronenbeugungsdaten des reinen Propans liefern. Im Fall von Methan haben sich die Parameter des OPLS Potentials bewährt, und auch in den neuesten Potentialmodellen für Alkane (SKS, NERD, TraPPE, AUA4) werden keine verbesserten Parameter für Methan angegeben. Dort wird Methan durch ein Zentrum mit einem (12:6) Lennard-Jones Potential mit  $\sigma = 3.73 \text{ \AA}$  und  $\epsilon = 1.23 \text{ kJ mol}^{-1}$  beschrieben. Das Zentrum wird auf die Position des Kohlenstoffatoms gesetzt und die intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen mit Hilfe von Zentren auf den Deuteriumatomen (Molekülstruktur nach Tabelle 6.3), die weder einen sterischen noch einen energetischen Einfluß auf die Simulationen haben, bestimmt.

Die Ergebnisse der Simulationen sind zusammen mit den Neutronenbeugungsdaten in Abbildung 6.10 dargestellt. Die qualitative Dichteabhängigkeit, die bei den Neutronenbeugungsdaten zu finden ist, wird auch durch die Ergebnisse der Simulationen reproduziert. Grundsätzlich sind die Funktionen aus den Simulationen weniger strukturiert als diejenigen aus den Neutronenbeugungsexperimenten. Bei Zustand I unterscheiden sich die Ergebnisse mit dem AUA4 und dem TraPPE Potential kaum. Bei Zustand II wird jedoch mit dem Potential AUA4 eine bessere Übereinstimmung mit den Neutronenbeugungsdaten erreicht und bestätigen



somit die Ergebnisse der Untersuchungen an reinem Propan.



**Abbildung 6.10:** Intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der Neutronenbeugungsdaten (—) und Ergebnisse der Monte Carlo Simulationen unter Verwendung der Potentialparameter aus Tabelle 6.5 für Propan. AUA4 (- - -); TraPPE (· · ·).

### 6.8.3 Ethan/Methan-Mischung

In den Tabellen 6.7 und 6.8 sind die Parameter der Potentialmodelle für Ethan [111] und Methan [49], die die Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der reinen Komponenten sehr gut beschreiben konnten, dargestellt. Diese Potentiale beschreiben die Alkane durch Zentren auf jedem Atom (5 Zentren für Methan, 11 Zentren für Ethan) mit Parametern für die Kohlenstoff-Kohlenstoff und Deuterium-Deuterium Wechselwirkungen. Die Kohlenstoff-Deuterium Wechselwirkungen werden mit Hilfe der Lorentz-Berthelot Mischungsregeln aus den Gleichungen 2.29 und 2.30 berechnet. Die Wechselwirkungen zwischen den Methan- und Ethan-Molekülen werden ebenfalls mit den Lorentz-Berthelot Regeln berechnet.

Die Parameter der Molekülstrukturen von Methan und Ethan wurden aus den früheren Arbeiten [49,111] übernommen, wobei die Molekülstruktur von Ethan sogar

**Tabelle 6.7:** Lennard-Jones Potential Parameter ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $n$ ,  $m$ ) von Methan [49] (s. Gleichung 2.31). Die CD Parameter wurden nach den Lorentz-Berthelot Regeln berechnet (Gleichungen 2.29 und 2.30). Partiaalladungen:  $q_D = -0.066 e$ ;  $q_C = 0.266 e$ .

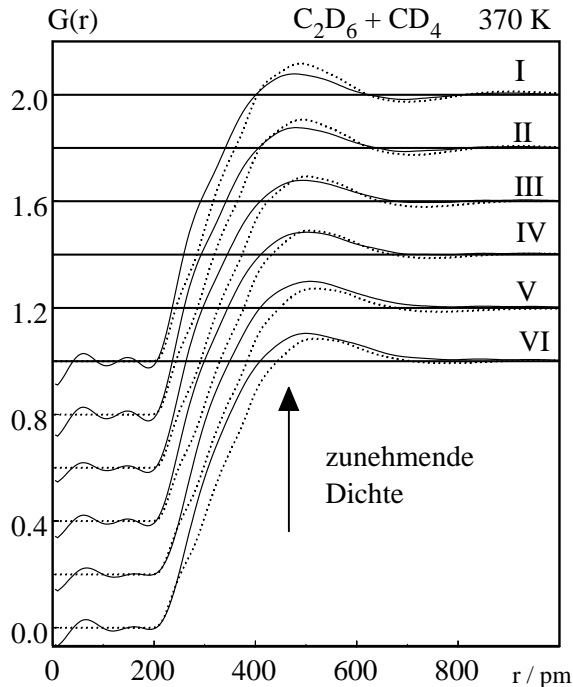
	$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	n	m
CC	2.60	0.60	12	6
DD	2.80	0.09	12	6
CD	2.70	0.23	12	6

**Tabelle 6.8:** Lennard-Jones Potential Parameter ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $n_1$ ,  $m_1$ ,  $n_2$ ,  $m_2$ ) und Partialladungen  $q$  des Potentials von Ethan [111] (s. Gleichung 2.31). Im Bereich bis zum Potentialminimum ( $n_1$ ,  $m_1$ ) und im Abstandsbereich größer als das Potentialminimum ( $n_2$ ,  $m_2$ ) wurden verschiedene Lennard-Jones Potential Typen verwendet.  $r_{min}$  ist die Position des Potentialminimums und die Intervallgrenze  $v$  entspricht der Verschiebung der Potentialkurven im zweiten Intervall. (siehe auch [111]). Die CD Parameter wurden nach den Lorentz-Berthelot Regeln berechnet (Gleichungen 2.29 und 2.30). Partiaalladungen:  $q_D = -0.06 e$ ;  $q_C = 0.18 e$ .

	$\sigma$ [Å]	$\epsilon$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$n_1$	$m_1$	$n_2$	$m_2$	$r_{min}$ [Å]	$v$ [Å]
CC	3.40	0.30	12	2	24	16	4.07	0.145
DD	2.50	0.60	12	2	24	23	2.99	0.153
CD	2.95	0.42	12	2	24	19.5	3.53	0.149

der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Struktur (siehe Tabelle 6.4) entspricht. Die Molekülstruktur von Methan wurde als tetraedrisch mit einem Kohlenstoff-Deuterium Bindungsabstand von 109.9 pm angenommen. Bei den Simulationen an reinem Ethan wurde eine innere Rotation um die C-C Bindung zugelassen. Für Mischungen ist diese jedoch nicht im Programm "mcrmc" implementiert, so daß darauf verzichtet werden mußte. Testsimulationen an reinem Ethan haben jedoch gezeigt, daß der Einfluß der inneren Rotationen auf die Atomparkorrelationsfunktionen sehr gering ist und somit ihre Vernachlässigung im vorliegenden Fall zulässig ist.

Die resultierenden Gesamtatomparkorrelationsfunktionen aus den Simulationen



**Abbildung 6.11:** Intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der Ethan-/Methan-Mischung bei den sechs Zuständen aus Tabelle 3.3. Neutronenbeugungsdaten (—). Monte Carlo Simulationen (···).

sind in Abbildung 6.11 zusammen mit den Ergebnissen der Neutronenbeugungsexperimente bei allen sechs untersuchten thermodynamischen Zuständen dargestellt. Die Übereinstimmung ist nicht befriedigend. Sowohl die Schulter bei  $\sim 300$  pm als auch die Höhe des ersten Maximums werden in der Simulationen bei allen sechs Zuständen nicht wiedergegeben. Bei den niedrigen Dichten (V-VI) liegen die Gesamtatomparkorrelationsfunktionen aus den Simulationen im Bereich des ersten Maximums deutlich über den Ergebnissen der Neutronenbeugungsexperimente. Bei den höheren Dichten (I-III) liegen sie unter den Ergebnissen der Neutronenbeugungsexperimente. Nur bei Zustand IV ist eine akzeptable Übereinstimmung zu finden. Somit kann das verwendete Potentialmodell als effektives Potential für diesen Zustand verstanden werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen an Propan und der Propan/Methan-Mischung wird aber die qualitative Dichteabhängigkeit durch die Simulationen nicht reproduziert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß, obwohl die Potentiale für Methan und Ethan die Struktur der reinen Flüssigkeiten über einen weiten Dichtebereich sehr

gut reproduzieren können, die Ergebnisse der Simulationen bei den Mischungen starke Abweichungen von den Neutronenbeugungsdaten zeigen. Dies muß als Hinweis darauf gewertet werden, daß vor allem die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülsorten, in unserem Fall Ethan und Methan, nicht in einfacher Weise aus den Paarpotentialen der reinen Komponenten mit Hilfe der Lorentz-Berthelot Mischungsregeln abgeleitet werden können. Ob es möglicherweise verbesserte Mischungsregeln für Alkane geben kann oder ob allgemeine Mischungsregeln für die effektiven Potentiale auf jeden Fall eine zu starke Vereinfachung darstellen, werden eingehende Simulationen an verschiedenen Mischungen von Alkanen zeigen müssen.

# Kapitel 7

## Fluorwasserstoff

### 7.1 Allgemeine Eigenschaften

Die Eigenschaften von Halogenwasserstoffen werden maßgeblich von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Flüssiger Fluorwasserstoff besitzt die stärksten Wasserstoffbrücken in der Reihe der Halogenwasserstoffe. Die starke Assoziation über Wasserstoffbrücken bedingt auch den auffallend hohen Siede- und Tripelpunkt. Seine hohe Dielektrizitätskonstante ist u. a. die Ursache dafür, daß flüssiger Fluorwasserstoff neben Wasser eines der besten (wasserähnlichen) Lösungsmittel für anorganische und organische salzartige und kovalente Stoffe ist. Fluorwasserstoff ist eine sehr korrosive und giftige Substanz. Daher sind experimentelle Arbeiten mit Fluorwasserstoff mit einem hohen Maß an Sicherheitsvorkehrungen verbunden. Einige allgemeine Eigenschaften sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt.

**Tabelle 7.1:** *Physikalisch-chemische Eigenschaften von Fluorwasserstoff.*

Siedepunkt	292.7 K	[112]
Tripelpunkt Temperatur	189.6 K	[112]
Dichte am Sdp. (flüssig)	0.99 g cm <sup>-3</sup>	[41]
krit. Temperatur	461 K	[39, 40]
krit. Dichte	0.29 g cm <sup>-3</sup>	[39, 40]
krit. Druck	63 bar	[39, 40]

Im festen Zustand bildet Fluorwasserstoff (HF)<sub>n</sub>-Ketten, deren Struktur durch Neutronen- [113] und Röntgenbeugungsuntersuchungen [114] bestimmt wurde,

wohingegen der gasförmige Fluorwasserstoff aus verschiedenen kleineren und zyklischen  $(\text{HF})_n$ -Clustern besteht, deren Größe druck- und temperaturabhängig ist [115]. Einige Untersuchungen des flüssigen Fluorwasserstoffs weisen daraufhin, daß seine Struktur mehr der Struktur von festem Fluorwasserstoff entspricht. Zum Beispiel konnten inelastische Neutronenstreuexperimente [116, 117], IR und Raman Untersuchungen [118–121] sowie  $^1\text{H}$  NMR Untersuchungen [122, 123] die Anwesenheit von Wasserstoffbrücken und die Dominanz von höheren Polymeren in der Flüssigkeit zeigen. Das Auftreten von  $(\text{HF})_n$ -Ketten in flüssigem HF wird auch durch Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten [124], deren Temperatur- und Druckabhängigkeit durch ein Modell von ausgedehnten linearen Ketten erklärt werden kann, bestätigt.

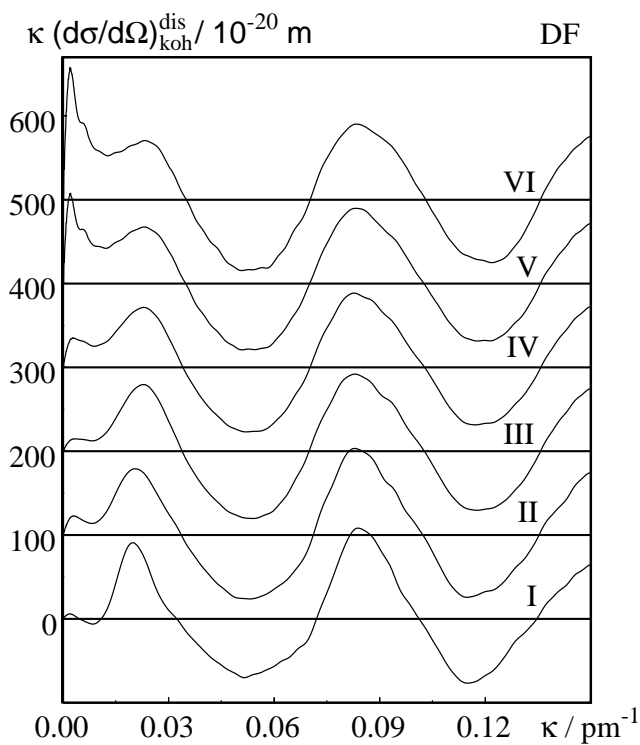
## 7.2 Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente

Bisher wurden Beugungsexperimente an flüssigem Fluorwasserstoff lediglich von Deraman und et al. [54] durchgeführt. Sie bestimmten den Strukturfaktor von flüssigem Deuteriumfluorid DF bei 293 K mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten. Auf diese Weise konnten sie die Molekülstruktur und die intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktion von Deuteriumfluorid ermitteln. Diese experimentellen Daten dienten als Referenz und zur Kontrolle der vorliegenden Neutronenbeugungsuntersuchungen.

Trotz der begrenzten strukturellen Kenntnisse wurden in den letzten zwei Jahrzehnten verschiedenste theoretische Methoden und Computersimulationen an flüssigem Fluorwasserstoff durchgeführt. Der Grund hierfür ist das verstärkte Interesse an Systemen mit Wasserstoffbrücken sowie die niedrigen Gesamtelektronenzahl des Fluorwasserstoffmoleküls, die es für ab initio Rechnungen zugänglich macht. Bereits vor 20 Jahren testeten Jorgensen und Cournoyer [125–128] und Klein et al. [129, 130] effektive Paarpotentiale für Fluorwasserstoff in Computersimulationen. Erst kürzlich schlugen Jedlovsky und Vallauri [131–133] ein verbessertes effektives Paarpotential vor, das in Monte Carlo Computersimulationen getestet wurde, und Valle und Gazillo [134] entwickelten mit Hilfe von molekular-dynamischen Computersimulationen ein weiteres Potentialmodell. Röhrlisberger und Parinello [135] führten ab initio molekular-dynamische Compu-

tersimulationen an flüssigem Fluorwasserstoff durch, und einige weitere Untersuchungen wurden in den letzten Jahren über die Struktur und Dynamik von Fluorwasserstoff publiziert [136–138]. Alle Untersuchungen stimmen darin überein, daß Fluorwasserstoff aus einem Netzwerk von gewundenen  $(\text{HF})_n$ -Ketten besteht. Die resultierenden Gesamtatomparkorrelationsfunktionen unterscheiden aber sich beträchtlich. Die hier vorgestellten Neutronenbeugungsexperimente an flüssigem und überkritischem Deuteriumfluorid über einen weiten thermodynamischen Bereich sollen die Grundlage für theoretische Untersuchungen und Computersimulationen erweitern.

### 7.3 Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente

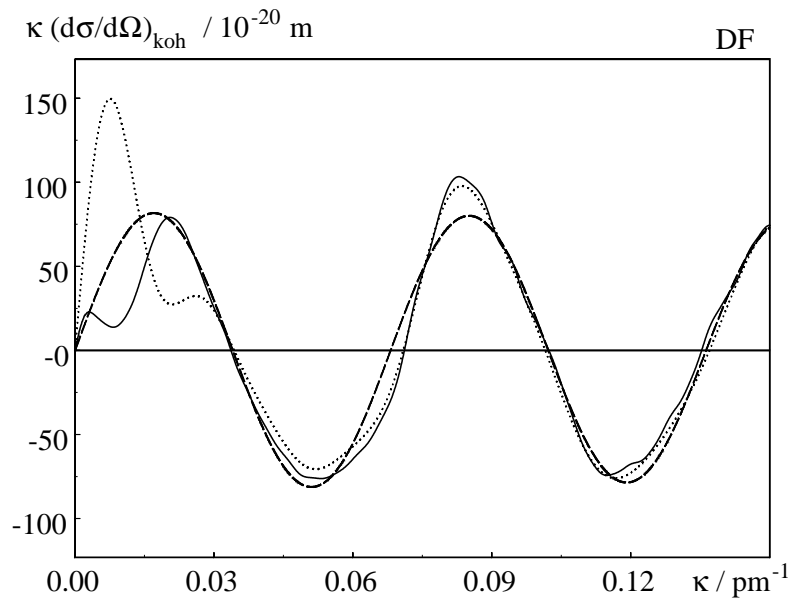


**Abbildung 7.1:** Vollständig korrigierte und mit  $\kappa$  gewichtete Distinct-Terme der sechs untersuchten thermodynamischen Zustände aus Tabelle 3.4. Kurven in Einheiten von  $100 \cdot 10^{-20} \text{ m}$  nach oben verschoben.

Die vollständig korrigierten, mit  $\kappa$  gewichteten Distinct-Terme der sechs untersuchten Zustände aus Tabelle 3.4 sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Durch Fouriertransformation nach Gleichung 2.23 ergeben sich die Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$ . Diese setzen sich nach Gleichung 2.24 aus den einzelnen Atempaarkorrelationsfunktionen folgendermaßen zusammen:

$$G(r) = 0.4966 g_{DF} + 0.2104 g_{FF} + 0.2930 g_{DD} \quad (7.1)$$

### 7.3.1 Molekülstruktur



**Abbildung 7.2:** Experimenteller mit  $\kappa$  gewichteter Distinct-Term (—), optimierter gewichteter intramolekularer Streuquerschnitt (- - -) und optimierter intramolekularer differentieller Streuquerschnitt unter Berücksichtigung aller Abstände in einem wasserstoffverbrückten DF-Dimer ( $\cdot \cdot \cdot$ ) bei Zustand II aus Tabelle 3.4.

Die Molekülstruktur von Deuteriumfluorid kann mit Hilfe von zwei Parametern beschrieben werden, dem Deuterium-Fluor Bindungsabstand  $r_{DF}$  und dem entsprechenden Debye-Waller-Faktor  $n_{DF}$ . Der intramolekulare differentielle Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{intra}$  wurde durch eine Anpassung an die experimentellen Distinct-Terme, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, im Bereich  $\kappa > 0.05 \text{ pm}^{-1}$ ,



bestimmt. Die gute Übereinstimmung des  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra}}$  mit dem experimentellen Distinct-Term ist exemplarisch für einen thermodynamischen Zustand in Abbildung 7.2 dargestellt. Die ebenfalls dargestellte Verbesserung der Übereinstimmung durch die Berücksichtigung weiterer intermolekularer Abstände wird später diskutiert. Die resultierenden Bindungsabstände und Debye-Waller-Faktoren sind in Tabelle 7.2 mit Vergleichsdaten aus der Literatur aufgeführt.

**Tabelle 7.2:** Bindungsabstände  $r_{DF}$  von Deuteriumfluorid und Debye-Waller Faktoren  $n_{DF}$  bei den sechs untersuchten thermodynamischen Zuständen aus Tabelle 3.4, zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur.

Zustand	$r_{DF}$ [pm]	$n_{DF}$ [pm]	Methode [Lit.]
I	92.6	3.8	diese Arbeit
II	92.3	2.4	”
III	92.1	2.6	”
IV	92.0	3.5	”
V	91.9	3.2	”
VI	91.7	2.5	”
flüssig	93.0, 95.0	-	Neutronen [54]
gasförmig	97.3	4.0	Elektronen <sup>1</sup> [139]
fest	95.0 (4.2 K), 97.0 (85 K)	-	Neutronen [113]
Monomer	91.7	-	Rot.-Schwing. <sup>1</sup> [140]

1: HF

Der Bindungsabstand von 92.5 pm in der flüssigen Phase (300 K) ist in guter Übereinstimmung mit dem Abstand (93 pm), der von Deraman et al. [54] bei 293 K bestimmt wurde. Die Werte sind kleiner als die Bindungsabstände, die mit Elektronenbeugung an gasförmigem Fluorwasserstoff [139] (97 pm) und mit Neutronenbeugung in festem Deuteriumfluorid [113] (95 pm) bestimmt wurden. Betrachtungen von Deraman et al. [54] haben gezeigt, daß inelastische Effekte jedoch eine Verkleinerung der bestimmten Bindungsabstände bewirken können. Durch ein Verfahren, bei dem die Bestimmung der Molekülstruktur zusammen mit der Korrektur auf inelastische Effekte vollzogen wurde, erhielten sie einen Bindungsabstand von 95 pm.

Insgesamt konnte in der vorliegenden Arbeit eine Reduzierung der Bindungsabstände bei zunehmender Temperatur von 300 bis 473 K und im überkritischen

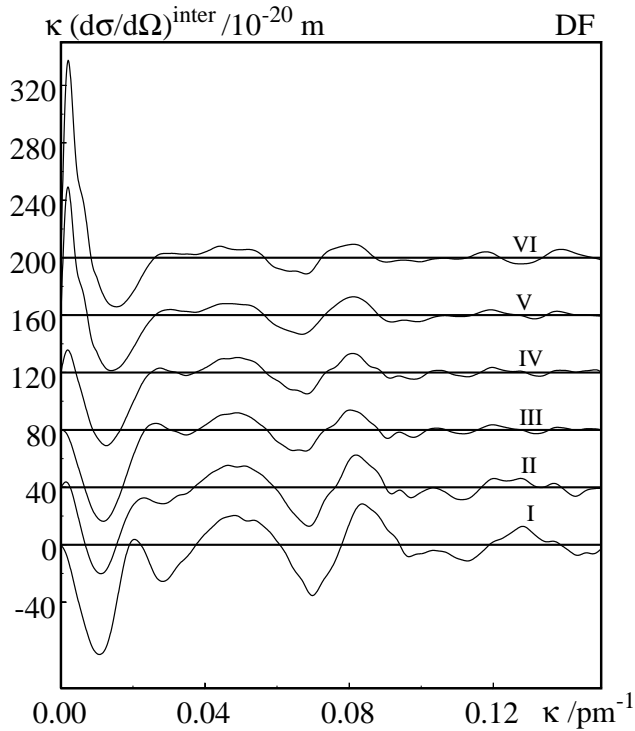
Zustandsbereich mit abnehmender Dichte festgestellt werden, wohingegen die verschiedenen Debye-Waller Faktoren keine besonderen Gesetzmäßigkeiten aufweisen. Berücksichtigt man, daß sich die Bindungsabstände dem Wert für das Monomer [140] (91.7 pm, Abstand bei Zustand VI ist sogar gleich) annähern, führt die beobachtete Verkürzung des Bindungsabstands zu der Annahme, daß gleichzeitig die Konzentration an kleineren Clustern und Monomeren zunimmt. Im nächsten Abschnitt werden noch weitere Hinweise für diese Schlußfolgerung vorgestellt.

### 7.3.2 Intermolekulare Struktur

Die mit  $\kappa$  gewichteten intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte der sechs untersuchten Zustände aus Tabelle 3.4 sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Sie zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit im untersuchten Temperaturbereich. Die Oszillationen bei großen  $\kappa$ -Werten ( $\kappa > 0.03 \text{ pm}^{-1}$ ) nehmen mit zunehmender Temperatur ab (Zustände I - III). Die starke Erniedrigung der Teilchendichte im überkritischen Zustandsbereich hat jedoch keinen Effekt auf die Oszillationen in diesem Bereich (Zustände III - VI). Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß kurze Abstände in flüssigem Deuteriumfluorid eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, während sie bei 473 K keine erkennbare Dichteabhängigkeit erfahren.

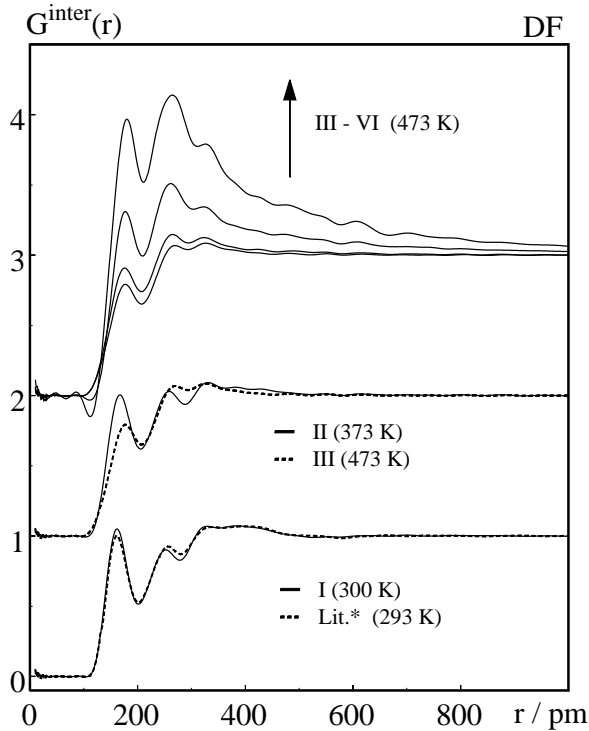
Im Gegensatz zur schwachen Dichteabhängigkeit bei großen  $\kappa$ -Werten nimmt das erste Maximum mit abnehmender Dichte sehr stark zu. Eine Erklärung für diese Tatsache ist, wie bereits bei der Propan/Methan-Mischung beobachtet, die Annäherung an den kritischen Punkt und der damit verbundene enorme Anstieg des Grenzwertes des kohärenten differentiellen Streuquerschnitts durch die Zunahme der isothermen Kompressibilität (siehe Grenzwerte in Tabelle 7).

Die intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen  $G^{\text{inter}}(\mathbf{r})$  werden durch Fouriertransformation aus den intermolekularen differentiellen Streuquerschnitten bestimmt. Diese abschließende Fouriertransformation wird unter Verwendung einer Fensterfunktion  $M_F(\kappa)$  nach Gleichung 4.10 durchgeführt (siehe Kapitel 4). Die intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen der sechs untersuchten Zustände, die mit einem Wert von  $\kappa_{\text{max}} = 0.15 \text{ pm}^{-1}$  fouriertransformiert wurden, sind in Abbildung 7.4 zusammen mit den Literaturdaten von Deraman et al. [54] dargestellt.



**Abbildung 7.3:** Intermolekulare mit  $\kappa$  gewichtete differentielle Streuquerschnitte der sechs untersuchten thermodynamischen Zustände aus Tabelle 3.4. Funktionen in Einheiten von  $40 \cdot 10^{-20} \text{ m}$  verschoben.

Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten von Deraman et al. bei 293 K mit den Ergebnissen bei 300 K ist hervorragend und deutet auf eine hohe Verlässlichkeit der vorliegenden Neutronenbeugungsexperimente hin. Die kleineren Abweichungen werden hauptsächlich durch die Temperaturdifferenz von 7 K und dem entsprechenden Dichteunterschied verursacht. Da die Dichten der beiden Zustände II und III gleich sind, können erste Schlussfolgerungen auf die strukturellen Veränderungen beim Übergang von der flüssigen Phase bei 373 K in den überkritischen Zustandsbereich bei 473 K direkt aus dem Vergleich der beiden intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen gezogen werden. Dabei wird deutlich, daß im überkritischen Zustandsbereich kürzere Abstände zugunsten größerer Abstände bei  $\sim 300 \text{ pm}$  abgebaut werden. Die Tatsache, daß der Verlauf der intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen bei Zustand III auch für diejenigen der anderen überkritischen Zustände IV - VI charakteristisch ist, läßt vermuten, daß die intermolekulare Struktur von Deuteriumfluorid im überkri-



**Abbildung 7.4:** Intermolekulare Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen der sechs untersuchten Zustände aus Tabelle 3.4. Funktionen in Einheiten von 1 verschoben. \* : Deraman et al. [54].

tischen Zustandsbereich sogar durch starke Änderungen der Teilchendichte nicht maßgeblich beeinflusst wird. Dies wurde bereits durch den Vergleich der intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte deutlich (siehe vorherigen Abschnitt). Der dort beobachtete starke Anstieg des ersten Maximums der intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte ist auch die Ursache für den auffällig langsamen Abfall zum Grenzwert von eins bei großen Abständen von Zustand V und VI.

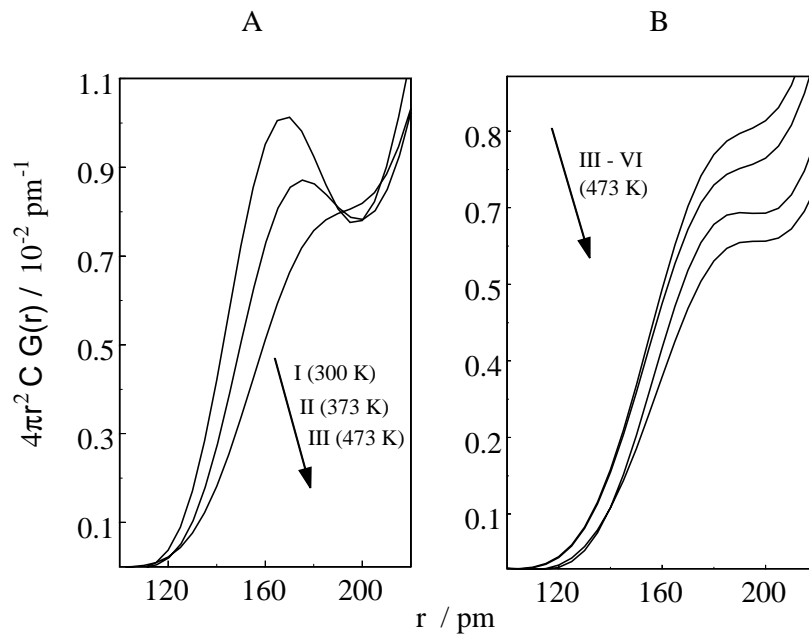
Die Positionen der ersten drei Maxima bei allen sechs untersuchten Zuständen sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Das erste Maximum wird hauptsächlich durch die Wasserstoffbrücken verursacht. Die Position dieses Maximums (162 - 180 pm) ist in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen der Wasserstoffbrücken, die in früheren Arbeiten an flüssigem [54] (162 pm) und festem [113] (156 pm) Deuteriumfluorid (siehe auch Tabelle 7.3) bestimmt wurden. In Abbildung 7.5 sind die intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen, die mit den Teilchendichten  $C$  und einem Faktor von  $4\pi r^2$  gewichtet wurden, im Bereich des ersten Ma-

**Tabelle 7.3:** Positionen der ersten drei Maxima der  $G^{inter}(r)$  (siehe Abbildung 7.4) bei den sechs untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.4 und die entsprechenden Werte aus den Untersuchungen an flüssigem DF von Deraman et al. [54], außerdem die intermolekularen Atomabstände in einem wasserstoffverbrückten DF bzw. HF-Dimer (H-Brücke, DD-Abstand  $r_{DD'}$ , FF-Abstand  $r_{FF'}$ , DF-Abstand  $r_{DF'}$ ) in festem DF [113] und gasförmigem HF [139].

Zustand	$r_1$ [pm]	$r_2$ [pm]	$r_3$ [pm]	Methode [Lit.]
I	162	253	330	diese Arbeit
II	167	260	330	"
III	177	270	327	"
IV	176	265	324	"
V	178	260	320	"
VI	180	262	325	"
fl. (293 K)	162	256	338	Neutronen [54]
	H-Brücke	$r_{FF'}$ ( $r_{DD'}$ )	$r_{DF'}$	
fest 85 K	156	251 (215)	305	Neutronen [113]
gf. 295 K	-	253	-	Elektronen [139]

ximums für alle sechs untersuchten Zuständen dargestellt. Da die Fläche unter den gewichteten intermolekularen Gesamtatomparkorrelationsfunktionen direkt mit der mittleren Zahl der Wasserstoffbrücken pro DF-Molekül korreliert ist, erlaubt diese Darstellung eine quantitative Betrachtung der Wasserstoffbrücken. Abbildung 7.5 A verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbrücken im untersuchten Temperaturbereich und Abbildung 7.5 B die Dichteabhängigkeit im überkritischen Zustandsbereich. Die Zunahme der Temperatur äußert sich in einer Verschiebung des ersten Maximums zu größeren Abständen und einer starken Abnahme der Anzahl der Wasserstoffbrücken pro DF-Molekül im Bereich  $r < 190$  pm. Dieser Temperatureinfluß ist in analoger Weise bei den Übergängen von den Zuständen I nach II sowie II nach III zu finden. Die Dichteänderung im überkritischen Zustandsbereich macht sich bemerkbar durch eine weitere Reduktion der Wasserstoffbrückenbindungen, der Verlauf des ersten Maximums bleibt aber fast unverändert. Dies unterstützt wiederum die Annahme im vorherigen Abschnitt, daß die kürzeren Abstände nicht wesentlich durch die Dichteänderungen beein-

flußt werden. Die Abnahme der Wasserstoffbrücken pro DF-Molekül läßt sich durch eine Zunahme der Konzentration des Monomeren und kleinerer Cluster erklären. Sie steht somit in guter Übereinstimmung mit der ermittelten Reduktion des mittleren Bindungsabstands im DF-Molekül, der die gleiche Schlußfolgerung zuläßt.



**Abbildung 7.5:** Intermolekulare Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen, die mit  $4\pi r^2$  und der Teilchendichte  $C$  gewichtet sind, bei den sechs untersuchten Zuständen aus Tabelle 3.4 im Bereich des ersten Maximums. A: Temperaturabhängigkeit, B: Dichteabhängigkeit bei 473 K.

Festes Deuteriumfluorid besteht aus wasserstoffverbrückten Zickzack-Ketten. Innerhalb dieser Ketten beträgt der FDF-Winkel  $180^\circ$  und der FFF-Winkel  $\sim 120^\circ$ . Die Atomabstände in zwei wasserstoffverbrückten DF-Molekülen in der Polymerkettenstruktur betragen 215 pm für den Deuterium-Deuterium-Abstand, 251 pm für den Fluor-Fluor-Abstand und 305 pm für den Deuterium-Fluor-Abstand (siehe auch Tabelle 7.3). Der kürzeste Abstand von zwei Atomen aus verschiedenen Ketten ist im Festkörper größer als 312 pm. Unter der Annahme, daß die Struktur von flüssigem Deuteriumfluorid der festen ähnelt, muß das zweite Ma-

ximum der intermolekularen Gesamtompaarkorrelationsfunktionen (253 - 270 pm) durch die Abstände Deuterium-Deuterium und Fluor-Fluor verursacht werden. Außerdem muß das dritte Maximum (324 - 330 pm) hauptsächlich durch den Abstand Deuterium-Fluor verursacht werden. Da die Temperaturerhöhung von 373 auf 473 K Veränderungen im Abstandsbereich  $r < 310$  pm bewirkt, also immer noch im Bereich der Atomabstände innerhalb der Ketten, muß eine strukturelle Veränderung der wasserstoffverbrückten Spezies beim Übergang von flüssigem zu überkritischem Deuteriumfluorid stattfinden. Schlußfolgerungen über die Art dieser strukturellen Veränderungen, zum Beispiel, ob die Bildung von kleineren zyklischen  $(DF)_n$ -Clustern anstelle von Ketten bevorzugt wird, nur aus der Lage und Höhe der Maxima zu ziehen, wäre eine Überinterpretation der vorliegenden Daten.

Versuche, mehr Informationen über die Atomabstände und die Zahl der Wasserstoffbrücken pro DF-Molekül mit Hilfe einer Anpassung von mehreren Gauß-Funktionen an die intermolekularen Gesamtompaarkorrelationsfunktionen oder durch eine Anpassung eines theoretischen differentiellen Streuquerschnitts unter Berücksichtigung mehrerer Abstände in den Polymerketten an den experimentellen Distinct-Term zu erhalten, scheiterten. Durch die große Zahl der notwendigen Parameter ist keine eindeutige Bestimmung mehr möglich. Die Berücksichtigung aller Atomabstände in einem wasserstoffverbrückten DF-Dimeren zur Berechnung eines differentiellen Streuquerschnitts bewirkt aber erwartungsgemäß eine erhebliche Verbesserung der Übereinstimmung mit dem experimentellen Distinct-Term (siehe Abbildung 7.2).

# Kapitel 8

## Zinkchlorid

### 8.1 Allgemeine Eigenschaften

Geschmolzenes Zinkchlorid besitzt in der chemischen Industrie vor allem eine Bedeutung als Lösungsmittel und als Katalysator im Hydro-Crack-Prozeß [141,142]. Der Schmelzpunkt von Zinkchlorid ist mit 590 K [143] vergleichsweise niedrig, und die Viskosität, die mit steigender Temperatur abnimmt, ist nahe des Schmelzpunktes sehr hoch [144,145], wohingegen die elektrische Leitfähigkeit [146] sehr gering ist. Geschmolzenes Zinkchlorid neigt bei raschem Abkühlen unter 388 K [147] zur Ausbildung eines glasartigen Festkörpers. In diesem Zustand besitzt Zinkchlorid eine hohe Durchlässigkeit für Licht des nahen Infrarot-Bereiches und ermöglicht daher die Anwendung von Zinkchlorid als Transmissionsmedium [147]. Zinkchlorid ist sehr hygroskopisch. Dies wird in der synthetischen Chemie zur Abspaltung von Wasser genutzt, erschwert jedoch experimentelle Untersuchungen von reinem Zinkchlorid erheblich.

Die Struktur von kristallinem Zinkchlorid wurde erstmals von Brehler [148] mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen aufgeklärt und später von Oswald und Jaggi [149] bestätigt. Danach besitzt Zinkchlorid drei verschiedene Kristallmodifikationen, die  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ -Modifikation. Die  $\alpha$ -Modifikation entsteht bei langsamem Abkühlen aus der Schmelze, die  $\beta$ -Modifikation durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze und die  $\gamma$ -Modifikation durch Kristallisation aus einer wässrigen Lösung. Alle drei Modifikationen sind aus einer dichtesten Kugelpackung der Chlor-Anionen aufgebaut ( $\alpha$ -,  $\gamma$ -Modifikation: kubisch,  $\beta$ -Modifikation: hexagonal). Die Zink-Kationen besetzen ein 1/4 der Tetraederlücken, so daß die



entstehenden  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraeder eckenverknüpft sind. Spätere Röntgen- [150, 151] und Neutronenbeugungsuntersuchungen [152] an wasserfreiem Zinkchlorid zeigten jedoch, daß diese drei Modifikationen vermutlich durch Verunreinigungen mit Wasser stabilisiert werden. Die Autoren beschrieben eine neue Struktur des reinen Zinkchlorids, die sie  $\delta$ -Modifikation nannten. Die Struktur des  $\delta$ - $\text{ZnCl}_2$  ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Vergleichbar zur  $\beta$ -Modifikation bilden die Chlor-Anionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Durch Besetzung der Tetraederlücken von Zink-Kationen entsteht ein Netzwerk aus eckenverknüpften  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraedern.

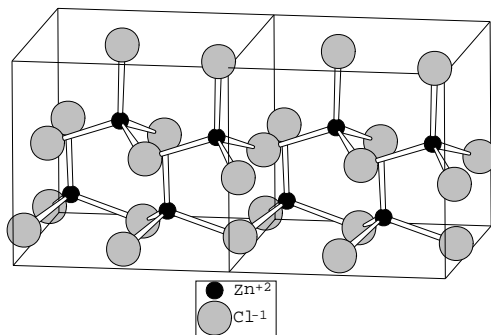


Abbildung 8.1: Struktur des  $\delta$  -  $\text{ZnCl}_2$  nach Lit. [150].

Das glasförmige Zinkchlorid setzt sich ebenfalls aus regulären  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraedern zusammen [152, 153]. Dabei unterscheiden sich die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen in der Ansicht, inwiefern die Chlor-Anionen-Substruktur derjenigen einer Festkörpermodifikation ähnelt oder einer zufälligen dichten Packung der Chlor-Anionen entspricht. Spektroskopische Untersuchungen [154] führten zu der Annahme, daß die Chlor-Anionen-Substruktur dem  $\alpha$ - $\text{ZnCl}_2$  entspricht, und Röntgenbeugungsuntersuchungen [155] legen nahe, daß sie vom  $\delta$ - $\text{ZnCl}_2$  abgeleitet werden. Die Autoren einer Neutronenbeugungsuntersuchung [152] hingegen fanden Hinweise auf eine zufällige, dichte Packung der Chlor-Anionen.

Auch die Struktur von geschmolzenem Zinkchlorid wurde bereits mit Hilfe verschiedenster Methoden untersucht. In Tabelle 8.1 sind die wichtigsten Arbeiten unter Angabe der Methode und der untersuchten Temperatur aufgelistet. Grundsätzlich stimmen alle Arbeiten darin überein, daß auch geschmolzenes Zinkchlorid aus  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraedern aufgebaut ist. Der Zink-Chlor Abstand in diesen Tetraedern beträgt  $\sim 230$  pm und ist somit gegenüber der Summe der Ionenradien

**Tabelle 8.1:** *Experimentelle Untersuchungen an geschmolzenem Zinkchlorid unter Atmosphärendruck.*

Temperatur [K]	Methode	Literatur
596	Röntgen	[156]
600	Neutronen	[56]
603	Röntgen	[157]
603, 873	Neutronen	[158, 159]
603	EXAFS	[160]
610	Neutronen	[161]
613	EXAFS	[162]
623, 853	Röntgen	[163]
623, 873	Röntgen	[164]
723	Neutronen	[55]
593	IR/Raman	[154]

(255 pm, [165]) deutlich verkürzt. Dies ist als Hinweis auf einen hohen kovalenten Bindungscharakter in geschmolzenem Zinkchlorid zu werten.

Unter der Vielzahl der experimentellen Untersuchungen sollte die Arbeit von Biggin und Enderby [56] besonders hervorgehoben werden. Mit Neutronenbeugungsexperimenten unter Verwendung der Isotopensubstitutionsmethode gelang den Autoren die Bestimmung der partiellen Struktur Faktoren und Atomparkorrelationsfunktionen von geschmolzenem Zinkchlorid bei 600 K. Mit Hilfe dieser partiellen Struktur Faktoren konnte gezeigt werden, daß der häufig diskutierte Vormaximum in den Gesamtstruktur Faktoren bei  $\sim 0.01 \text{ pm}^{-1}$  durch ein Maximum in den partiellen Zink-Zink Struktur Faktoren bewirkt wird. Vormaxima wurden auch bei anderen geschmolzenen Salzen gefunden und beispielsweise im Rahmen einer Neutronenbeugungsuntersuchung von geschmolzenen Zinkhalogeniden ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ) [158, 159] als Maß für den kovalenten Bindungscharakter interpretiert. Die Tatsache, daß dieses Vormaximum bei geschmolzenem Zinkchlorid durch ein Maximum in dem Zink-Zink Struktur Faktor verursacht wird, läßt darauf schließen, daß eine Substruktur der Zinkatome im mittleren Abstandsbereich von 600 - 800 pm die strukturelle Ursache für dieses Vormaximum ist. Außerdem

weist die Lage des ersten Maximums der Zink-Zink Atomparkorrelationsfunktion bei 380 pm auf einen kürzeren Zink-Zink Abstand hin, als für doppelt geladene Kationen erwartet werden müßte. Gerade das Vormaximum und der verkürzte Zink-Zink Abstand sind zwei Struktureigenschaften, welche die theoretische Beschreibung des geschmolzenen Zinkchlorids mit Hilfe eines einfachen ionischen Modells verhindern und bei der Entwicklung von geeigneten Potentialmodellen eine wichtige Rolle spielen.

## 8.2 Motivation der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente

Die Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an geschmolzenem Zinkchlorid sind Teil eines BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) Projektes zur Untersuchung der mikroskopischen Struktur von Salzschnmelzen als Funktion des Druckes. Nach Kenntnis des Autors sind die durchgeführten Experimente die ersten Arbeiten zur Untersuchung der Struktur von Salzschnmelzen unter hohem Druck. Dies ist besonders im Hinblick auf die große Bedeutung von Salzschnmelzen in der Geologie und der Geophysik erstaunlich, kann jedoch mit dem hohen Schwierigkeitsgrad solcher Experimente erklärt werden. So mußte für die Hochdruck-Untersuchungen an Salzschnmelzen eine spezielle Apparatur entwickelt werden (siehe Abschnitt 3.4). Die Experimente an Zinkchlorid stellen gleichzeitig den ersten Test dieser Apparatur dar.

Das Interesse an der Struktur von Zinkchlorid als Funktion des Druckes hat seine Ursache in Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Viskosität und der molaren Leitfähigkeit, die ein anomales Verhalten von geschmolzenem Zinkchlorid aufzeigten [42, 166]. Diese Anomalien können vermutlich mit strukturellen Änderungen erklärt werden, so daß die Ergebnisse der Beugungsexperimente einen Einblick in diese strukturellen Änderungen als Funktion des Druckes liefern sollten.

Die theoretische Beschreibung und die Entwicklung von Potentialmodellen für Salzschnmelzen, im speziellen für Zinkchlorid, hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Erst kürzlich wurden Monte Carlo Simulationen an geschmolzenem Zinkchlorid [167] durchgeführt und die resultierende Gesamtatomparkor-

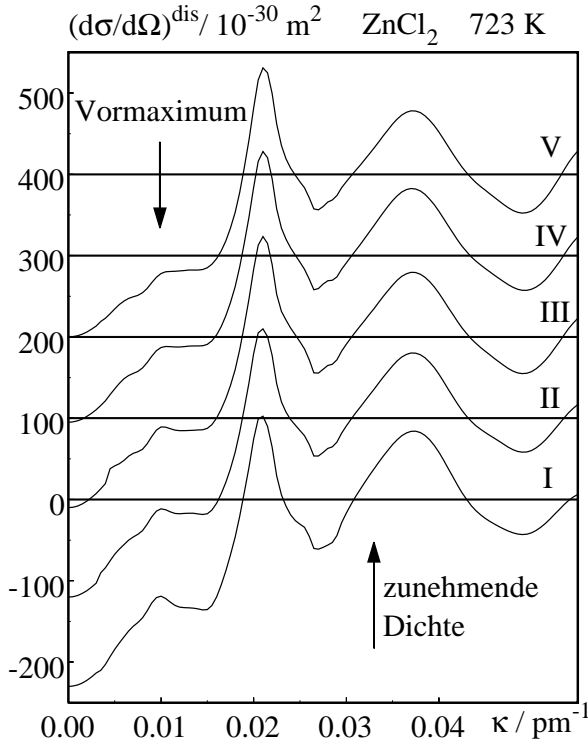
relationsfunktion mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsuntersuchungen von A. Lemke bei 623 und 873 K verglichen [164]. Es zeigte sich, daß unter Verwendung eines neu entwickelten effektiven Paarpotentials die Flüssigkeitsstruktur über einen weiten Temperaturbereich beschrieben werden kann. Durch Einführung eines oszillierenden Potentials für die Zink-Zink Wechselwirkung konnte sogar das Vormaximum im Strukturfaktor und der verkürzte Zink-Zink Abstand sehr gut reproduziert werden.

Auf eine andere Möglichkeit, die Struktureigenschaften von Zinkchlorid zu erklären, weisen Arbeiten von Wilson und Madden [168] hin. Die Ergebnisse ihrer molekular-dynamischen Simulationen belegen, daß sowohl der kurze Zink-Zink Abstand als auch das Vormaximum im Zink-Zink Strukturfaktor unter Berücksichtigung von Polarisierungseffekten qualitativ nachvollzogen werden kann. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente sollen der genaueren Betrachtung dieser verschiedenen Ansätze und zum Test neuer Potentialmodelle für Zinkchlorid dienen.

### 8.3 Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente

Die Verlässlichkeit der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente wird durch die gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten von Badyal und Howe [55] und Biggin und Enderby [56], die bereits in Abbildung 4.6 dargestellt wurde, belegt. Die vollständig korrigierten Distinct-Terme der fünf untersuchten thermodynamischen Zustände aus Tabelle 3.5 sind in Abbildung 8.2 dargestellt.

Bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen ist das Vormaximum bei  $\sim 0.01 \text{ pm}^{-1}$  deutlich zu erkennen. Die Erhöhung des Druckes bzw. der Dichte bewirkt eine Reduktion der Höhe des Vormaximums und eine sehr schwache Verschiebung des Vormaximums zu größeren  $\kappa$ -Werten. Diese Dichteabhängigkeit wird später diskutiert. Im Bereich großer  $\kappa$ -Werte, in dem die Distinct-Terme durch die Struktur der  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraeder bestimmt werden, zeigen die experimentellen Daten keine Dichteabhängigkeit. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß die Struktur der  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraeder bei Erhöhung des Druckes bis 4000 bar keiner signifikanten Veränderung unterliegt.

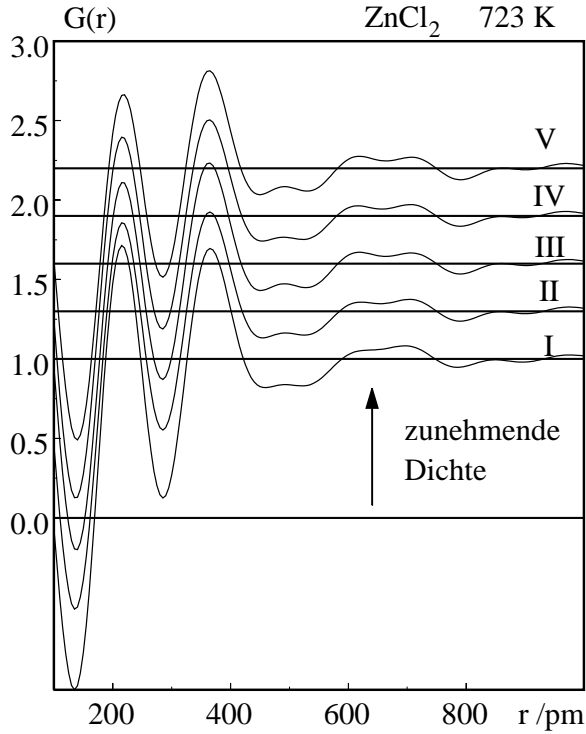


**Abbildung 8.2:** *Distinct-Terme von Zinkchlorid bei 723 K unter Normaldruck und bis 4000 bar (Dichten siehe Tabelle 3.5). Funktionen um  $100 \cdot 10^{-30} \text{m}^2$  verschoben.*

In Abbildung 8.3 sind die entsprechenden Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  der fünf untersuchten thermodynamischen Zustände dargestellt. Sie wurden nach Gleichung 2.23 mit einer Grenze von  $\kappa_{\text{max}} \approx 0.054 \text{pm}^{-1}$  berechnet und setzen sich nach Gleichung 2.24 mit den Streulängen nach F. Sears [8] aus den Atomparkorrelationsfunktionen folgendermaßen zusammen:

$$G(r) = 0.353 g_{\text{ZnCl}} + 0.595 g_{\text{ClCl}} + 0.052 g_{\text{ZnZn}} \quad (8.1)$$

Der beschränkte  $\kappa$ -Bereich ( $0 < \kappa < 0.054 \text{pm}^{-1}$ ) bewirkt eine niedrige Auflösung der Gesamtatomparkorrelationsfunktionen und somit eine Verbreiterung der Maxima und verstärkte Abbrucheffekte der Fouriertransformation. Trotzdem kann die Druck- und Dichteabhängigkeit quantitativ betrachtet werden. Die Höhe und die Position der ersten beiden Maxima sind nahezu druckunabhängig. Somit wird die Annahme, daß sich die Struktur der  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraeder bei Erhöhung des Druckes bis zu 4000 bar nicht verändert, bestätigt. Das erste Maximum,



**Abbildung 8.3:** Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  von Zinkchlorid bei  $723 \text{ K}$  unter Normaldruck und bis  $4000 \text{ bar}$  (Dichten siehe Tabelle 3.5). Funktionen um  $0.3$  Einheiten verschoben.

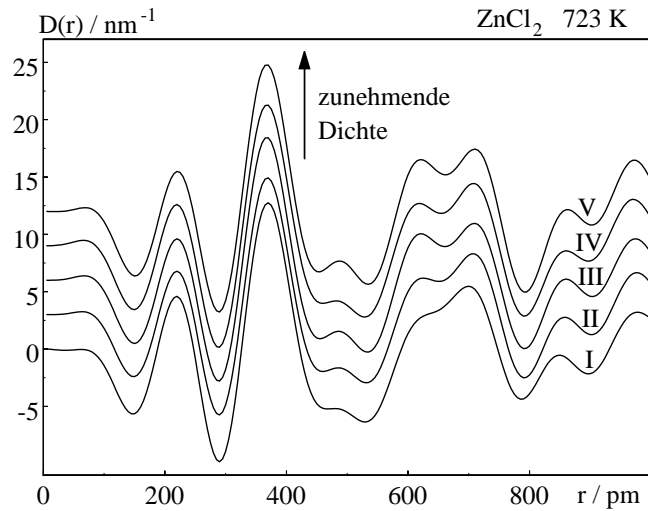
das durch den Zn-Cl-Abstand im Tetraeder bewirkt wird, liegt mit  $217 \text{ pm}$  bei einem niedrigeren Wert als die Werte ( $\sim 230 \text{ pm}$ ), die in früheren Untersuchungen [55, 56, 154, 156–164] bestimmt wurden. Dies ist aufgrund des beschränkten  $\kappa$ -Bereichs nicht weiter verwunderlich und wird vor allem durch Abbrucheffekte der Fouriertransformation bewirkt. Die Koordinationszahl, die mit Anpassungen von Gaußkurven an das erste Maximum bestimmt wurde, beträgt bei allen untersuchten Zuständen vier und ist somit in guter Übereinstimmung mit  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraedern als Strukturelement.

Änderungen bei Variation der Dichte zeigen sich im mittleren Abstandsbereich ( $r > 500 \text{ pm}$ ). Um diese kleinen Änderungen zu verdeutlichen, wurden die Funktionen  $D(r)$  nach Gleichung 8.2 berechnet:

$$D(r) = 4\pi Cr^2(G(r) - 1). \quad (8.2)$$

Die resultierenden Funktionen  $D(r)$  sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Mit zuneh-

mender Dichte ist die Zunahme eines Maximums bei  $\sim 500$  pm, einer Schulter bei  $\sim 650$  pm und die Abnahme des Minimums bei  $\sim 800$  pm zu beobachten.



**Abbildung 8.4:** Funktion  $D(r)$ , die nach Gleichung 8.2 definiert ist, von Zinkchlorid bei den Zuständen aus Tabelle 3.5. Funktionen um  $3.0 \text{ nm}^{-1}$  nach oben verschoben.

In den Monte Carlo Simulationen von Bassen et al. [167] an geschmolzenem Zinkchlorid wurde gezeigt, daß Dichtefluktuationen in der Zink-Substruktur im mittleren Abstandsbereich für die Abbildung des Vormaximums im Distinct-Term verantwortlich sind. Die Ergebnisse der Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente zeigen aufgrund der beobachteten Erniedrigung des Vormaximums und der Änderungen der Gesamtatomparkorrelationsfunktionen im mittleren Abstandsbereich, daß der Druck einen starken Einfluß auf die Zink-Substruktur hat. Vermutlich bewirkt die starke Druckzunahme eine Reduktion der Dichtefluktuationen in dieser Substruktur. Die zugrundeliegenden strukturellen Veränderungen, beispielsweise eine Veränderung des mittleren Zn-Cl-Zn Winkels der eckenverknüpften Tetraeder, kann aus den Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Da die Ausbildung eines Vormaximums als deutlicher Hinweis auf eine Substruktur der Zinkatome gewertet werden kann, die auf Polarisierungseffekte zurückgeführt wird, und aktuelle Computersimulationen sich mit dieser Frage beschäftigen, stellen die Ergebnisse Referenzdaten für Untersuchungen an geschmolzenem Zinkchlorid dar.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

Die Kombination aus Neutronenbeugungs- und Hochdrucktechniken bietet die Möglichkeit struktureller Untersuchungen von flüssigen und überkritischen Systemen. Die ermittelten Strukturdaten, wie der Distinct-Term und die Gesamtatomparkorrelationsfunktion, liefern Informationen über die Nahordnung der untersuchten Systemen in einem weiten thermodynamischen Bereich. In Ergänzung mit theoretischen Rechnungen und Computersimulationen ist nicht nur ein genaues Bild der Anordnung der Atome und Moleküle zugänglich, sondern es können auch Rückschlüsse auf die grundsätzlichen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten und deren Einfluß auf die makroskopischen und mikroskopischen Eigenschaften gezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit fanden mehrtägige Meßaufenthalte am Forschungsreaktor des Instituts Laue-Langevin (Grenoble, Frankreich) und an der britischen Spallationsquelle ISIS (Oxford, England) statt. Dort wurden Beugungsexperimente an überkritischem Argon unter Verwendung des Isotops Argon-36, an Fluorwasserstoff unter Verwendung von Deuteriumfluorid und an geschmolzenem Zinkchlorid durchgeführt. Zwei unterschiedliche Hochdruckapparaturen wurden eingesetzt. Eine Apparatur basierte auf einer Druckzelle, bestehend aus einer Ti/Zr-Legierung, die für Experimente bis Temperaturen von 200° C und bis zu Drücken von 1000 bar ausgelegt ist. Modifikationen an dieser Hochdruckapparatur, die zur Untersuchung des hochgiftigen und korrosiven Deuteriumfluorid notwendig waren, sind ausführlich beschrieben. Eine zweite Hochdruckapparatur, bestehend aus einer Legierung namens Udimet 700, wurde in Kooperation mit dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe neu ent-



---

wickelt und ist für Untersuchungen an Salzschnelzen bei Temperaturen bis 630° C und Drücken bis 5000 bar konzipiert. Diese Apparatur wurde erfolgreich durch die Experimente an Zinkchlorid getestet und wird ausführlich dargestellt. Die Experimente an Zinkchlorid stellen die ersten Hochdruck-Beugungsexperimente an geschmolzenen Salzen dar.

Die Daten der Beugungsexperimente an überkritischem Argon-36, Deuteriumfluorid, Zinkchlorid, und zusätzlich die Daten früherer Hochdruck-Neutronenbeugungsexperimente an Propan, einer Propan/Methan- sowie Ethan/Methan-Mischung wurden ausgewertet. Die Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen einer großen Zahl verschiedener thermodynamischer Zustände wurden mit einer hohen experimentellen Genauigkeit ermittelt. Im Fall der molekularen Systeme (Propan, Propan/Methan, Ethan/Methan, Deuteriumfluorid) konnten die Molekülstrukturen bestimmt werden, die für alle untersuchten Systeme und thermodynamischen Zustände gut mit Literaturdaten übereinstimmen. Nach Abtrennung der intramolekularen Anteile konnte die Dichte- bzw. Temperaturabhängigkeit der mikroskopischen Struktur der untersuchten Systeme bestimmt werden.

Deutliche Effekte ergaben die Experimente an Deuteriumfluorid und Zinkchlorid. Für Deuteriumfluorid wurde eine starke Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbrücken gefunden, die sich vor allem durch eine Reduktion der Wasserstoffbrücken pro Molekül im überkritischen Zustandsbereich bemerkbar macht. Im Fall des geschmolzenen Zinkchlorids ist eine deutliche Verringerung des sogenannten "Vor-maximums" im Distinct-Term, der bereits Anlaß zu einigen theoretischen und experimentellen Arbeiten war, mit Zunahme des Druckes bis 4000 bar zu finden.

Zusätzlich wurden statistisch-mechanische Rechnungen an Argon und Monte Carlo Simulationen an Propan, der Propan/Methan- sowie der Ethan/Methan-Mischung durchgeführt und die Ergebnisse mit den Neutronenbeugungsdaten verglichen. Die statistisch-mechanischen Rechnungen zeigen, daß unter Verwendung von Lennard-Jones Potentialen keine korrekte Beschreibung der Nahordnung des überkritischen Argons über den gesamten untersuchten Dichtebereich erhalten werden kann. Sehr gute Ergebnisse lieferte hingegen die Verwendung eines Potentials aus ab initio Rechnungen. Außerdem konnte durch Vergleich der Neutronenbeugungsdaten mit molekular-dynamischen Simulationen gezeigt werden, daß Mehrkörpereffekte sogar bei Zuständen mit hoher Dichte in überkritischem

Argon eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Ergebnisse der Monte Carlo Simulationen an den niederen Alkanen und der Vergleich mit den Neutronenbeugungsdaten wiesen im Fall des Propans darauf hin, daß neueste Potentialmodelle für Alkane, die eine Anisotropie der  $\text{CH}_n$ -Gruppen berücksichtigen, anderen Potentialmodellen in der strukturellen Beschreibung der überkritischen Alkane überlegen sind. Dies wird auch durch die Ergebnisse der Simulationen an der Propan/Methan-Mischung bestätigt. Simulationen an der Ethan/Methan-Mischung unter Verwendung verlässlicher Potentiale für die reinen Komponenten konnten als Hinweis gewertet werden, daß die traditionellen Mischungsregeln von Lorentz-Berthelot nur eingeschränkt auf Mischungen von niederen Alkanen angewendet werden können.

# Kapitel 10

## Abstract

The combination of high pressure techniques and neutron diffraction has been shown to be an excellent method for the study of changes of the microscopic structure of liquids over a broad range of densities, since neutrons can penetrate thick-walled sample containers and offer the possibility to separate the partial correlation functions of binary systems or molecular fluids by isotopic substitution techniques. The motivation for the series of neutron diffraction experiments is the lack of experimental data on the structure of liquid and supercritical systems over a broad range of states, which are necessary to test theories of liquids, presented in the last decades.

The high pressure diffraction experiments were performed on the D4B diffractometer at the high flux reactor of the Institute Laue-Langevin (ILL) in Grenoble and at the SANDALS time-of-flight diffractometer at the pulsed neutron source ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, United Kingdom). The scattered intensities of argon-36, deuterated propane, a deuterated propane + methane mixture, a deuterated ethane + methane mixture, deuterium fluoride and zinc chloride over a broad range of supercritical and liquid thermodynamic states were measured. The distinct terms and the total atom pair correlation functions of all thermodynamic states were determined. According to the knowledge of the author the experiments on zinc chloride were the first high-pressure diffraction experiments on molten salts. A short description of the experimental setup is given. In addition to the neutron diffraction experiments, Monte Carlo simulations on the three alkane systems were performed.

## Basic relations

In this section, we give a brief survey of the theory of neutron diffraction by liquids [3–7], as far as it is necessary for defining the quantities, which we will use in the following sections. We consider a molecular liquid of number density  $C$ , the molecules with the mole fraction  $x_i$  consisting of  $m_i$  atoms. The short-range order of the liquid can be described by a set of atom pair correlation functions  $g_{\alpha\beta}(r)$ , which give the relative probability to find an atom of the sort  $\beta$  in the distance  $r$  from an atom of the sort  $\alpha$ . The weighted sum of all atom pair correlation functions,  $G(r)$ , denoted in the following with ‘total atom pair correlation function’, is obtained by Fourier transformation of the distinct term  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{coh}}^{\text{dis}}$ , which is a function of momentum transfer  $\kappa$  and can be determined by diffraction experiments:

$$G(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sum_{\alpha=1}^{m_i} \sum_{\beta=1}^{m_j} \bar{b}_{\text{coh},i\alpha} \bar{b}_{\text{coh},j\beta} g_{i\alpha j\beta}(r); \quad (10.1)$$

$$G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 C \left( \sum_{i=1}^n x_i \sum_{\alpha=1}^{m_i} b_{\text{coh},i\alpha} \right)^2} \int_0^{\kappa_{\text{max}}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}}^{\text{dis}} j_0(\kappa r) \kappa^2 d\kappa; \quad (10.2)$$

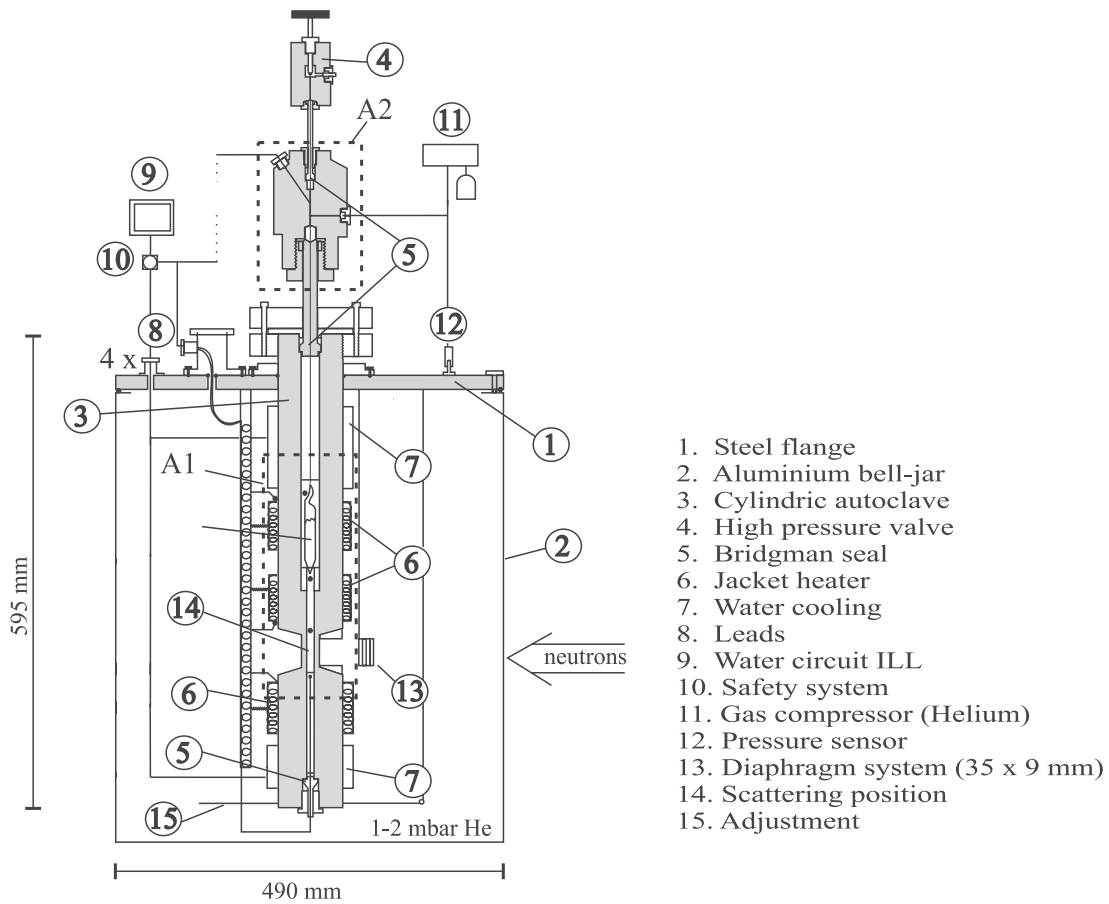
$$\bar{b}_{\text{coh},i\alpha} = \frac{b_{\text{coh},i\alpha}}{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{\alpha=1}^{m_i} b_{\text{coh},i\alpha}}; \quad (10.3)$$

where  $b_{\text{coh},i\alpha}$  is the coherent scattering length of atom  $\alpha$  of molecule  $i$  and  $j_0(\kappa r) = \sin(\kappa r)/(\kappa r)$  is the spherical Bessel function of zeroth order [169].

## Experiment

The high pressure neutron experiments were performed with two different experimental arrangements. The scattering experiments on argon, propane, propane + methane mixture, ethane + methane mixture and deuterium fluoride were performed with a well-proved high-pressure equipment [27,44,80,81,170], which consists of a cylindrical pressure cell, made of a Ti-Zr zero alloy. This high-pressure equipment is described elsewhere [44].

The neutron experimental setup with which we determined the scattered intensities of the highly corrosive molten zinc chloride at the diffractometer D4B at the

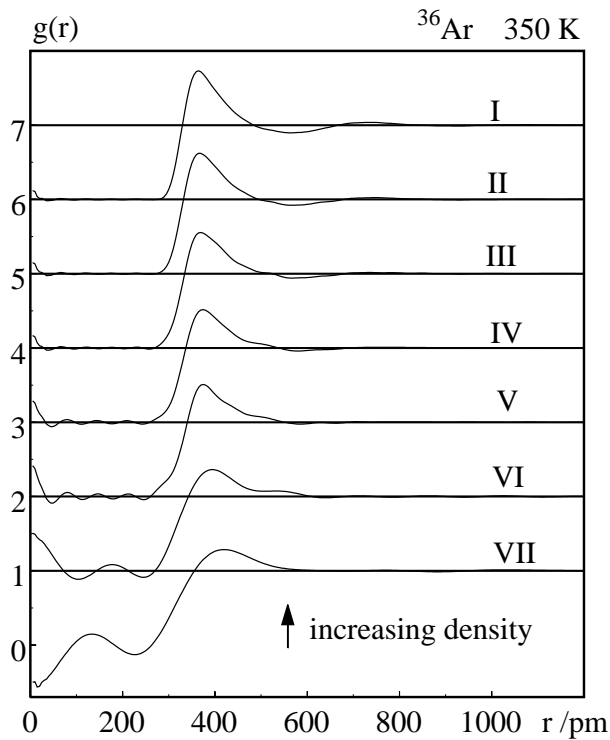


**Figure 10.1:** The high pressure apparatus, designed for neutron diffraction experiments on corrosive liquids at temperatures up to 900 K and pressures up to 5000 bar. A1: sample environment. A2: top of the autoclave.

Institute Laue-Langevin in Grenoble is depicted in Figure 10.1. The apparatus is mounted on a steel flange (1), which can be fixed on the aluminum bell-jar (2) of the instrument D4B (ILL). Therefore a fast installation of the high pressure apparatus with well defined geometry is possible. The apparatus consists of a cylindric autoclave (3) with the sample, the pressure supply and a cell opening mechanism. A detailed description of the apparatus is found in [171].

**Table 10.1:** Phase point, temperature  $T$ , number density  $C$ , mass density  $\rho$  and pressure  $p$ , characterizing the investigated thermodynamic states of argon-36 at a temperature of  $T = 350$  K. The  $pVT$ -data are calculated from data of natural argon [30] with the assumption that the number densities at given pressures are equal.

Phase point	$C$ [ $\text{nm}^{-3}$ ]	$\rho$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$p$ [bar]
I	12.3	0.735	877
II	10	0.598	606
III	8	0.478	433
IV	6	0.359	302
V	4	0.239	193
VI	2	0.122	95
VII	1.05	0.060	50



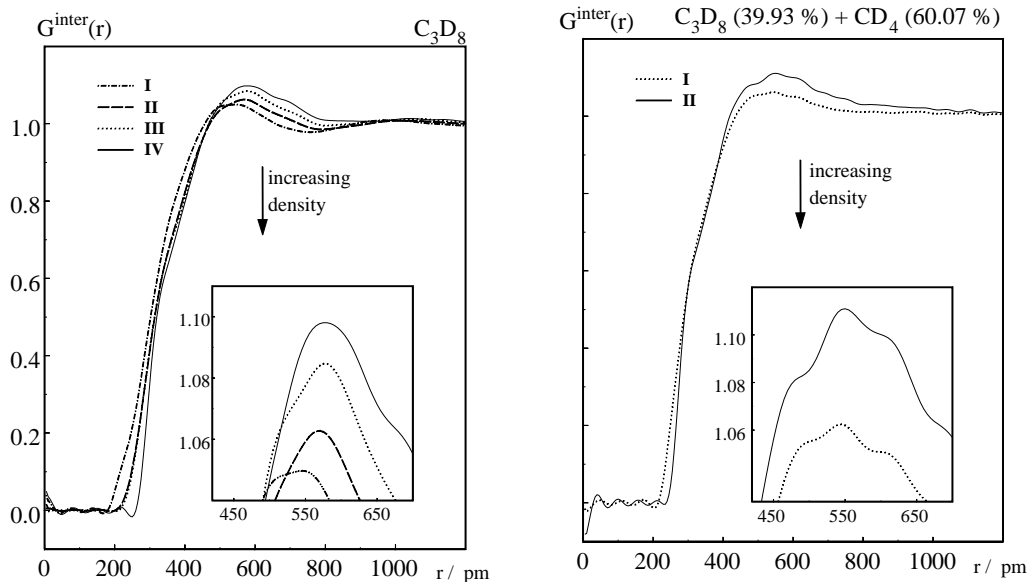
**Figure 10.2:** The atom pair correlation functions of argon at the investigated thermodynamic states (see Table 10.1).

## Argon

The very good scattering properties of the isotope argon-36 enable us to determine the atom pair correlation functions over a broad range of densities with a high statistical accuracy. The seven investigated states are listed in Table 10.1.

The atom pair correlation functions are depicted in Figure 10.2 and show a significant density dependence. The results of theoretical calculations [84] and molecular dynamics computer simulations [73] give quantitative agreement over the whole investigated range of thermodynamic states. On experimental side, the excellent agreement confirms the high reliability of the experimental arrangement and the data evaluation.

## Alkanes



**Figure 10.3:** Intermolecular total atom pair correlation functions. States see Table 10.2.

Motivated by the lack of diffraction data on simple alkanes, we performed high pressure neutron diffraction experiments on supercritical deuterated propane, on

a supercritical mixture of deuterated propane and deuterated methane and on a supercritical mixture of deuterated ethane and deuterated methane. The thermodynamic states of all investigated states are listed in Table 10.2.

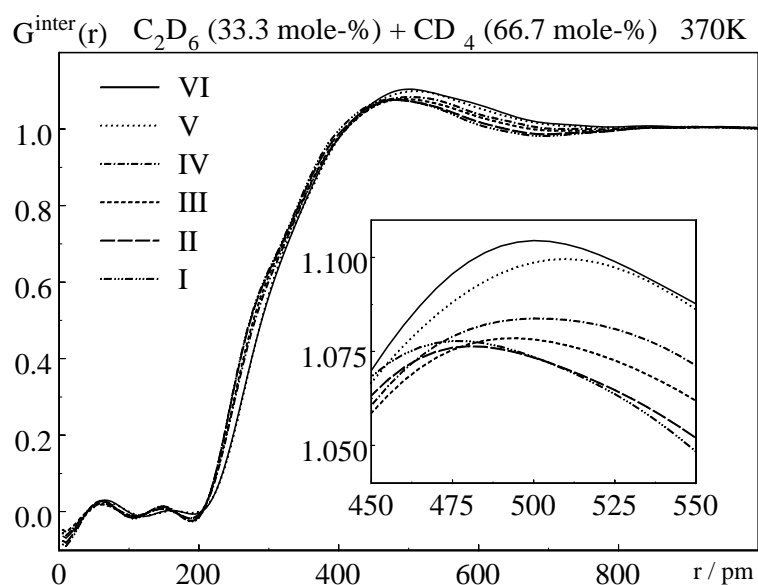
**Table 10.2:** Phase point, temperature  $T$ , number density  $C$ , mass density  $\rho$  and pressure  $p$  of the investigated thermodynamic states of deuterated propane, the deuterated mixture of propane (39.93 mole-%) and methane (60.07 mole-%) and the deuterated mixture of ethane (33.3 mole-%) and methane (66.7 mole-%). The  $pVT$ -data are calculated from data of the non-deuterated species [31–37] with the assumption that the number densities at given pressures are equal.

Phase point	$T / \text{K}$	$C / \text{nm}^{-3}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$p / \text{bar}$
Propane				
I	370	7.57	0.73	861
II	"	5.78	0.56	135
III	"	5.10	0.49	67
IV	400	3.40	0.32	70
Propane (39.93 mole -%) and Methane (60.07 mole-%)				
I	370	5.62	0.185	219
II	"	3.36	0.11	125
Ethane (33.3 mole -%) and Methane (66.7 mole-%)				
I	370	8.4	0.35	514
II	"	7.6	0.32	395
III	"	6.0	0.25	260
IV	"	5.1	0.21	215
V	"	3.6	0.16	163
VI	"	3.4	0.14	143

The intra- and intermolecular structures are determined over a broad range of densities and the density dependence of the intermolecular structure is discussed. The total atom pair correlation functions of all investigated states are depicted in Figure 10.3 and 10.4.

Monte Carlo simulations with various *united-atoms* potential for propane, taken





**Figure 10.4:** Intermolecular total atom pair correlation functions. States see Table 10.2.

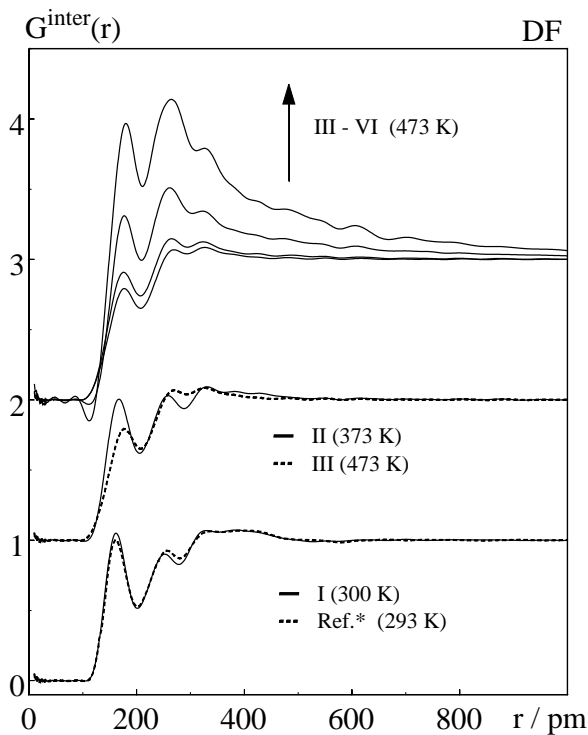
from literature, are performed on the pure propane as well as on the mixture of propane and methane. The best results in comparison with the neutron diffraction data are obtained by the potential according to the AUA4 force field, which was recently proposed by Ungerer et al. [100]. In case of the ethane + methane mixture recently developed *united-atoms* potentials were tested by Monte Carlo simulations. Discrepancies of the simulated and experimental determined intermolecular structures are an indication that the standard Lorentz-Berthelot combining rules cannot be applied in the case of the ethane + methane mixture.

## Deuterium fluoride

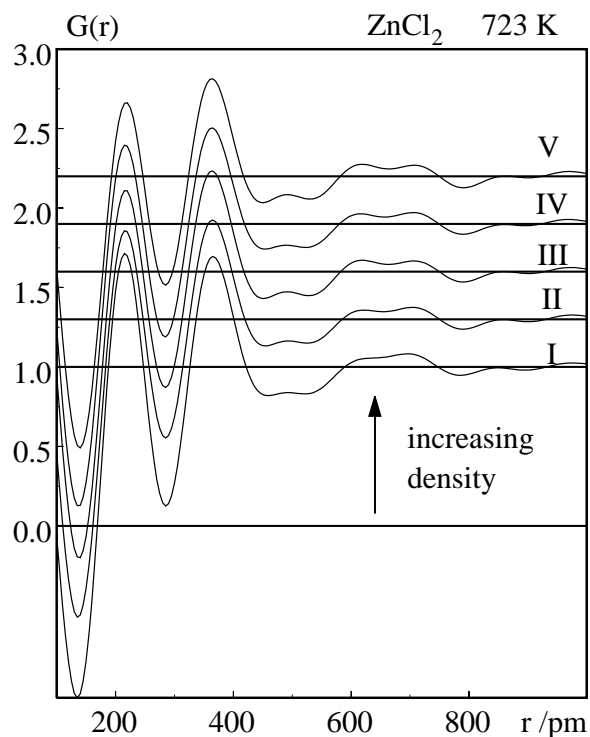
The high-pressure cell was protected from the very corrosive deuterium fluoride with a thin copper liner. The scattering intensities at six different states listed in Table 10.3 were measured.

**Table 10.3:** Phase point, temperature  $T$ , number density  $C$ , mass density  $\rho$  and pressure  $p$  of the investigated thermodynamic states of deuterium fluoride. The  $pVT$ -data are calculated from data of hydrogen fluoride [40, 41] with the assumption that the number densities at given pressures are equal. For reference the critical constants [39, 40] are  $T_C=461$  K,  $p_C=63$  bar and  $\rho_C=0.29$  g cm $^{-3}$ . Boiling point at 292.7 K [41].

Phase point	T / K	C / nm $^{-3}$	$\rho$ / g cm $^{-3}$	P / bar
I	300	29.0	1.01	>2
II	373	24.0	0.836	>12.0
III	473	24.0	0.836	319.0
IV	"	19.5	0.679	166.0
V	"	12.0	0.418	84.0
VI	"	7.1	0.248	78.0



**Figure 10.5:** Intermolecular total atom pair correlation functions of the six investigated states (see Table (10.3)). (\*: data taken from Deraman et al. [54]).



**Figure 10.6:** Intermolecular total atom pair correlation functions of the investigated states (see Table (10.4)). Each curve shifted by 0.3.

The intra- and intermolecular parts of microscopic structure of liquid and supercritical deuterium fluoride were separated. The *intramolecular* structure is only weakly influenced by the variation of temperature and density in the observed thermodynamic range. The comparison of the *intermolecular* total atom pair correlation functions, which are depicted in Figure 10.5, indicates a strong reduction of the number of hydrogen bonds in deuterium fluoride on increasing the temperature and significant changes of the structure of the hydrogen bonded species in passing from the liquid to the supercritical region.

## Zinc chloride

The use of the pressure cell makes it possible to determine the total atom pair correlation functions of molten zinc chloride at five different thermodynamic states at 723 K and pressures up to 4000 bar.

**Table 10.4:** Phase point, number density  $C$ , mass density  $\rho$  and pressure  $p$  of the investigated thermodynamic states of zinc chloride at 723 K. The densities are taken from Aich [42]. For reference:  $\text{ZnCl}_2$  melts at 591 K.

Phase point	$C / \text{nm}^{-3}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$P / \text{bar}$
I	10.8	2.436	$\sim 1$
II	11.3	2.548	1000
III	11.7	2.640	2000
IV	12.1	2.726	3000
V	12.4	2.796	4000

While the structure of the  $\text{ZnCl}_4$  tetrahedra in the molten zinc chloride shows no pressure dependence, a reduction of the height of the pre-peak of the distinct terms with increasing pressure was found. Moreover, the total atom pair correlation functions, which are depicted in Figure 10.6, show significant changes in the intermediate-range order. This is in good agreement with recent computer simulations [167].

# Anhang A: Konstanten

Zusammensetzung von Udimet 700 in Gew.- %:

51% Ni + 15% Cr + 17% Co + 5% Mo + 3.5% Ti + 4.5% Al + 4% Fe

Berechnung der Schwächungskoeffizienten  $\mu_S$  und  $\mu_T$ :

$$\mu_S = C \sum_{\alpha=1}^m \sigma_S, \quad \mu_T = \mu_S + C \sum_{\alpha=1}^m \sigma_{abs}$$

**Tabelle 1:** Debye-Waller Faktoren der Propan/Methan-Mischung bei Zustand I aus Tabelle 3.3. Bezeichnung der Abstände aus Abbildung 6.1.

Atom / [Å]	D1	D2	D3	C2	D4	D5	C3	D6	D7	D8
C1	0.2203	0.2203	0.2203	0.0808	0.1303	0.1303	0.1519	0.1049	0.1736	0.1736
D1	-	0.2933	0.2933	0.1553	0.3096	0.3096	0.1049	0.2405	0.2031	0.2031
D2	-	-	0.2933	0.1553	0.1176	0.1884	0.1736	0.2031	0.3437	0.3037
D3	-	-	-	0.1553	0.1884	0.1176	0.1736	0.2031	0.3037	0.3437
C2	-	-	-	-	0.1094	0.1094	0.0808	0.1553	0.1553	0.1553
D4	-	-	-	-	-	0.0067	0.1303	0.3096	0.1176	0.1884
D5	-	-	-	-	-	-	0.1303	0.3096	0.1884	0.1176
C3	-	-	-	-	-	-	-	0.2203	0.2203	0.2203
D6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2933	0.2933
D7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2933

**Tabelle 2:** Debye-Waller Faktoren  $n$  der Ethan/Methan-Mischung bei Zustand I aus Tabelle 3.3. Bezeichnung der Abstände aus Abbildung 6.5.

Abstand $n$ [Å]	C1D1	C1C2	D1C2	D1D2	D1D4	D1D6	DD (Methan)	CD (Methan)
	0.006	0.023	0.049	0.251	0.116	0.170	0.155	0.65

**Tabelle 3:** Zusammenfassung der zur Auswertung der Messung an Argon-36 verwendeten Konstanten.  $m_{eff}$ : effektive Masse für die Korrektur auf inelastische Effekte;  $f_1$ : Korrekturfaktor (s. Abschnitt 4.5.1);  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}$ : kohärenter differentieller Streuquerschnitts;  $b_{koh,ink}$ : kohärente und inkohärente Streulängen. Temperatur  $T = 350$  K. Experiment am Diffraktometer D4B mit einer Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls  $\lambda = 0.7041$  Å.

Zustand	I	II	III	IV	V	VI	VII
Druck $p$ [bar]	877	606	433	302	193	95	50
Teilchendichte $C$ [ $\text{nm}^{-3}$ ]	12.3	10.0	8.0	6.0	4.0	2.0	1.05
Massendichte $\rho$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	0.735	0.598	0.478	0.359	0.239	0.120	0.060
Schwächungskoeff. $\mu_S$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	95.8	77.9	62.3	46.7	31.2	15.6	8.2
Schwächungskoeff. $\mu_T$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	98.3	79.9	64.0	48.0	32.0	16.0	8.4
$C \cdot (\sum b_{koh})^2$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	7.63	6.20	4.96	3.72	2.48	1.24	0.65
$m_{eff}$ [a. m. u.]	14.0	15.5	17.0	19.0	-	-	-
$f_1$	1.15	1.10	1.08	1.05	-	-	-
$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}$ [ $10^{-30} \text{m}^2$ ]	203	303	407	509	590	620	620
$\sum b_{koh}^2$ [ $10^{-30} \text{m}^2$ ]	620.0						
$\sum b_{ink}^2$ [ $10^{-30} \text{m}^2$ ]	0.0						

**Tabelle 4:** Zusammenfassung der zur Auswertung der Messung an deuteriertem Propan verwendeten Konstanten.  $m_{eff}$ : effektive Masse für die Korrektur auf inelastische Effekte;  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}$ : kohärenter differentieller Streuquerschnitts;  $b_{koh,ink}$ : kohärente und inkohärente Streulängen. Experiment am Diffraktometer SANDALS.

Zustand	I	II	III	IV
Temperatur T [K]	370	370	370	400
Druck p [bar]	861	135	67	70
Teilchendichte C [nm <sup>-3</sup> ]	7.6	5.8	5.1	3.4
Massendichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	0.73	0.56	0.49	0.32
$C \cdot (\sum b_{koh})^2$ [m <sup>-1</sup> ]	44.4	31.0	27.4	18.3
$m_{eff}$ [a. m. u.]			5	
$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}$ [10 <sup>-30</sup> m <sup>2</sup> ]	505	2139	4897	278240
$\sum b_{koh}^2$ [10 <sup>-30</sup> m <sup>2</sup> ]			488.5	
$\sum b_{ink}^2$ [10 <sup>-30</sup> m <sup>2</sup> ]			130.6	

**Tabelle 5:** Zusammenfassung der zur Auswertung der Messung an der Propan/Methan-Mischung verwendeten Konstanten.  $m_{eff}$ : effektive Masse für die Korrektur auf inelastische Effekte;  $b_{koh,ink}$ : kohärente und inkohärente Streulängen. Temperatur T= 370 K. Experiment am Diffraktometer SANDALS.

Zustand	I	II
Druck p [bar]	219	125
Teilchendichte C [nm <sup>-3</sup> ]	5.62	3.36
Massendichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	0.185	0.110
$C \cdot (\sum b_{koh})^2$ [m <sup>-1</sup> ]	13.7	8.2
$m_{eff}$ [a.m.u.]		5
$\sum b_{koh}^2$ [10 <sup>-30</sup> m <sup>2</sup> ]		328.5
$\sum b_{ink}^2$ [10 <sup>-30</sup> m <sup>2</sup> ]		91.4

**Tabelle 6:** Zusammenfassung der zur Auswertung der Messung an der Ethan/Methan-Mischung verwendeten Konstanten.  $m_{eff}$ : effektive Masse für die Korrektur auf inelastische Effekte;  $b_{koh,ink}$ : kohärente und inkohärente Streulängen. Temperatur  $T = 370$  K. Experiment am Diffraktometer D4B mit einer Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls von  $\lambda = 0.7025$  Å.

Zustand	I	II	III	IV	V	VI
Druck [bar]	514	395	260	215	163	143
Teilchendichte [ $\text{nm}^{-3}$ ]	8.4	7.6	6.0	5.1	3.6	3.4
Massendichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	0.35	0.32	0.25	0.21	0.16	0.14
Schwächungskoeff. $\mu_S$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	361.60	327.16	258.28	219.54	163.58	146.36
Schwächungskoeff. $\mu_T$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	361.62	327.19	258.30	219.56	163.59	146.37
$C \cdot (\sum b_{koh})^2$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	13.43	12.15	9.59	8.15	6.08	5.44
$m_{eff}$ [a.m.u.]	2.65	2.62	2.55	2.53	2.50	2.50
$\sum b_{koh}^2$ [ $10^{-30} \text{m}^2$ ]	266.5					
$\sum b_{ink}^2$ [ $10^{-30} \text{m}^2$ ]	76.2					

**Tabelle 7:** Zusammenfassung der zur Auswertung der Messung an Deuteriumfluorid verwendeten Konstanten.  $m_{eff}$ : effektive Masse für die Korrektur auf inelastische Effekte;  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}$ : kohärenter differentieller Streuquerschnitts;  $b_{koh,ink}$ : kohärente und inkohärente Streulängen. Experiment am Diffraktometer D4B mit einer Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls von  $\lambda = 0.7047$  Å.

Zustand	I	II	III	IV	V	VI
Temperatur T [K]	300	373	473	473	473	473
Druck p [bar]	>2	> 12.0	319	166	84	78
Teilchendichte C [ $\text{nm}^{-3}$ ]	29.0	24.0	24.0	19.5	12.0	7.1
Massendichte $\rho$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.01	0.836	0.836	0.679	0.418	0.248
Schwächungskoeff. $\mu_S = \mu_T$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.34	0.28	0.28	0.23	0.14	0.08
$C \cdot (\sum b_{koh})^2$ [ $\text{m}^{-1}$ ]	4.41	3.65	3.65	2.96	1.82	1.08
$m_{eff}$ [a.m.u.]	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3	3.1
$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}$ [ $\text{m}^2$ ]	116	234	2300	3700	14000	12500
$\sum b_{koh}^2$ [ $10^{-30} \text{m}^2$ ]	76.5					
$\sum b_{ink}^2$ [ $10^{-30} \text{m}^2$ ]	16.3					



**Tabelle 8:** Zusammenfassung der zur Auswertung der Messung an Zinkchlorid verwendeten Konstanten.  $F_{1,2}$ : Korrekturfaktoren (s. Abschnitt 4.5.4);  $b_{koh,ink}$ : kohärente und inkohärente Streulängen. Temperatur  $T= 723$  K. Experiment am Diffraktometer D4B mit einer Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls von  $\lambda = 0.705$  Å.

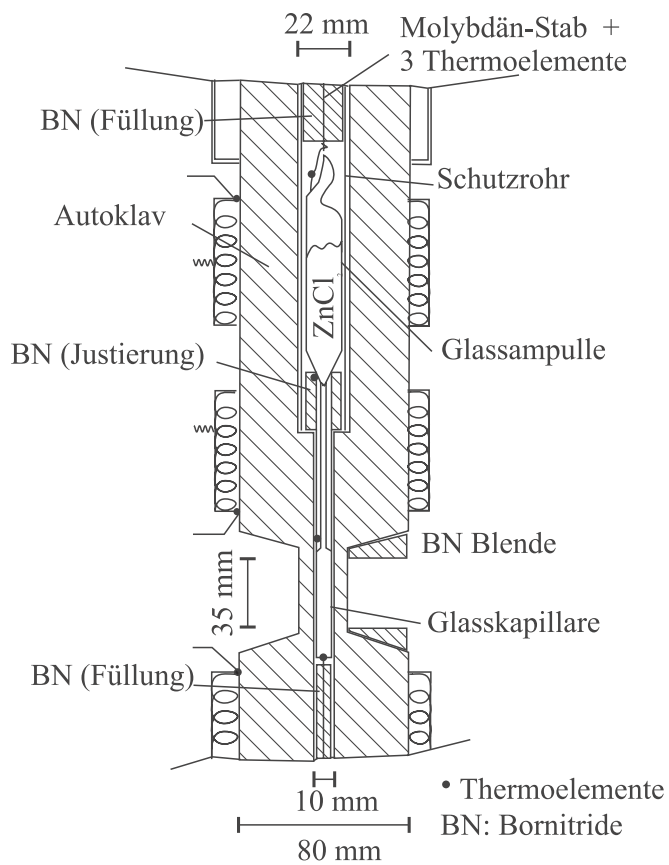
Zustand	I	II	II	IV	V
Druck p [bar]	Normal	1000	2000	3000	4000
Teilchendichte C [nm <sup>-3</sup> ]	10.8	11.3	11.7	12.1	12.4
Massendichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	2.44	2.55	2.64	2.72	2.80
Streuquerschnitt $\sigma_S$ [cm <sup>-1</sup> ]			37.8		
Streuquerschnitt $\sigma_T$ [cm <sup>-1</sup> ]			64.4		
$C \cdot (\sum b_{koh})^2$ [m <sup>-1</sup> ]	6.66	6.97	7.22	7.46	7.65
$F_1$			295000		
$F_2$	7600	6700	6500	6100	6000
$\sum b_{koh}^2$ [10 <sup>-30</sup> m <sup>2</sup> ]			215.7		
$\sum b_{ink}^2$ [10 <sup>-30</sup> m <sup>2</sup> ]			0.0		

**Tabelle 9:** Zusammenfassung der zur Auswertung notwendigen Konstanten des Vanadiumstabs und der Druckzellen aus Ti/Zr-Legierung und Udimet 700. Angaben für eine Wellenlänge von  $\lambda = 0.7$  Å.

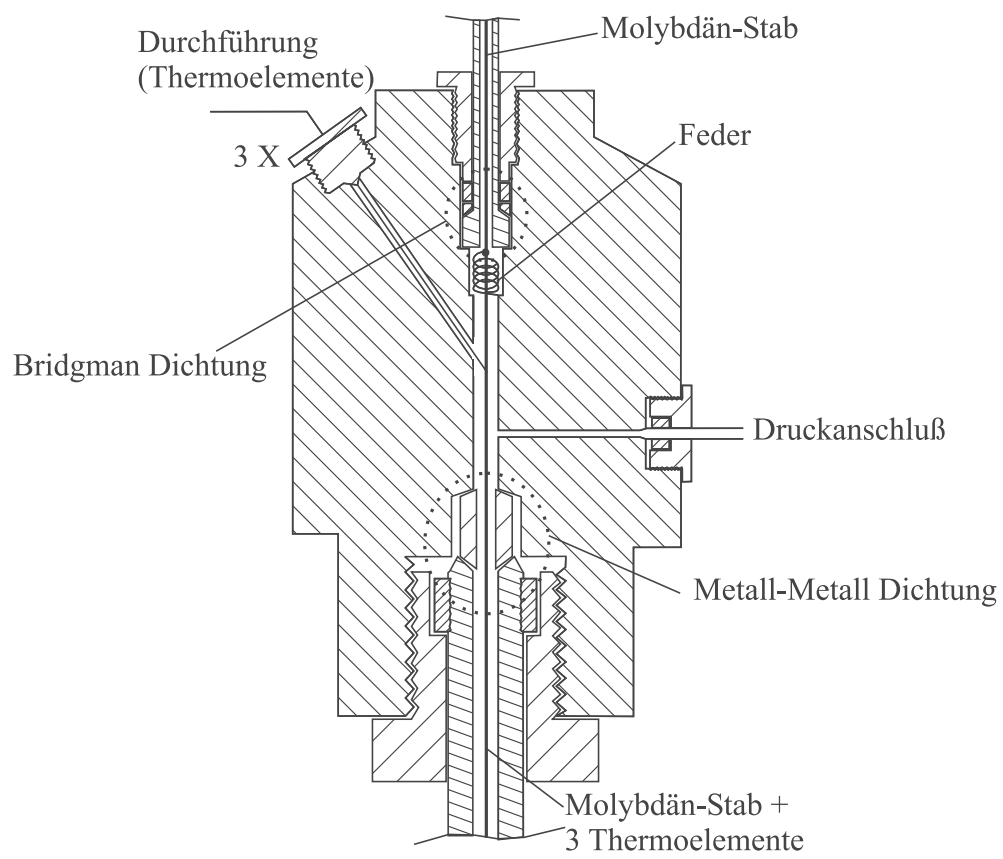
	Vanadium	TiZr	Udimet 700
Teilchendichte C [nm <sup>-3</sup> ]	72.2	50.8	86.3
Massendichte $\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	6.11	5.23	7.92
Schwächungskoeff. $\mu_S$ [m <sup>-1</sup> ]	36.8	25.6	37.9
Schwächungskoeff. $\mu_T$ [m <sup>-1</sup> ]	51.1	33.7	64.3

# Anhang B

## 1. Probenraum der Hochdruckapparatur



## 2. Autoklavenkopf der Hochdruckapparatur



# Literaturverzeichnis

- [1] D. A. McQuarrie, 1976, *Statistical Mechanics*, Harper & Rot, New York.
- [2] R. Scherm und B. Fåk, 1990, *Neutrons*, Vol. 1, ILL, Grenoble.
- [3] P. Chieux, 1978, *Topics in Current Physics: Neutron Scattering*, Springer-Verlag, Berlin.
- [4] C. Windsor, 1981, *Pulsed Neutron Scattering*, Academic Press, London.
- [5] P. A. Egelstaff, 1987, *Neutron Scattering*, Vol. 23, Academic Press, London.
- [6] W. Marshall und S. W. Lovesey, 1984, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford.
- [7] P. Chieux, 1993, *J. Mol. Struc.*, 296, 177.
- [8] V. F. Sears, 1992, *Neutron News*, 3, 3.
- [9] A. J. Lorentz, 1881, *Ann. Phys.*, 12, 127.
- [10] D. C. R. Berthelot, 1898, *Hebd. Séanc. Acad. Sci.*, 126, 1703.
- [11] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird, 1964, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York.
- [12] K. Goller, 1996, *Dissertation*, Universität Würzburg.
- [13] D. Chandler und H. C. Andersen, 1972, *J. Phys. Chem.*, 57, 1930.
- [14] L. J. Lowden und D. Chandler, 1973, *J. Chem. Phys.*, 59, 6587.
- [15] L. J. Lowden und D. Chandler, 1974, *J. Chem. Phys.*, 61, 5228.
- [16] D. Chandler, 1978, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29, 441.

- 
- [17] P. J. Rossky, 1985, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 36, 321.
- [18] F. Hirata und P. J. Rossky, 1981, *Chem. Phys. Lett.*, 83, 329.
- [19] B. M. Pettitt und P. J. Rossky, 1983, *J. Chem. Phys.*, 78, 7296.
- [20] D. Frenkel und D. Smith, 1996, *Understanding Molecular Simulation*, Clarendon Press, San Diego.
- [21] M. P. Allen und D. J. Tildesley, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford.
- [22] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Teller und E. Teller, 1953, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087.
- [23] A. Bassen, 1999, *Dissertation*, Universität Stuttgart.
- [24] K. Ibel (Editor), 1994, *Guide To Neutron research Facilities at ILL*, Institut Laue- Langevin, Grenoble.
- [25] A. K. Soper, W. S. Howells und A. C. Hannon, 1989, *Analysis of Time-of-Flight Diffraction from Liquid and Amorphous Samples*, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton.
- [26] I. Waldner, 1999, *Dissertation*, Universität Stuttgart.
- [27] G. Strauß, A. Bassen, H. Zweier, H. Bertagnolli, K. Tödheide, A. K. Soper und J. Turner, 1996, *Phys. Rev. E*, 53, 3505.
- [28] T. Bausenwein, H. Bertagnolli, A. David, K. Goller, H. Zweier, K. Tödheide und P. Chieux, 1994, *J. Chem. Phys.*, 101, 672.
- [29] M. Dekker, 1977, *High Pressure Technology*, Inc., New York.
- [30] V. A. Rabinovich, A. A. Vasserman, V. I. Nedostup und L. S. Veksler, 1988, *Thermodynamic Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon*, Springer Verlag, Berlin.
- [31] J. A. Beattie, W. C. Kay und J. Kaminski, 1937, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1589.
- [32] B. H. Sage, W. N. Lacey und J. G. Schaafsma, 1934, *Ind. Eng. Chem.*, 26, 214.

- [33] P. T. Eubank, T. R. Das und C. O. Reed, 1972, *Ad. Cryo. Eng.*, 18, 220.
- [34] P. Dittmar, F. Schulz und G. Strese, 1962, *Chem. Ing. Tech.*, 34, 437.
- [35] R. H. P. Thomas und R. H. Harrison, 1982, *J. Chem. Eng. Data.*, 27, 1.
- [36] F. Din, 1956, *Thermodynamic Functions of Gases*, Butterworths Scientific Publications, London.
- [37] B. H. Sage und W. N. Lacey, 1950, *Thermodynamic Properties of Lighter Paraffin Hydrocarbons and Nitrogen*, American Petroleum Institut, New York.
- [38] O. T. Bloomer, D. C. Gami und J. P. Darent, 1953, *Inst. Gas Tech. Res. Bull.*, 22, 2.
- [39] E. U. Franck und W. Spalhoff, 1956, *Z. Physikal. Chem.*, 8, 255.
- [40] E. U. Franck und W. Spalhoff, 1957, *Z. f. Elektrochemie*, 61, 348.
- [41] E. U. Franck, G. Wiegand und R. Gerhardt, 1999, *J. Supercritical Fluids*, 15, 127.
- [42] R. Aich, 1989, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe.
- [43] P. G. Tait, 1898, *Scientific Papers*, 42, 334.
- [44] T. Bausenwein, H. Bertagnolli, K. Tödheide und P. Chieux, 1991, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95, 577.
- [45] T. Bausenwein, 1992, *Dissertation*, Universität Würzburg.
- [46] D. F. R. Mildner, C. A. Pelizzari und J. M. Carpenter, 1977, *Acta Cryst.*, A33, 954.
- [47] F. G. Bischoff, M. L. Yeater und W. E. Moore, 1972, *Nucl. Sci. Eng.*, 48, 266.
- [48] J. G. Powles, 1979, *Mol. Phys.*, 37, 623.
- [49] G. M. Strauß, 1995, *Dissertation*, Universität Würzburg.
- [50] H. H. Paalman und C. J. Pings, 1962, *J. Appl. Phys.*, 33, 2635.

- [51] A. K. Soper und P. A. Egelstaff, 1980, *Nucl. Instr. and Meth.*, 178, 415.
- [52] J. U. Weidner, H. Geisenfelder und H. Zimmermann, 1971, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 75, 800.
- [53] T. Pfeiderer, 1997, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart.
- [54] M. Deraman, J. C. Dore, J. G. Powles, J. H. Holloway und P. Chieux, 1985, *Mol. Phys.*, 55, 1351.
- [55] Y. S. Badyal und R. A. Howe, 1993, *J. Phys. Condens. Matter*, 5, 7189.
- [56] S. Biggin und J. E. Enderby, 1989, *J. Phys. Chem.*, 14, 3129.
- [57] R. J. Meyer (Editor), 1928, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Edelgase*, Verlag Chemie, Berlin.
- [58] O. G. Peterson, D. N. Batchelder und R. O. Simmons, 1966, *Phys. Rev.*, 150, 703.
- [59] D. G. Henshaw, 1958, *Phys. Rev.*, 111, 1470.
- [60] A. Eisenstein und N. S. Gringrich, 1940, *Phys. Rev.*, 58, 307.
- [61] A. Eisenstein und N. S. Gringrich, 1942, *Phys. Rev.*, 62, 261.
- [62] D. G. Henshaw, D. G. Hust und N. K. Pope, 1953, *Phys. Rev.*, 92, 1229.
- [63] D. G. Henshaw, 1957, *Phys. Rev.*, 105, 976.
- [64] K. Skold, J. M. Rowe und G. Ostrowski, 1972, *Phys. Rev.*, A6, 1107.
- [65] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel und S. H. Koenig, 1973, *Phys. Rev. A*, 7, 2130.
- [66] H. Frederikze, J. B. van Tricht, A. A. van Well, R. Magli, P. Chieux und F. Barocchi, 1989, *Phys. Rev. Letters*, 62, 2612.
- [67] B. E. Kirstein und C. J. Pings, 1977, *J. Chem. Phys.*, 66, 5730.
- [68] P. G. Nikolaj und C. J. Pings, 1966, *J. Chem. Phys.*, 49, 1401.
- [69] R. A. Aziz und M. J. Slaman, 1986, *Mol. Phys.*, 58, 679.

- [70] D. E. Woon, 1993, *Chem. Phys. Lett.*, 204, 29.
- [71] J. A. Barker und D. Henderson, 1976, *Rev. Mod. Phys.*, 48, 587.
- [72] J. M. H. Levelt, 1960, *Physica*, 26, 361.
- [73] T. Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide, B. Kirchner, H. Huber und H. Fischer, 1999, *J. Chem. Phys.*, 111, 2641.
- [74] R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Seales und M. Welker, 1994, *Mol. Phys.*, 82, 689.
- [75] E. Ermakova, J. Solca, H. Huber und M. Welker, 1995, *J. Chem. Phys.*, 102, 4942.
- [76] E. Ermakova, J. Solca, H. Huber und D. Marx, 1995, *Chem. Phys. Lett.*, 246, 204.
- [77] B. Kirchner, E. Ermakova, J. Solca und H. Huber, 1998, *Chem. Eur. J.*, 4, 379.
- [78] D. E. Woon und T. H. Dunning, 1993, *J. Chem. Phys.*, 98, 1358.
- [79] D. E. Woon und T. H. Dunning, 1993, *J. Chem. Phys.*, 100, 2975.
- [80] H. Bertagnolli, I. Waldner, K. Tödheide und A. K. Soper, 1999, *Mol. Phys.*, 96, 1075.
- [81] H. Bertagnolli, I. Waldner, K. Tödheide und H. Fischer, 1998, *Mol. Phys.*, 94, 325.
- [82] G. Strauß, H. Zweier, H. Bertagnolli, T. Bausenwein, K. Tödheide und P. Chieux, 1994, *J. Chem. Phys.*, 101, 662.
- [83] T. Bausenwein, H. Bertagnolli, D. Gutwerk, K. Tödheide und P. Chieux, 1992, *Mol. Phys.*, 76, 127.
- [84] J.-M. Bomont, J.-L. Bretonnet, T. Pfeiderer und H. Bertagnolli, 2000, *J. Phys. Chem.*, 113, 6815.
- [85] V. V. Sychev, A. A. Vasserman, V. A. Zagoruchenko, A. D. Kozlov und G. A. Spiridonov, 1987, *Thermodynamic Properties of Methane*, Springer Verlag, Berlin.



- 
- [86] V. V. Sychev, A. A. Vasserman, V. A. Zagoruchenko, A. D. Kozlov und G. A. Spiridonov, 1987, *Thermodynamic Properties of Ethane*, Springer Verlag, Berlin.
- [87] Streng, 1971, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 357.
- [88] Maass und Wright, 1921, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1100.
- [89] R. V. G. Rao und S. K. Dutta, 1983, *Z. Phys. Chem.*, 264, 771.
- [90] R. Boese, H.-G. Weiß und D. Bläser, 1999, *Angew. Chem.*, 111, 1043.
- [91] I. Prigogine, A. Bellemans und V. Mathot, 1957, *The Molecular Theory of Solutions*, Amsterdam.
- [92] T. Boublik und F. Nezbeda, 1986, *Colln. Czech. Chem. Commun.*, 51, 2301.
- [93] A. L. Archer und G. Jackson, 1991, *Mol. Phys.*, 73, 881.
- [94] W. L. Jorgensen, 1981, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 335.
- [95] W. L. Jorgensen, J. D. Madura und C. J. Swenson, 1984, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6638.
- [96] G. Kaminski, E. M. Duffy, T. Matsui und W. L. Jorgensen, 1994, *J. Chem. Phys.*, 98, 13077.
- [97] S. K. Nath, F. A. Escobedo und J. J. de Pablo, 1998, *J. Phys. Chem.*, 108, 9905.
- [98] M. G. Martin und J. I. Siepmann, 1998, *J. Phys. Chem.*, 102, 2569.
- [99] B. Smit, S. Karaborni und J. I. Siepmann, 1995, *J. Phys. Chem.*, 102, 2126.
- [100] P. Ungerer, C. Beauvais, J. Delhommelle, A. Boutin, B. Rousseau und A. H. Fuchs, 2000, *J. Phys. Chem.*, 112, 5499.
- [101] J. Delhommelle, A. Boutin, B. Tavitian, A. P. Mackie und A. H. Fuchs, 1999, *Mol. Phys.*, 96, 1517.
- [102] H. Sun, 1998, *J. Phys. Chem.*, 102, 7338.
- [103] A. Habenschuss und A. H. Narten, 1986, *J. Chem. Phys.*, 85, 6022.

- [104] M. J. Hiza, R. C. Miller und A. J. Kidnay, 1979, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 84, 799.
- [105] D. R. Lide, 1960, *J. Chem. Phys.*, 33, 1514.
- [106] T. Iljima, 1971, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 1291.
- [107] L. S. Bartell und K. Kuchitsu, 1961, *J. Chem. Phys.*, 35, 1211.
- [108] R. A. Olafson, M. A. Thomas und H. L. Welsh, 1961, *Can. J. Phys.*, 39, 436.
- [109] A. K. Adya und C. J. Wormald, 1992, *Mol. Phys.*, 77, 1217.
- [110] L. S. Bartell und H. K. Higginbotham, 1965, *J. Chem. Phys.*, 42, 851.
- [111] A. Bassen, I. Waldner und H. Bertagnolli, 1999, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 737.
- [112] R. J. Meyer (Editor), 1982, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: F, Supplement Volume 3*, Verlag Chemie, Berlin.
- [113] M. W. Johnson, E. Sandor und E. Arzi, 1975, *Acta Cryst. B*, 31, 1998.
- [114] M. Atoji und W. N. Lipscomb, 1954, *Acta Cryst.*, 7, 173.
- [115] M. A. Suhm, 1995, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99, 1159.
- [116] J. W. Ring und P. A. Egelstaff, 1969, *J. Chem. Phys.*, 51, 762.
- [117] H. Bountin, G. J. Safford und V. Brajovic, 1963, *J. Chem. Phys.*, 39, 3135.
- [118] E. Safari, 1954, *Ann. Phys. [Paris] [12]*, 9, 203.
- [119] R. H. Maybury, S. Gordon und J. J. Katz, 1955, *J. Chem. Phys.*, 23, 1277.
- [120] B. Desbat und P. V. Huong, 1983, *J. Chem. Phys.*, 78, 6377.
- [121] I. Sheft und A. J. Perkins, 1976, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 665.
- [122] W. G. Schneider, H. J. Bernstein und J. A. Pople, 1958, *J. Chem. Phys.*, 28, 601.
- [123] J. Shamir und A. Netzer, 1973, *Can. J. Chem.*, 51, 2676.

- [124] R. H. Cole, 1973, *J. Chem. Phys.*, 59, 1545.
- [125] W. L. Jorgensen und M. E. Cournoyer, 1977, *Phys. Rev. B*, 39, 8677.
- [126] W. L. Jorgensen, 1978, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 7824.
- [127] W. L. Jorgensen, 1979, *J. Chem. Phys.*, 70, 5888.
- [128] M. E. Cournoyer und W. L. Jorgensen, 1984, *Mol. Phys.*, 51, 119.
- [129] M. L. Klein, I. R. McDonald und S. F. O'Shea, 1976, *J. Chem. Phys.*, 69, 63.
- [130] M. L. Klein und I. R. McDonald, 1976, *J. Chem. Phys.*, 71, 298.
- [131] P. Jedlovsky und R. Vallauri, 1997, *Mol. Phys.*, 92, 331.
- [132] P. Jedlovsky und R. Vallauri, 1997, *J. Chem. Phys.*, 107, 10166.
- [133] P. Jedlovsky und R. Vallauri, 1998, *Mol. Phys.*, 93, 15.
- [134] R. G. D. Valle und D. Gazzillo, 1999, *Phys. Rev. B*, 59, 13699.
- [135] U. Röthlisberger und M. Parinello, 1997, *J. Chem. Phys.*, 106, 4658.
- [136] K. Honda, K. Kitaura und K. Nishimoto, 1992, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 65, 3122.
- [137] D. P. Visco und D. A. Kofke, 1998, *J. Chem. Phys.*, 107, 4015.
- [138] D. P. Visco und D. A. Kofke, 1999, *Fluid Phase Equilibria*, 160, 37.
- [139] J. Janzen und L. S. Bartell, 1969, *J. Chem. Phys.*, 50, 3611.
- [140] G. Herzberg, 1955, D. Van Nostrand Company, New York, zweite Ausgabe.
- [141] R. T. Struck und C. W. Zielke, 1981, *Fuel*, 60, 795.
- [142] C. W. Zielke und W. A. Rosenhover, 1984, *U. S. Patent No. 4424111*.
- [143] M. P. Tosi, D. L. Price und M. L. Saboungi, 1993, *Ann. Rev. Phys.*, 44, 173.
- [144] D. J. Mackenzie und W. K. Murphy, 1960, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960.

- [145] G. J. Gruber und T. A. Litowitz, 1964, *J. Chem. Phys.*, 40, 13.
- [146] H. Bloom und I. A. Weeks, 1969, *J. Chem. Soc. A.*, 13, 2028.
- [147] H. M. O'Bryan, L. G. V. Uitert, H. J. Guggenheim und W. H. Grodkiewicz, 1979, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 58, 1098.
- [148] B. Behler, 1959, *Naturwiss.*, 46, 554.
- [149] H. R. Oswald und H. Jaggi, 1960, *Helvet. Chim. Acta.*, 8, 72.
- [150] J. Brynestad und H. L. Yakel, 1978, *Inorg. Chem.*, 17, 1376.
- [151] H. L. Yakel und J. Brynestad, 1978, *Inorg. Chem.*, 17, 3294.
- [152] J. A. E. Desa und A. C. Wright, 1982, *J. Non-Cryst. Solids*, 51, 57.
- [153] R. N. Sinclair, J. A. E. Desa, G. Etherington, P. A. V. Johnson und A. C. Wright, 1980, *Non. Cryst. Solids*, 42, 107.
- [154] C. A. Angell und J. Wong, 1970, *J. Chem. Phys.*, 53, 2053.
- [155] M. Imaoka, Y. Konagaya und H. Hasegawa, 1971, *Yogyo Kyokai Shi*, 79, 97.
- [156] R. Triolo und A. H. Narten, 1981, *J. Chem. Phys.*, 74, 703.
- [157] Y. Takagi und T. Nakamura, 1985, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 81, 1901.
- [158] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood und H. S. Howells, 1991, *J. Chem. Phys.*, 94, 5071.
- [159] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood und H. S. Howells, 1992, *J. Phys. Condens. Matter*, 4, 1407.
- [160] J. Wong und F. W. Lytle, 1980, *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 273.
- [161] E. Kartini, M. F. Collins, F. Mezei und E. C. Svensson, 1998, *Physica B*, 241, 909.
- [162] L. Hefeng, L. Kurquan, W. Zhonghud und D. Jun, 1994, *J. Phys. Condens. Matter*, 6, 3629.

- 
- [163] J. Neufeind, K. Tödheide, A. Lemke und H. Bertagnolli, 1998, *J. Non-Cryst. Solids*, 224, 205.
- [164] A. Lemke, 1999, *Dissertation*, Universität Stuttgart.
- [165] A. F. Hollemann und E. Wiberg, 1985, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin.
- [166] R. Aich, K. Ismail und K. Tödheide, 1990, *High Pressure Research*, 4, 607.
- [167] A. Bassen, A. Lemke und H. Bertagnolli, 2000, *PCCP*, 2, 1445.
- [168] P. A. Madden und M. Wilson, 1996, *Chem. Soc. Rev.*, 25, 339.
- [169] M. L. Boas, 1983, *Mathematical Methods in Physical Sciences*, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York, zweite Ausgabe.
- [170] I. Waldner, A. Bassen, H. Bertagnolli, K. Tödheide, G. Strauß und A. K. Soper, 1997, *J. Chem. Phys.*, 107, 10667.
- [171] K. Tödheide, T. Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli und H. Fischer, 2001, *Rev. Sci. Inst.*, in Arbeit.

# Lebenslauf

Till Pfeiderer

Geboren am 27.01.1971 in Tübingen,  
verheiratet, 2 Kinder

## Schulbildung

1977 - 1981	Jakob - Grundschule, Stuttgart
1981- 1990	Königin Katharina Stift, Stuttgart
Juni 1990	Abitur

## Zivildienst

Juli 1990 - Sept. 1991	Zivildienst beim "Körperbehinderten-Verein Stuttgart"
------------------------	--

## Studium

Oktober 1991	Studium der Chemie an der Universität Stuttgart
März - August 1995	Auslandspraktikum an der Université Claude Bernhard, Lyon
Nov. 1996 - März 1997	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Bertagnolli, Thema: "Neutronenbeugungs- experimente an fluiden Systemen"
Mai 1997 - Juni 2001	Promotion am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Bertagnolli, Thema: "Hochdruck-Neutronen- beugungsexerimente und Computersimulationen an flüssigen und überkritischen Systemen"