

# Untersuchungen fluider Systeme mit Computersimulationen und Neutronenbeugungsexperimenten

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

Vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Markus Kreitmeir**

aus Esslingen am Neckar

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli

Mitberichter: Prof. Dr. K. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 12. März 2004

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2004



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Dezember 1999 bis Dezember 2003 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli, dem Dekan der Fakultät Chemie, am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart.

Meinem Doktorvater Prof. Bertagnolli gilt mein besonderer Dank für die freundliche Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit. Seine umfassenden Kenntnisse nicht nur der physikalischen Chemie und sein Engagement in der Lehre machen ihn für mich zu einem Vorbild als Mensch und wahrheitsliebendem Wissenschaftler.

Herrn Prof. Dr. Michele Parrinello möchte ich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Molekulardynamik danken. Ohne ihn und seine Mitarbeiter wäre die Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen. Ich danke Jens Jørgen Mortensen für seine Einführung in die Molekulardynamik und seine Geduld mit mir, Christopher Mundy für die Erläuterungen des Programmes *cp2k* und die Einführung in *Fortran90* und Ari P. Seitsonen für Tips und Anregungen aller Art!

Den Herren Gabriel Cuello und Alan K. Soper möchte ich für die Betreuung bei den Neutronenbeugungsexperimenten danken. Herrn Soper gilt mein Dank weiterhin für die Einführung in die *EPSR*-Methode und die Bereitstellung des Programmcodes. Bei Herrn Prof. K. Tödheide möchte ich mich für den Bau der Meßzelle und die tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten bedanken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Instituts, besonders meinen langjährigen Zimmerkollegen Till Pfeiderer – der mich nebenbei mit den Methoden der Neutronenbeugung vertraut machte –, Gerhard Heusel und Martin P. Feth. Mein Temperament hat es ihnen sicherlich nicht immer leicht gemacht! Insbesondere Martin P. Feth möchte ich für die Zusammenarbeit u.a. bei der Administration der Rechner der Arbeitsgruppe, die wissenschaftlichen Gespräche und natürlich auch all die anderen Unterhaltungen danken. Danke, Martin!

Bleibt mir noch, mich bei den Kollegen Dr. Dieter Leicht, Jürgen Hußke und Walter Ottmüller zu bedanken, die ich in der *IPC Show Band* unterstützen durfte. Frau Hoppe und Annette Hirtler danke ich neben der immer herzlichen Zusammenarbeit für die Gesellschaft in den Rauchpausen! Allen Mitarbeitern möchte

ich für das hervorragende Arbeitsklima und die freundliche Hilfsbereitschaft zu jeder Zeit danken. Es hat Spaß gemacht!

Zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, ohne deren – nicht nur finanzielle – Unterstützung Studium und Promotion nicht möglich gewesen wären. Danke!

*Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile.*

*Aristoteles*

*Und so fest setzte es sich ihm in den Kopf, jener Wust hirnverrickter  
Erdichtungen, die er las, daß es für ihn keine zweifellosere Geschichte auf  
Erden gab.*

*Miguel de Cervantes, Don Quijote*

**Für meine Eltern, Susi und Johann Kreitmeir.**



## Veröffentlichungen

Markus Kreitmeir, Jens Jørgen Mortensen, Helmut Bertagnolli und Michele Parrinello

*Ab initio molecular dynamics simulation of hydrogen fluoride at several thermodynamic states*

In: High Performance Computing in Science and Engineering 2001,

Hrsg. E. Krause und W. Jäger (2002) 240

Springer Verlag Berlin Heidelberg New York

ISBN 3-540-42675-2

Gerhard Heusel, Helmut Bertagnolli, Markus Kreitmeir, Jörg Neuefeind und Andre Lemke

*High pressure studies on molten zinc chloride*

Physical Chemistry Chemical Physics, 4 (2002) 4155

Markus Kreitmeir, Jens Jørgen Mortensen, Helmut Bertagnolli und Michele Parrinello

*Ab initio molecular dynamics simulation of hydrogen fluoride at several thermodynamic states*

Journal of Chemical Physics, 118 (2003) 3639

Der Artikel wurde ausgewählt für das

Virtual Journal of Biological Physics Research, 5 (2003) Issue 4

Markus Kreitmeir, Helmut Bertagnolli, Gerhard Heusel, Klaus Tödheide und Gabriel Cuello

*Structure of gaseous hydrogen fluoride from neutron diffraction and molecular dynamics simulations*

In Vorbereitung

Markus Kreitmeir, Helmut Bertagnolli, Klaus Tödheide und Alan K. Soper  
*Investigations on the structure of fluid methane from high pressure neutron diffraction and the empirical potential refinement method*

In Vorbereitung



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>16</b>
2.1	Atompaarkorrelationsfunktionen . . . . .	16
2.2	Computersimulationen . . . . .	18
2.2.1	Einführung . . . . .	18
2.2.2	Molekulardynamik . . . . .	20
2.2.3	<i>EPSR</i> Methode . . . . .	30
2.3	Neutronenbeugung . . . . .	31
2.3.1	Grundlagen . . . . .	31
2.3.2	Differentieller Streuquerschnitt . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Computersimulationen</b>	<b>38</b>
3.1	Fortgeschrittene Techniken . . . . .	38
3.1.1	Simulationen und Ensembles . . . . .	38
3.1.2	Ewald Summation . . . . .	43
3.2	<i>Force field</i> Simulationen von HF . . . . .	47
3.2.1	<i>Force field</i> Potentiale . . . . .	48
3.2.2	MD Programmpaket <i>cp2k</i> / <i>FIST</i> . . . . .	50
3.2.3	<i>Force field</i> Simulationsparameter . . . . .	52
3.3	<i>Car-Parrinello</i> Simulationen . . . . .	55
3.3.1	Dichtefunktionaltheorie und ebene Wellen . . . . .	56
3.3.2	Details der Simulationen . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Auswertung der Simulationsdaten</b>	<b>61</b>
4.1	Atompaarkorrelationsfunktionen . . . . .	62

## Inhaltsverzeichnis

4.2	Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen . . . . .	64
4.3	Selbstdiffusionskoeffizienten . . . . .	66
4.4	Analyse der HF-Ketten . . . . .	68
4.5	Berechnung des Dipolmoments . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Neutronenbeugungsexperimente</b>	<b>73</b>
5.1	Diffraktometer <i>D4C</i> am Institut Laue-Langevin . . . . .	73
5.2	Diffraktometer <i>SANDALS</i> an der Spallationsquelle <i>ISIS</i> . . . . .	75
5.3	Hochdruckapparatur für verdichtete Gase . . . . .	76
5.4	Aufnahme der Streukurven . . . . .	77
5.4.1	Fluorwasserstoff . . . . .	77
5.4.2	Methan . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Auswertung der Neutronenbeugungsdaten</b>	<b>81</b>
6.1	Auswertung der winkeldispersiven Beugungsexperimente ( <i>D4C</i> , <i>ILL</i> )	81
6.2	Auswertung der <i>time-of-flight</i> Beugungsexperimente ( <i>SANDALS</i> , <i>ISIS</i> ) . . . . .	84
6.3	Auswertung des Distinct-Terms . . . . .	88
6.3.1	Bestimmung der Molekülstruktur . . . . .	88
6.3.2	Korrektur auf systematische Fehler . . . . .	89
6.4	Fluorwasserstoff . . . . .	90
6.5	Methan . . . . .	91
<b>7</b>	<b>Fluorwasserstoff HF</b>	<b>94</b>
7.1	Eigenschaften und Motivation der Experimente . . . . .	95
7.2	Ergebnisse der <i>ab initio</i> Simulationen . . . . .	96
7.2.1	Atompaarkorrelationsfunktionen . . . . .	96
7.2.2	Untersuchung der Molekülassoziate . . . . .	99
7.2.3	Weitere statische Eigenschaften . . . . .	108
7.2.4	Dynamische Eigenschaften . . . . .	110
7.3	Ergebnisse der <i>NVT force field</i> Simulationen . . . . .	112
7.3.1	Atompaarkorrelationsfunktionen . . . . .	113
7.3.2	Molekülassoziate . . . . .	122
7.3.3	Weitere statische Eigenschaften . . . . .	138
7.3.4	Dynamische Eigenschaften . . . . .	139
7.4	Ergebnisse der <i>NPT force field</i> Simulationen . . . . .	143

*Inhaltsverzeichnis*

7.4.1	Dichte von Fluorwasserstoff . . . . .	144
7.4.2	Atompaarkorrelationsfunktionen . . . . .	146
7.5	Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente . . . . .	149
7.5.1	Molekülstruktur . . . . .	150
7.5.2	Intermolekulare Struktur . . . . .	152
7.6	<i>Force field</i> Simulationen der Gasphase . . . . .	155
7.6.1	Atompaarkorrelationsfunktionen . . . . .	155
7.6.2	Molekülassoziate . . . . .	158
7.6.3	Weitere Eigenschaften . . . . .	160
<b>8</b>	<b>Methan</b>	<b>164</b>
8.1	Eigenschaften und Motivation der Experimente . . . . .	164
8.2	Neutronenbeugungsexperimente . . . . .	165
8.2.1	Methan CD <sub>4</sub> . . . . .	165
8.2.2	Mischung CH <sub>4</sub> /CD <sub>4</sub> . . . . .	170
8.2.3	EPSR Simulationen von Methan . . . . .	175
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>183</b>
<b>10</b>	<b>Abstract</b>	<b>186</b>
<b>Anhang A,B:</b>	<b>Computersimulationen, Konstanten</b>	<b>196</b>



# 1 Einleitung

Flüssigkeiten spielen in der Chemie eine herausragende Rolle. Die Wahl des Lösungsmittels kann Ausbeute und Produktverteilung einer Reaktion maßgeblich beeinflussen. Die oftmals sogenannten „biologischen“ Vorgänge des Lebens sind tatsächlich chemische Reaktionen in wäßriger Lösung. Druck, Temperatur und Dichte können die Eigenschaften einer Flüssigkeit stark verändern. Deshalb führt man manche chemische Operationen mit überkritischen Lösungsmitteln durch, ein prominenter Vertreter ist hier die Koffeinextraktion mit Kohlendioxid. Aber auch das Interesse an der Gasphase hat in den letzten Jahren drastisch zugenommen, was man an der Atmosphärenchemie sieht: Diese ist Grundlage für die Voraussage klimatischer Szenarien. Die lebenswichtige Bedeutung des Klimas kann nicht hoch genug eingeschätzt werden. Auch hier hat die Zusammensetzung der Gasphase bzw. ihre Struktur mit dem Auftreten von Aerosolen oder Schwebepartikeln großen Einfluß.

Aus den aufgeführten Beispielen läßt sich die große Bedeutung von Fluiden und ihren Eigenschaften erahnen. Ihre physikalische Beschreibung erfolgt meist mit makroskopischen Modellen, die aus der Kontinuumsmechanik stammen. Mit diesen groben Modellen ist allerdings die genauere Beschreibung der Eigenschaften eines Fluids nicht möglich. Beispielsweise kann allein aus Kenntnis von makroskopischen physikalischen Größen wie Dichte oder der Dielektrizitätskonstanten nicht auf die räumliche Anordnung der Moleküle in flüssigem Wasser, ihrer Nahordnung, geschlossen werden. Deswegen wurden in den letzten Jahren immer mehr an Atomen orientierte Methoden der Simulation entwickelt. Die Verwendung der Bausteine, aus denen die Materie aufgebaut ist, in den beschreibenden Methoden erlaubt, Eigenschaften und Aufbau von Systemen genauer zu erklären. Daß dies möglich wurde, ist nicht zuletzt der rasanten Entwicklung der Leistungsfähigkeit moderner Computersysteme und Großrechner zu verdanken.

Wichtige Erkenntnisse über das ungeordnete System Fluid lassen sich aus der Nahordnung gewinnen. Experimentell kann die mikroskopische Struktur ei-

## 1 Einleitung

nes Fluids durch Röntgen- oder Neutronenbeugungsmessungen bestimmt werden. Dabei hat sich besonders die Kombination von Beugungsexperimenten mit Hochdrucktechniken zur Untersuchung an Flüssigkeiten und verdichteten Gasen bewährt: Der thermodynamische Zustandsbereich für die Strukturuntersuchungen konnte damit erheblich vergrößert werden. Bei Neutronenbeugungsexperimenten ist aufgrund der dickwandigen Meßzellen von Hochdruckapparaturen ein möglichst großer Neutronenfluß nötig. Diesen liefern der Höchstflußreaktor am Institut Laue-Langevin in Grenoble (Frankreich) und die britische Spallationsquelle *ISIS* bei Oxford (England), so daß alle Neutronenbeugungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit dort durchgeführt wurden.

Noch weitere Erkenntnisse und einen tieferen Einblick in die Struktur der Fluide lassen sich aber mit Computersimulationen des molekularen Systems erreichen. Besonders das Zusammenspiel von Beugungsexperiment und Simulation ist hier hervorzuheben. Der Vergleich von aus Simulationen berechneten Strukturdaten mit experimentellen Daten ist ein hervorragendes Instrument zur Beurteilung der Qualität einer Simulation. Das zu untersuchende System hat großen Einfluß auf die Wahl der Simulationstechnik, die angewendet werden kann. Ein System, dessen Wechselwirkungen allein auf van-der-Waals-Kräften beruht, kann meist durch einfache Paarpotentiale mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden. Treten jedoch weitere intermolekulare Wechselwirkungen wie elektrostatische Kräfte oder eventuell sogar die Polarisierbarkeit von Molekülen – bis hin zur Bildung von Wasserstoffbrücken – hinzu, kann es zum Versagen dieser klassischen Modelle kommen. Dann müssen exaktere, auf quantenmechanischen Methoden basierende Verfahren verwendet werden. Methan ist ein Vertreter eines Systems mit relativ einfachen intermolekularen Wechselwirkungen, wohingegen Fluorwasserstoff mit seiner unerreichten Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken sicherlich sehr komplexe intermolekulare Wechselwirkungen aufweist. Dies war mit der Grund, diese beiden Verbindungen für die Strukturuntersuchungen der vorliegenden Arbeit auszuwählen.

Die Aufgabenstellung der Arbeit kann in zwei Schwerpunkte unterteilt werden. Erstens sollten experimentelle Strukturdaten von flüssigem und überkritischen Fluorwasserstoff mit Computersimulationen eingehender untersucht werden. Außerdem sollte die Gasphase von Fluorwasserstoff im Bereich des Gas-Flüssig-Koexistenzbereichs mit Neutronenbeugungsexperimenten untersucht und die Strukturdaten ebenfalls mit Computersimulationen interpretiert werden. Der

## 1 Einleitung

andere Schwerpunkt liegt in der Strukturaufklärung von überkritischem Methan. Hierzu wurden Neutronenbeugungsexperimente an Methan und Deuteromethan durchgeführt. Darüber hinaus sollten noch vorhandene Daten eines  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Gemischs ausgewertet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten anschließend abermals mit Hilfe von Computersimulationen interpretiert werden. Aufgrund der stark unterschiedlichen molekularen Eigenschaften der Substanzen kamen bei den Computersimulationen verschieden Verfahren wie *force field* und *ab initio* Molekulardynamik zum Einsatz.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Atompaarkorrelationsfunktionen

In dichten Gasen und Flüssigkeiten, wie auch im überkritischen Bereich, existiert zwar keine langreichweitige Ordnung wie im Falle kristalliner Verbindungen, die durch eine unendliche Aneinanderreihung einer *Elementarzelle* in allen drei Raumrichtungen beschrieben werden kann. Allerdings existiert dennoch bis ca. 20 Å eine spezifische Nahordnung, wie sie bei verdünnten Gasen nicht auftritt.

Eine mathematische Beschreibung dieser Anordnung von Teilchen kann durch die Atompaarkorrelationsfunktion  $g_{\alpha\beta}(r)$  erfolgen. Diese beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Atom der Sorte  $\beta$  im Abstand  $r$  von einem Atom der Sorte  $\alpha$  zu finden, und ist somit eine Art Verteilungsfunktion. Die festen Abstände des kristallinen Festkörpers werden in  $g_{\alpha\beta}(r)$  als eine Summe von *Deltafunktionen* dargestellt. Stellt man sich ein verdünntes, atomares Gas aus harten Kugeln aufgebaut vor, so ist die Atompaarkorrelationsfunktion eine Treppenfunktion, die für kleine Werte von  $r$  einen Wert von Null hat und beim Atomdurchmessers  $\sigma$  auf den Wert eins springt. Diesen Grenzwerte hat auch die Atompaarkorrelationsfunktion einer Flüssigkeit. Allerdings spiegelt sich die Nahordnung durch charakteristische Maxima und Minima in der Funktion  $g_{\alpha\beta}(r)$  wieder. Die Atompaarkorrelationsfunktionen von *kubisch flächenzentriertem (fcc) Wolfram*, eines Gasmodells aus harten Kugeln – ohne irgendeine Art attraktiver Wechselwirkungen – sowie einer Flüssigkeit sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Molekulare Flüssigkeiten können nicht durch eine einzige Atompaarkorrelationsfunktion beschrieben werden, da hier mehrere verschiedene Atomabstands-paare vorkommen. Allgemein läßt sich eine Flüssigkeit, deren Moleküle aus  $m$  verschiedenen Atomsorten aufgebaut sind, durch  $n_g$  Verteilungsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  beschreiben:

$$n_g = \frac{m(m+1)}{2}. \quad (2.1)$$

## 2 Grundlagen

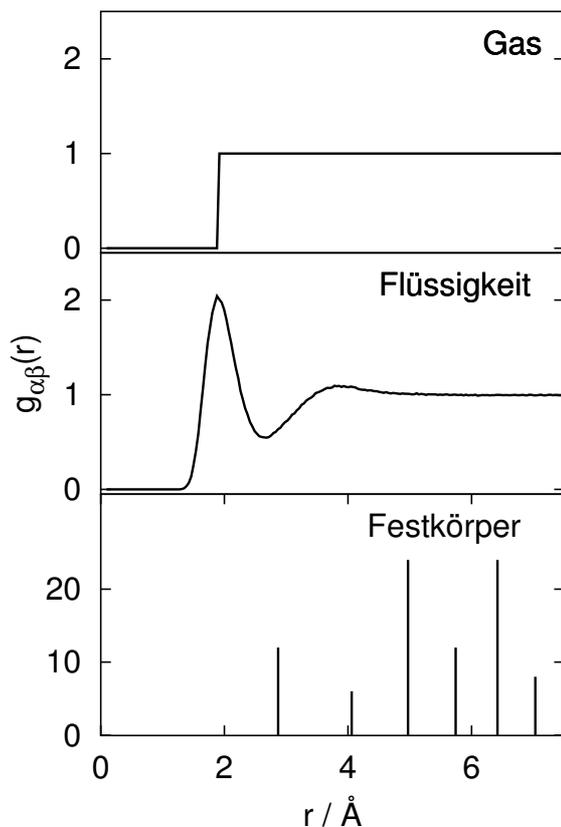


Abbildung 2.1: Beispiele für die Atumpaarkorrelationsfunktionen des *fcc*-Gitters von Wolfram (unten), einer atomaren Flüssigkeit (Mitte) und eines Gasmodells aus harten Kugeln (oben).

Experimentell lassen sich Atumpaarkorrelationsfunktionen mit Röntgen- oder Neutronenbeugung bestimmen. Letztere Methode wird im folgenden Abschnitt 2.3 beschrieben. Diese Experimente liefern allerdings im allgemeinen nur die gewichtete Summe der einzelnen Verteilungsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$ , die als Gesamtatumpaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  bezeichnet wird:

$$G_{\alpha\beta}(r) = \sum_{\alpha, \beta \geq \alpha} c_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r). \quad (2.2)$$

Die Bestimmung einzelner Funktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  durch Neutronenbeugungsexperimente ist nur durch aufwendige und schwierige Mehrfachmessungen an isotopensubstituierten Substanzen möglich. Da die Ermittlung der Atumpaarkorrelationsfunktion aus Simulationsdaten einer einfachen *Zähloperation* entspricht (s. Abschnitt 4), ist hier jede einzelne Verteilungsfunktion  $g_{\alpha\beta}(r)$  leicht zugänglich. Die ebenfalls berechenbare Gesamtatumpaarkorrelationsfunktion dient als Qualitätsmerkmal, wie gut die Simulation die Struktur des Systems wiederzugeben vermag.

## 2.2 Computersimulationen

### 2.2.1 Einführung

Simulationen sind neben Theorie und Experiment ein weiteres Mittel des Naturwissenschaftlers oder Ingenieurs, Erkenntnisse gewinnen zu können. Ziel der Simulation – ganz egal, ob *finite Elemente* Simulationen oder, wie im Falle dieser Arbeit, Simulationen molekularer Systeme – ist es immer, mit Hilfe der Theorie ein möglichst realitätsnahes Modell des zu untersuchenden Systems nachzubilden.

Dabei sind die Vorteile, die die Simulation bietet, oft von sehr unterschiedlicher Art. Im Falle von Crashtestsimulationen ist z. B. der Kostenvorteil augenscheinlich. Darüber hinaus kann man das Verhalten bestimmter Komponenten testen, ohne daß diese jemals als Prototyp real gebaut worden wären. Andererseits sind durch Simulationen Daten zugänglich, die experimentell nur sehr schwer oder überhaupt nicht zu erhalten wären. Als Beispiel seien hier nur die schon in der Einleitung erwähnten Atompaaorkorrelationsfunktionen individueller Atompaaare genannt. Simulationen ersetzen und erweitern nicht nur experimentelle Methoden, sie sind außerdem auch für die Verifikation und Erweiterung von Theorien bestens geeignet.

Computersimulationen von Molekülen wurden erstmals 1952 am Großrechner *MANIAC* in Los Alamos von Metropolis et al. durchgeführt. Für die Simulation von Molekülen existieren prinzipiell zwei verschiedene Methoden: Die *Molekuldynamik (MD)* und die *Monte-Carlo (MC)* Methode [1, 2]. Letztere ist die ältere, hier wird auch heute noch der nach Metropolis benannte Algorithmus angewandt.

Der Zustand eines Systems aus  $N$  Teilchen kann im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum durch einen einzigen Punkt dargestellt werden. Die zeitliche Entwicklung des Systems wird durch die *Trajektorie* des Systems beschrieben, dem System sind dabei nur bestimmte Bereiche des Phasenraums zugänglich. Das Problem dabei ist, daß der erlaubte Bereich des Phasenraums nicht *a priori* bekannt ist. Ziel jeder Simulation ist es nun, möglichst große Bereiche des dem System zugänglichen Phasenraums abzudecken, bzw. „Stichproben“ aus dem dem System zugänglichen Teil des Phasenraums zu ziehen. Dazu bedient sich die Simulation eines Modells, welches das reale System möglichst gut abbildet. Eine „Stichprobe“ ist in diesem Fall eine Konfiguration des Systems, sozusagen eine Momentaufnahme des

## 2 Grundlagen

Systems, die exakt einem Punkt im Phasenraum entspricht. MD und MC unterscheiden sich in der Art, in welcher Weise die „Stichproben gezogen“ werden.

Bei Monte-Carlo Methoden werden neue Konfigurationen mit Hilfe zufälliger Auslenkungen der Teilchen erzeugt. Ist die so neu erzeugte Konfiguration energetisch günstiger als die alte, wird sie automatisch übernommen. Ist dies nicht der Fall, geschieht dies nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit. Der Vorteil bei dieser Methode ist, daß sehr schnell weit auseinanderliegende Bereiche des Phasenraums überstrichen werden können. Ebenso ist mit dieser Methode oft sehr schnell eine Gleichgewichtseinstellung des Systems zu erreichen. Dies geht allerdings zu Lasten dynamischer Phänomene, über die keine Aussagen mit der MC Methode getroffen werden können. Auch über den Weg in ein Gleichgewicht kann somit keine Aussage getroffen werden.

Die Molekulardynamik gewinnt neue Konfigurationen immer aus der vorherigen nach einem fest vorgeschriebenem Schema: Alle Teilchen werden exakt nach den auf sie wirkenden Kräften bewegt. Dabei wird allerdings der Bereich des Phasenraums, der untersucht wird, stark eingeschränkt. Somit lassen sich Konfigurationen, die mittels MC gewonnen wurden, als Ansammlung voneinander relativ unabhängiger *Schnappschüsse* des Systems oder als einzelne Punkte im Phasenraum ansehen. Dagegen liefert die MD einen kurzen *Film* des Systems, d.h. einen kurzen, zusammenhängenden Ausschnitt der Trajektorie. Nach der Ergodenhypothese der statistischen Mechanik, die den zeitlichen Mittelwert einer Observablen ihrem statistischen Mittelwert gleichsetzt, sind beide Methoden gleichwertig in der Beschreibung des Systems.

Neben der Unterscheidung in Monte-Carlo Methoden und Molekulardynamik werden Simulationen auch noch danach unterschieden, wie die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte ermittelt werden. Im klassischen Ansatz werden alle diese Kräfte  $\vec{F}$  aus gegebenen Potentialen  $V(\vec{r})$  berechnet

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\frac{dV(\vec{r})}{d\vec{r}}, \quad (2.3)$$

wobei  $\vec{r}$  der Ortsvektor ist. Sie werden aus diesem Grund auch als *force field* (Kraftfeld) Methoden bezeichnet.

*Ab initio* Simulationstechniken wie die *Car-Parrinello* oder die *Born-Oppenheimer* Methode kommen ohne diese vorgegebenen Potentiale aus. Statt derer wird die aktuelle elektronische Wellenfunktion des Systems bestimmt, woraus dann die momentan auf die Kerne wirkenden Kräfte berechnet werden. Allerdings

## 2 Grundlagen

erfolgt die Bewegung der Kerne nach den klassischen Newtonschen Gesetzen, die Methoden sind somit keine vollständig quantenmechanischen Simulationen.

Alle hier vorgestellten Methodenpaare (MD und MC sowie *force field* und *ab initio*) können jeweils paarweise miteinander verbunden werden, so existieren z.B. von *ab initio MC* oder *force field MD*. Desweiteren gibt es noch viele weitere Spielarten der *Monte-Carlo* Methoden, wie z.B. *force biased Monte-Carlo* etc. Diese kann man auch als Hybridtechniken bezeichnen, da sie sowohl Elemente der MC als auch der MD besitzen. Oder, um es mit Frenkel und Smit zu sagen [1]:

Bad MD as good MC.

Was auch im umgekehrten Fall gilt.

Andere Simulationstechniken, wie z.B. die *Reverse Monte Carlo* Methode, nutzen in ihren Algorithmen direkt experimentelle Ergebnisse. Eine weitere, relativ junge Methode dieser Art ist die *Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)* Methode von Soper [3,4]. Mit Hilfe der experimentell ermittelten Atompaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  wird hier ein *empirisches Potential* ermittelt, das dann als Grundlage für die Simulationen dient (s. Abschnitt 2.2.3 für eine detaillierte Beschreibung der EPSR-Methode).

Natürlich kann im Rahmen dieser Arbeit nicht tiefer auf die Theorie der Computersimulationen von Molekülen eingegangen werden. Im folgenden sollen nur die wichtigsten Begriffe und Konzepte, die zum Verständnis der durchgeführten Simulationen notwendig sind, kurz erläutert werden. Ausführliche Einführungen in diese Materie bieten die Lehrbücher von Allen und Tildesley [2], Frenkel und Smit [1] sowie Haile [5], dessen Arbeit sich besonders ausführlich mit MD Simulationen und der Auswertung der erhaltenen Trajektorien beschäftigt.

### 2.2.2 Molekulardynamik

Wie schon im einführenden Abschnitt 2.2.1 angesprochen wurde, unterscheiden sich die verschiedenen Methoden der Molekulardynamik grundsätzlich in der Art der Berechnung der Kräfte, die auf die Atome wirken. Allen Methoden gemeinsam ist jedoch ein grundlegender MD Algorithmus, der in Abbildung 2.2 veranschaulicht ist.

Im ersten Schritt wird eine Ausgangskonfiguration (engl. *initial configuration*) erzeugt. In ihr wird sowohl die Anzahl und die Anordnung der Teilchen

## 2 Grundlagen

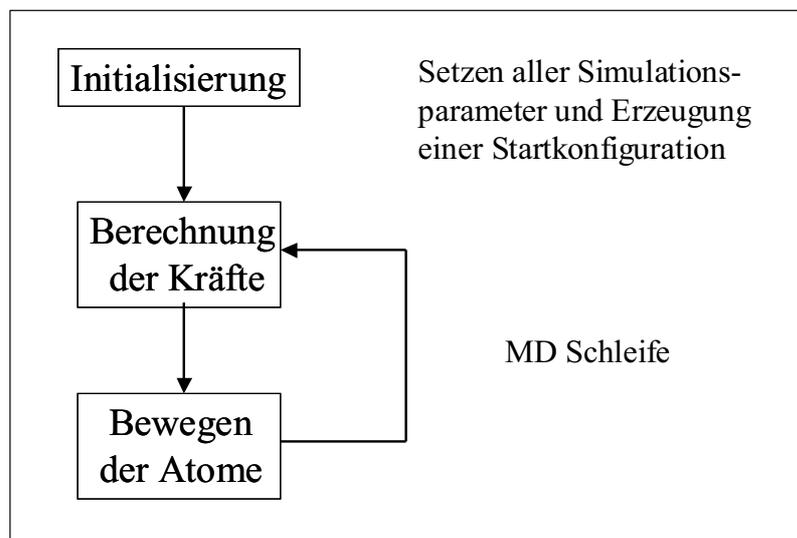


Abbildung 2.2: Grundlegender Algorithmus der MD.

als auch ihre Anfangsgeschwindigkeiten festgelegt. Diese werden meist nach einer Gaußverteilung um die gewünschte Anfangstemperatur – die der mittleren Geschwindigkeit proportional ist – ermittelt, wobei man noch eine Nebenbedingung verwendet. Diese besteht darin, daß sich der Schwerpunkt des Systems in Ruhe befindet. Ansonsten würde zu Anfang der Simulation in das System eine *Teilchenströmung* eingeführt werden. Weiterhin werden im Initialisierungsschritt noch einige wichtige Simulationsparameter, wie z.B. der Zeitschritt  $\Delta t$ , die Größe der Simulationszelle und die – im Falle der *force field* Molekulardynamik – verwendeten Potentiale festgelegt.

Jetzt beginnt die eigentliche MD Schleife des Algorithmus. Dazu werden zuerst alle auf die Teilchen wirkenden Kräfte berechnet. Dann werden die Partikel gemäß der auf sie wirkenden resultierenden Kraft nach den Newtonschen Gleichungen

$$\vec{F}(t) = m \vec{a}(t) \approx m \frac{\Delta \vec{v}(t)}{\Delta t} \quad (2.4)$$

bewegt. Die Positionen  $\vec{r}(t + \Delta t)$  der nächsten Konfiguration können dann z.B. mit Hilfe des *Verlet-Algorithmus* berechnet werden:

$$\vec{r}(t + \Delta t) \approx 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}(t)}{m} \Delta t^2. \quad (2.5)$$

Der Vorteil dieses Algorithmus wie auch des ebenso bekannten *Leap-Frog-Algorithmus* liegt darin, daß immer nur die aktuelle und vorherige Position der

## 2 Grundlagen

Teilchen gespeichert werden muß (siehe hierzu z.B. das Buch von Frenkel und Smit [1]). Alternativ kann auch der verfeinere *Velocity-Verlet Algorithmus* eingesetzt werden.

Beim *Velocity-Verlet Algorithmus* müssen zusätzlich zu den Koordinaten der Teilchen auch ihre Geschwindigkeiten gespeichert werden. Mit Hilfe der Gleichungen

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.6)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{F}(t + \Delta t) + \vec{F}(t)}{2m}\Delta t \quad (2.7)$$

läßt sich der zweistufige Algorithmus implementieren. Nach Berechnung aller Kräfte und Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t$  werden die Ortskoordinaten zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$ ,  $\vec{r}(t + \Delta t)$ , berechnet. Nun kann auch die Hilfsgröße  $\vec{v}'$  mit

$$\vec{v}' = \vec{v} \frac{\vec{F}(t)}{2m}\Delta t \quad (2.8)$$

berechnet werden. Schließlich wird die Geschwindigkeit zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$ ,  $\vec{v}(t + \Delta t)$ , berechnet. Nach der Erzeugung einer neuen Konfiguration des Systems geht die MD Schleife bei der Berechnung der Kräfte weiter, und ein weiterer Durchgang kann beginnen.

Es stellt sich nun die Frage nach der räumlichen Begrenzung des simulierten Systems. Wenn man an den Rändern der kubischen Simulationszelle einfach Wände mit repulsivem Potential errichten würde, so ergäbe die Simulation immer vor allem die Wechselwirkung der Teilchen mit den begrenzenden Wänden wieder. Leider läßt sich die Teilchenzahl nicht beliebig vergrößern, so daß diese Effekte vernachlässigbar klein würden. Denn Computersimulationen können aufgrund begrenzter Ressourcen (Hauptspeicher, Geschwindigkeit der CPU, Festplattenplatz, etc.) nur eine limitierte Anzahl von Molekülen simulieren.

Da man aber nur in wenigen Fällen an der Wechselwirkung Fluid-Wand interessiert ist, muß eine andere Lösung gefunden werden. Diese bieten periodische Randbedingungen, im Englischen als *periodic boundary conditions* bezeichnet. Man setzt an die primäre Zelle einfach weitere identische Zellen in allen Raumrichtungen an. So erreicht man auf einfache Weise eine scheinbar unendliche Ausdehnung des simulierten Systems und schließt unbeabsichtigte Wechselwirkungen mit beschränkenden Wänden aus. Die Lage der Bilder relativ zur primären Simulationszelle wird durch den Vektor  $\vec{n}L$  beschrieben. Wie aus Abbildung 2.3

## 2 Grundlagen

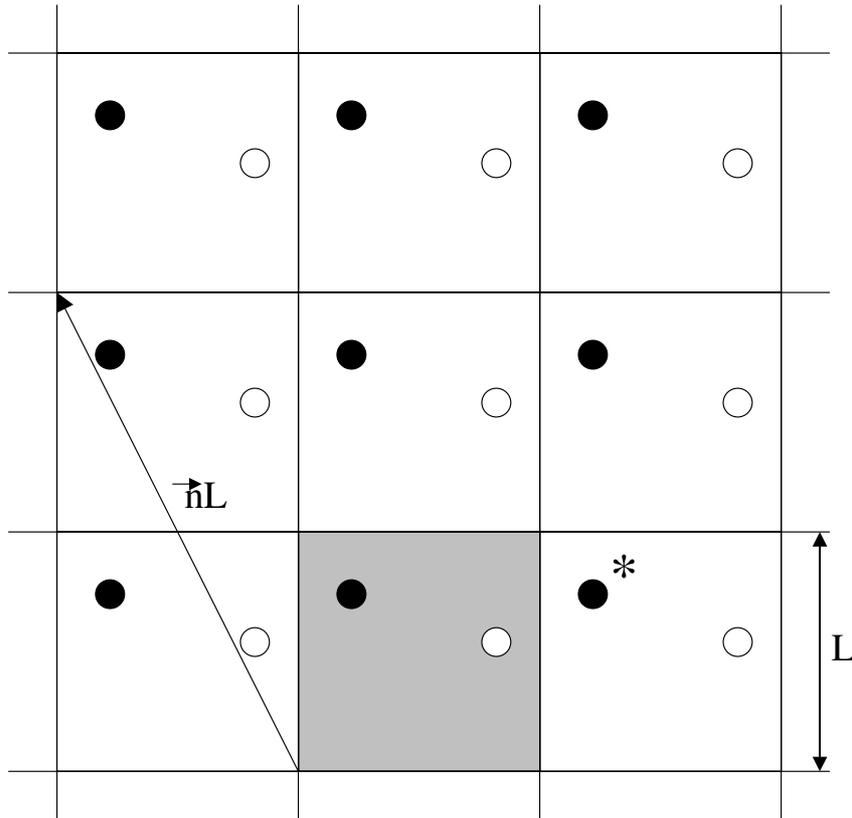


Abbildung 2.3: Abbildung zur Veranschaulichung von *periodic boundary conditions* und *nearest image criterion*. Die primäre Simulationszelle ist grau unterlegt und von ihren Bildern periodisch umgeben (*periodic boundary conditions*). Das Abbild des schwarzen Kreises, das dem weißen Kreis in der Primärzelle am nächsten ist (*nearest image*), ist mit einem Stern \* gekennzeichnet. Der Vektor  $\vec{n}L$  beschreibt die Lage eines Bildes relativ zur primären Simulationszelle (in der Abbildung ist  $\vec{n} = (-1, 2)$ ).

ersichtlich ist, geht dieser vom Ursprung der primären Zelle zum Ursprung eines Bildes. In der Abbildung ist  $\vec{n} = (-1, 2)$ . Mit den *periodic boundary conditions* werden nicht nur die Nachteile eines Systems mit starren Wänden umgangen. Sie führen darüber hinaus auch noch zur Erhaltung des Impulses innerhalb des simulierten Systems.

Um nun aber nicht unendlich viele Wechselwirkungen berechnen zu müssen, beachtet man nur noch die Wechselwirkungen mit dem räumlich nächsten Bild eines Teilchens. Diese Vorgehensweise ist als *nearest image criterion* bekannt und

## 2 Grundlagen

ist ebenfalls in Abbildung 2.3 veranschaulicht. Teilchen, die die Simulationszelle in einer Richtung verlassen, betreten sie auf der anderen Seite als ihr eigenes Bild einfach wieder. Somit ist neben der Energieerhaltung auch die Impulserhaltung des Systems garantiert, es kommt nicht zu einer Impulsumkehr des Teilchens durch einen Stoß mit der Wand. Ein weiterer Vorteil der Vorgehensweise des *nearest image criterion* ist, daß so Artefakte verhindert werden, die durch Wechselwirkungen der Teilchen mit sich selbst in die Simulation eingebracht würden. Das *nearest image criterion* ist aber mit dem Nachteil verbunden, daß Wechselwirkungen, deren Reichweite oberhalb eines Abstands der Hälfte der Simulationszelle liegt, nicht berücksichtigt werden können. Bei den meisten Arten von Wechselwirkungen ist dies bei ausreichender Grösse von Simulationszelle und Teilchenzahl ein zu vernachlässigender Effekt. Problematischer sind aber die sehr weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen. Diese können mit aufwendigen Techniken wie der Ewald-Summation (s. Abschnitt 3.1.2) allerdings trotzdem noch berücksichtigt werden.

Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß der hier in den Grundzügen vorgestellte MD Algorithmus – im Gegensatz zu den MC Methoden, die keinerlei kinetische Energiekomponenten kennen – energieerhaltend ist. Somit gilt während der gesamten Simulation der Energieerhaltungssatz, des weiteren sind Teilchenzahl  $N$  und Volumen  $V$  konstant. Es handelt sich beim simulierten System also prinzipiell um ein  $NVE$  Ensemble. Die Simulation weiterer Ensembles wird in Abschnitt 3 behandelt.

### Force Field Molekulardynamik

Die *force field* Molekulardynamik berechnet alle auftretenden Kräfte im System aus Potentialfunktionen. Da alle Kräfte nach dem Newtonschen Prinzip von *actio* und *reactio* paarweise auftreten, werden die Potentiale auch als *Paarpotentiale* bezeichnet.

Zunächst stellt sich die Frage, welche Arten von Paarpotentialen eigentlich in einem molekularen System auftreten können. Nimmt man z.B. das Edelgas Argon, so treten hier nur intermolekulare *van der Waals* Wechselwirkungen auf. Diese können mit verschiedenen Potentialmodellen beschrieben werden, das häufigste und wichtigste davon ist das *Lennard-Jones-Potential* [6]:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.9)$$

## 2 Grundlagen

Die Form des Lennard-Jones-Potentials ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Parameter  $\sigma$  ist ein Maß der Partikelgröße,  $\epsilon$  ist mit der Tiefe des Potentialminimums verbunden. Wie bei allen Potentialen bewirken negative Werte attraktive Kräfte, positive hingegen repulsive.

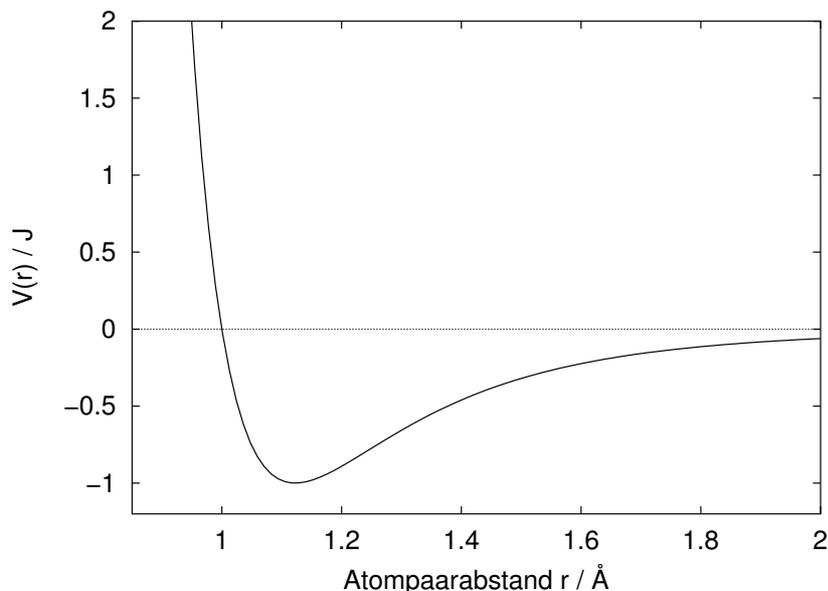


Abbildung 2.4: Lennard-Jones-Potential mit den Werten  $\sigma = 1 \text{ \AA}$  und  $\epsilon = 1 \text{ J}$ .

Der Exponent des attraktiven Potentialzweiges stammt vom führenden Term von Londons Dispersionstheorie [7], der Exponent des repulsiven Zweiges wurde mit „gesundem Menschenverstand“ als doppelt so groß wie der attraktive Part gewählt. Diesem Teil fehlt dadurch jede physikalische Rechtfertigung, wodurch er ziemlich umstritten ist und noch viele weitere Potentiale entwickelt wurden, die sich nur im diesem repulsiven Teil unterscheiden (s. auch Abschnitt 3.2).

Intermolekulare Wechselwirkungen werden i.a. nur bis zu einem Abstand  $r_{cutoff}$  der Teilchen berechnet. Aufgrund der *periodic boundary conditions* sollte dieser Abstand maximal so groß wie die halbe Länge  $L$  der Simulationszelle sein, es gilt  $r_{cutoff} \leq L/2$ . Dazu wird das Potential bei  $r_{cutoff}$  abgeschnitten und ein konstanter Wert  $c$  zur Ordinate addiert, so daß der Wert des Potentials an der Stelle  $r = r_{cutoff}$  null ergibt. Dies führt zu einer Verfälschung bei der Berechnung der potentiellen Energie des Systems, die mit folgender Korrektur auf langreichweitige Wechselwirkungen (Kürzel *lrc* von engl. *long range corrections*) ausgeglichen

## 2 Grundlagen

werden kann:

$$(pV)_{lrc} = -\frac{2}{3}\pi\frac{N^2}{V}\int_{r_{cutoff}}^{\infty} r^3\frac{dV(r)}{dr}dr, \quad (2.10)$$

wobei  $V(r)$  das betreffende unveränderte Paarpotential ist.

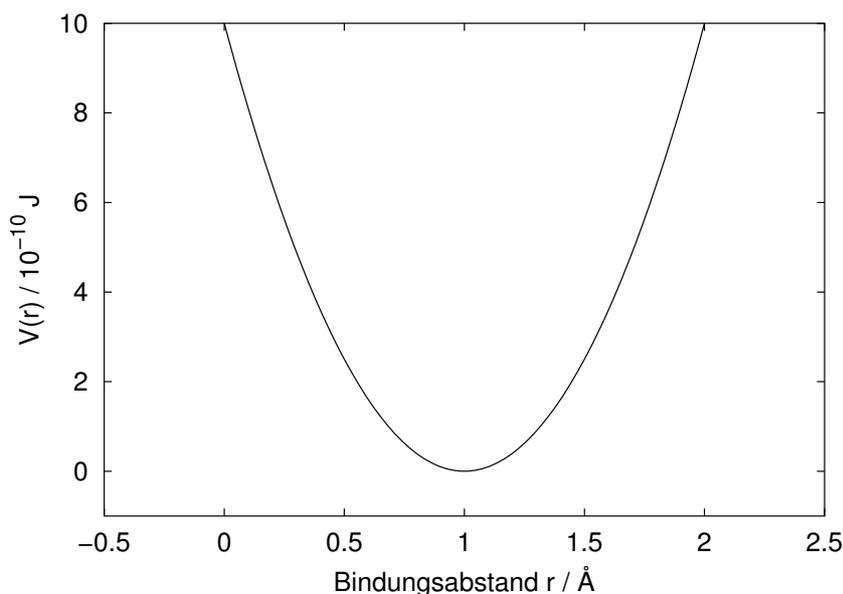


Abbildung 2.5: Harmonisches Potential mit Gleichgewichtsabstand  $r_{eq} = 1 \text{ \AA}$  und der Kraftkonstanten  $k = 20 \text{ N/m}$ .

Sollen mehratomige Moleküle nicht als starr sondern in sich selbst beweglich modelliert werden, müssen auch intramolekulare Bindungspotentiale definiert werden. Der einfachste Vertreter dieser Potentialart ist mit Sicherheit das harmonische Potential:

$$V_{harm.}(r) = \frac{1}{2}k(r - r_{eq})^2, \quad (2.11)$$

s. Abbildung 2.5. Das Potential entspricht dem einer Feder, die dem *Hookeschen* Gesetz  $F = -k(r - r_{eq})$  gehorcht, die Kraftkonstante  $k$  ist der einzige Parameter im Potential. Es bietet ein gutes Modell für kleine Auslenkungen aus dem Gleichgewichtsabstand, versagt aber vollständig für größere. Hier greifen genauere Modelle wie das *Morse-Potential* (s. ebenfalls Abschnitt 3.2) .

Um die Aufzählung der Potentiale, die in der *force field* MD Verwendung finden, zu vervollständigen, sind noch Rotations- und Torsionspotentiale zu nennen. Diese beschreiben die Änderung der potentiellen Energie eines Moleküls in Abhängigkeit des Winkels, in dem bestimmte Gruppen zueinander stehen. Ein

## 2 Grundlagen

prominenter Vertreter ist das Torsionspotential des n-Butan, das zur Modellierung der Energieunterschiede der *staggered* und *eclipsed* Konfigurationen dient.

Die Simulation von Ionen oder Molekülen mit Dipolmoment oder stark anisotroper Ladungsverteilung macht die Einbeziehung von Coulombkräften notwendig. Im Falle von zwei Ladungsschwerpunkten  $q_a$  und  $q_b$ , die sich in einem Abstand von  $r_{ab}$  befinden, ergibt sich deren Wechselwirkung aus dem Coulomb-Potential:

$$V_{Coulomb}(r_{ab}) = \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}. \quad (2.12)$$

Um ein Molekül beschreiben zu können benötigt man im allgemeinen eine Kombination von mehreren der hier aufgeführten Potentiale. So bietet das weit verbreitete MD Programm *AMBER* [8] eine beinahe unüberschaubare Auswahl von *force field* Potentialen für Atome und eine Vielzahl von Molekülbausteinen wie z.B. funktionellen Gruppen. Die Parameter dieser Potentiale sind so konzipiert, daß sie nur als *Ganzes* ein realitätsnahes Bild des Moleküls bzw. der Gruppe geben. Vernachlässigt man einen Teil des Gesamtpotentials, kommt es mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit zu erheblichen Veränderungen der Ergebnisse.

### Ab initio Methode

*Ab initio* Simulationen kommen im Gegensatz zu den *force field* Methoden ohne empirische Paarpotentiale zur Berechnung der Kräfte aus. Es treten nur Coulomb-Potentiale auf, parametrisierte Potentiale wie in Abschnitt 2.2.2 angegeben, finden keine Verwendung.

Wie im einführenden Abschnitt 2.2 schon angedeutet wurde, werden Kräfte auf die Atomkerne hier alleine durch die quantenmechanisch berechnete Elektronenverteilung des Systems sowie der Coulomb-Wechselwirkungen der Kerne ermittelt. Die *Born-Oppenheimer (BO)* MD separiert hierzu die Kernwellenfunktion von der elektronischen Wellenfunktion:

$$\Psi_{tot.} = \Psi_{el.} \Psi_{nuc.}. \quad (2.13)$$

Aus der elektronischen Wellenfunktion werden - unter Beachtung der Coulomb-Wechselwirkungen der Kerne - die auf die Kerne wirkenden Kräfte berechnet. Nach dem *Hellmann-Feynman* Theorem [9, 10] ergibt sich die Kraft  $\vec{F}_I$  auf den Kern  $I$  zu

$$\vec{F}_I = - \langle \Psi_0 | \nabla_I H_e | \Psi_0 \rangle, \quad (2.14)$$

## 2 Grundlagen

wobei  $\Psi_0$  die elektronische Wellenfunktion des Grundzustandes ist. Bei  $H_e$  handelt es sich um den elektronischen Teil des Hamiltonoperators. Die Kerne werden dann, gemäß dem in Abschnitt 2.2.2 erläuterten einfachen MD Algorithmus bewegt. Dies erfolgt, wie schon erwähnt, nach dem klassischen Newtonschen Gesetzen. Für die neue Kernegeometrie muß nun wieder die elektronische Wellenfunktion vollständig neu berechnet werden. Dieser Schritt ist mit sehr großem rechnerischen Aufwand verbunden und somit extrem zeitaufwendig. Eine elegantere Möglichkeit für die Durchführung von *ab initio* Simulationen bietet die *Car-Parrinello* Methode (*CPMD*), die im folgenden in ihren Grundzügen dargestellt werden soll.

### Car-Parrinello Methode

Angesichts der Schwierigkeiten der Born-Oppenheimer MD stellten Car und Parrinello 1985 [11] eine alternative Methode für *ab initio* MD Simulationen vor. Die zugrunde liegende Idee war dabei, die in der Born-Oppenheimer MD getrennt behandelten quantenmechanischen – in diesem Fall die rein elektronischen – sowie die klassischen mit den Kernen verbundenen Teile in einem einzigen Gleichungssystem darzustellen. Dadurch kann die Änderung der elektronischen Wellenfunktion *gleichzeitig* mit der Bewegung der Kerne berechnet werden. Allerdings soll trotz der Kopplung der quantenmechanischen und der klassischen Anteile eine *adiabatische* Trennung der Energieskalen der beiden Systeme erhalten bleiben. Die von Car und Parrinello vorgeschlagene Lagrange-Funktion des Systems sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned} L &= T - V \\ &= \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \{constraints\} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Terme eins und drei sind dabei dieselben, wie im Falle der klassischen Beschreibung des Systems: Der erste Term beschreibt die kinetische Energie  $T$  der Kerne, der dritte Term die potentielle Energie  $V$  des realen physikalischen Systems. Die potentielle Energie wird aus der elektronischen Wellenfunktion des Grundzustandes  $\Psi_0$  berechnet, welche aus Elektronenorbitalen  $\psi_i$  zusammengesetzt ist.

Der zweite Term beschreibt eine *fiktive kinetische Energie*, die von der *Bewegung* der Wellenfunktion, d.h. ihrer zeitlichen Änderung  $\dot{\psi}_i$  hervorgeht. Diese ist

## 2 Grundlagen

verbunden mit der *fiktiven Masse*  $\mu$ , einer Art Maß der Trägheit der Wellenfunktion. Außerdem tritt noch ein Satz von Nebenbedingungen, den  $\{constraints\}$ , auf. Diese rufen *beschränkende* Kräfte hervor, so daß die berechnete Wellenfunktion des Systems immer nahe an der – im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung exakten – Wellenfunktion des Systems bleibt.

Aus der von Car und Parrinello vorgeschlagenen Lagrange-Funktion lassen sich nun, wie im klassischen Fall auch, Bewegungsgleichungen ableiten. Allerdings erhält man im Fall der Car-Parrinello Lagrange-Funktionen *zwei* gekoppelte Bewegungsgleichungen. Eine für die Bewegung der Kerne, die zweite für die zeitliche Änderung der Wellenfunktion des Systems. Somit folgt das sich schnell ändernde, durch die Wellenfunktion beschriebene elektronische System der Bewegung der Kerne.

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \{constraints\} \quad (2.16)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \{constraints\} \quad (2.17)$$

Folglich muß bei der Methode von Car und Parrinello die Wellenfunktion nicht bei jedem Schritt neu berechnet werden. Nur zu Beginn der Simulation wird einmal die Wellenfunktion ermittelt, danach ergibt sie sich aus den Bewegungsgleichungen (s. Gleichung 2.17). Der rechnerische Aufwand dieser *ab initio* Methode ist somit um einige Größenordnungen geringer als bei der BO Methode.

Gemäß den Car-Parrinello Bewegungsgleichungen erfolgt die zeitlich abhängige Bewegung der Kerne bei einer bestimmten, momentanen physikalischen Temperatur proportional zu  $\sum_I M_I \dot{\vec{R}}_I^2$ . Das erweiterte System wird aber noch durch eine zweite *fiktive* Temperatur geprägt, die zu  $\sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$  proportional ist. Letztere stammt von den virtuellen elektronischen Freiheitsgraden der Wellenfunktion. Um die virtuellen Freiheitsgrade bildlich zu veranschaulichen, spricht man auch von „niedriger elektronischer Temperatur“ oder „kalten Elektronen“ wenn die durch die Car-Parrinello Methode gegebene Näherung der Wellenfunktion nahe an der exakten Born-Oppenheimer Wellenfunktion ist.

Die *constraints* der Lagrange-Funktion nach Car-Parrinello bewirken, daß auch auf die Kerne zusätzliche Kräfte wirken (s. Gleichungen 2.16 und 2.17). Somit sind die Kräfte auf sie nicht mehr nur rein physikalischen Ursprungs, was zur Zeit der Einführung der Methode zu scharfen Kontroversen geführt hat. Aufgrund der Koppelung des virtuellen elektronischen mit dem physikalischen System der Ker-

## 2 Grundlagen

ne kann es außerdem zu einer Energieübertragung zwischen den Teilsystemen kommen. Dies kann dazu führen, daß sich die Car-Parrinello Wellenfunktion von der exakten Lösung entfernt, und die „Elektronen heiß“ werden. Durch die richtige Wahl des Simulationsparameters  $\mu$  kann der Energieübergang innerhalb der relativ kurzen Simulationszeit minimal gehalten werden. Die Energie im physikalischen System bleibt somit (quasi) erhalten. Selbstverständlich konnte hier nur eine sehr kurze Einführung in die grundlegenden Ideen der Methode von Car und Parrinello gegeben werden. Ausführlichere Arbeiten zur CP MD finden sich z.B. bei Ref. [12, 13].

### 2.2.3 EPSR Methode

Die *Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)* [3, 4] Methode orientiert sich, ähnlich wie die *Reverse Monte Carlo Methode (RMC)* [14, 15], an der experimentell ermittelten Atumpaarkorrelationsfunktion  $G(r)$ . Konfigurationen werden bei der RMC mit Hilfe des Kriteriums, daß die ermittelte Konfigurationen eine möglichst kleine Abweichung von der experimentell bestimmten Atumpaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  besitzen soll, ermittelt:

$$\chi^2 = \sum_r \left( \frac{g^{RMC}(r) - g^{exp.}(r)}{\epsilon(r)} \right)^2 \quad (2.18)$$

Bei  $\epsilon(r)$  handelt es sich um den Fehler der Simulation gegenüber dem Experiment, er kann – natürlich innerhalb gewisser Grenzen – frei gewählt werden. Bei der RMC kann es zu einer artifiziellen Einschränkung des dem System zugänglichen Phasenraums kommen. Das statistische Gewicht bestimmter Konfigurationen wird damit höher, als es sein sollte. Besser wäre es, einzelne Konfigurationen mit *höherem* statistischen Fehler bezüglich  $G(r)$  zu erzeugen, die trotzdem noch durch die experimentellen Daten gesichert sind. Denn die Mittelung vieler Konfigurationen führt dazu, daß einzelne mit hohem Fehler vernachlässigbar werden. Gleichzeitig wird somit ein größerer Bereich des Phasenraums überstrichen. Dies entspricht mehr den realen physikalischen Gegebenheiten, als ein stark im Phasenraum eingeschränktes System. Die EPSR-Methode versucht dies durch die Bestimmung *empirischer* Potentiale zu erreichen. Im folgenden soll kurz die Bestimmung dieser Potentiale beschrieben werden.

Man geht dazu vom *Potential der mittleren Kraft* (engl. *potential of mean force*)

## 2 Grundlagen

zwischen zwei Atomen  $\alpha$  und  $\beta$ ,  $V_{\alpha\beta}^{exp.}(r)$  [16], aus:

$$V_{\alpha\beta}^{exp.}(r) = -kT \ln [g_{\alpha\beta}^{exp.}(r)], \quad (2.19)$$

wobei  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur des Systems und  $g_{\alpha\beta}(r)$  die Atumpaarkorrelationsfunktion der entsprechenden Atome sind. Führt man eine Simulation mit einer *force field* Methode aus, der das Potential  $U_{\alpha\beta}^{(0)}$  zugrunde liegt, so läßt sich für die simulierte Verteilungsfunktion  $g_{\alpha\beta}(r)$  ebenfalls ein solches Potential  $V_{\alpha\beta}^{sim.}(r)$  bestimmen. Sieht man die Differenz der so ermittelten *mean force* Potentiale als *Störung* des Potentials  $U_{\alpha\beta}^{(0)}$  an, so läßt sich daraus ein neues Potential  $U_{\alpha\beta}^{(1)}$  errechnen:

$$\begin{aligned} U_{\alpha\beta}^{(1)} &= U_{\alpha\beta}^0 + [V_{\alpha\beta}^{sim.}(r) - V_{\alpha\beta}^{exp.}(r)] \\ &= U_{\alpha\beta}^0 + kT \left\{ \ln \left[ \frac{g_{\alpha\beta}^{exp.}(r)}{g_{\alpha\beta}^{sim.}(r)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Das neue, verbesserte Potential  $U_{\alpha\beta}^{(1)}$  ersetzt  $U_{\alpha\beta}^0$ . Mit diesem verbesserten Potential werden nun wiederum Simulationen durchgeführt. Nach einer ausreichenden Zahl von Schritten, die der Equilibrierung des Systems dienen, kann wiederum ein weiter verbessertes Potential bestimmt werden. In einem iterativen Prozeß setzt man so jeweils das neu berechnete Potential  $U_{\alpha\beta}^{(1)}$  als  $U_{\alpha\beta}^{(0)}$ , bis Konvergenz erreicht ist:

$$U_{\alpha\beta}^{(1)} \approx U_{\alpha\beta}^{(0)} \quad (2.21)$$

und somit auch

$$g_{\alpha\beta}^{exp.}(r) \approx g_{\alpha\beta}^{sim.}(r). \quad (2.22)$$

Mit dieser iterativen Vorgehensweise lassen sich empirische Potentiale bestimmen, die an Hand von experimentell ermittelten Neutronenbeugungsdaten optimiert sind.

## 2.3 Neutronenbeugung

### 2.3.1 Grundlagen

Das Neutron ist ein Elementarteilchen, das aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften hervorragend als Sonde für den Aufbau der Materie geeignet ist. Der

## 2 Grundlagen

Spin des Neutrons ( $s = \frac{1}{2}$ ) gibt ihm ein magnetisches Moment, das die Untersuchung magnetischer Strukturen ermöglicht. Einige Eigenschaften des Neutrons sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Da das Neutron keine Ladung trägt, zeigt es gegenüber den meisten Stoffen eine hohe Eindringtiefe und ist somit gut für Experimente über den Aufbau bzw. die Struktur des Stoffes geeignet. Allerdings bilden wasserstoffhaltige Verbindungen wegen der sehr hohen Wechselwirkung der Neutronen mit Protonen eine Ausnahme: Sie sind aufgrund der hohen inkohärenten Streuung des Protons problematisch in der Auswertung der Daten. Da das Neutron direkt mit dem Atomkern in Wechselwirkung tritt, sind Strukturinformationen über Verbindungen auch mit leichten Elementen zugänglich. Somit stellt sich die Neutronenbeugung als komplementäre Methode zur Röntgenbeugung dar, bei der elektronenreiche – und somit schwere – Elemente leichter zu untersuchen sind.

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Neutronen [17].

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

Freie Neutronen entstehen durch Kernreaktionen, wie sie z.B. bei der Kernspaltung in Atomreaktoren auftreten. Außerdem lassen sie sich in *Spallationsquellen* erzeugen, wobei Protonen mit hoher Geschwindigkeit auf ein *Target*, das meistens aus massivem Wolfram besteht, geschossen werden.

Neutronen besitzen eine begrenzte Lebensdauer (ihre Halbwertszeit beträgt 615s), diese reicht aber für die Durchführung von Beugungsexperimenten vollkommen aus. Beim Zerfall des Neutrons entsteht ein Proton  $p$ , ein Elektron  $e$  und ein Neutrino  $\nu$ .

Die gebildeten freien Neutronen besitzen eine für Beugungsexperimente zu hohe kinetische Energie, weshalb sie in Moderatoren abgebremst werden. Auf ihrem Weg durch den Moderator verlieren die Neutronen durch inelastische Stöße Ener-

## 2 Grundlagen

gie. Die Energieverteilung der Neutronen gleicht sich der Maxwell'schen Energieverteilung der Teilchen des Moderators an. Je nach Betriebstemperatur des Moderators werden Neutronenquellen in kalte (z.B.  $\text{H}_2$  oder  $\text{D}_2$  bei 20 K), thermische (deutერიertes Wasser bei 300 K) oder heiÙe (Graphitblock bei 2000 K) eingeteilt.

Der Welle-Teilchen-Dualismus erlaubt die Beschreibung des Neutrons als Welle. Nach der *de Broglie* Beziehung kann das Neutron somit mit Hilfe des Wellenvektors  $\vec{k}$  beschrieben werden. Für dessen Betrag gilt  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des Neutrons ist, diese läÙt sich aus der kinetischen Energie berechnen. Durch ausreichend langen Kontakt der Neutronen mit einem Moderator gleicht sich die wahrscheinlichste kinetische Energie der Neutronen der thermischen Energie  $k_B T$  des Moderators an. Somit kann die (wahrscheinlichste) Wellenlänge der Neutronen nach Gleichung 2.23 berechnet werden:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2mE_{kin}}. \quad (2.23)$$

Für Neutronen aus einer thermischen Quelle ( $T = 300 \text{ K}$ ) deren wahrscheinlichste kinetische Energie 25 meV beträgt, ergibt sich eine Wellenlänge von 1.8 Å.

### 2.3.2 Differentieller Streuquerschnitt

Neutronen eignen sich ausgezeichnet zur Untersuchung von Struktur und Dynamik von Fluiden und Festkörpern. Man unterscheidet hier elastische, quasi-elastische und inelastische Neutronenstreuung. Im Rahmen dieser Arbeit kamen ausschließlich elastische Neutronenbeugungsexperimente zur Strukturaufklärung zum Einsatz. Ausführliche Beschreibungen dieser Methode finden sich in [18–22], hier sollen nur die wichtigsten Begriffe der elastischen Neutronenbeugung eingeführt werden. Beim elastischen Streuvorgang nimmt das Neutron weder Energie auf, noch gibt es welche ab, d.h. der Betrag des Impulses des Neutrons bleibt gleich groß.

Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung dieses Streuvorganges.  $\vec{k}_0$  ist der Wellenvektor des Neutrons vor dem Streuvorgang,  $\vec{k}_1$  der nach dem Streuvorgang,  $\vec{\kappa}$ , der Streuvektor, ist die Differenz dieser Vektoren.

Der Betrag  $\kappa$  des Streuvektors, ein Maß für die Impulsänderung, berechnet sich nach Gleichung 2.24 zu

$$\kappa = |\vec{\kappa}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta, \quad (2.24)$$

## 2 Grundlagen

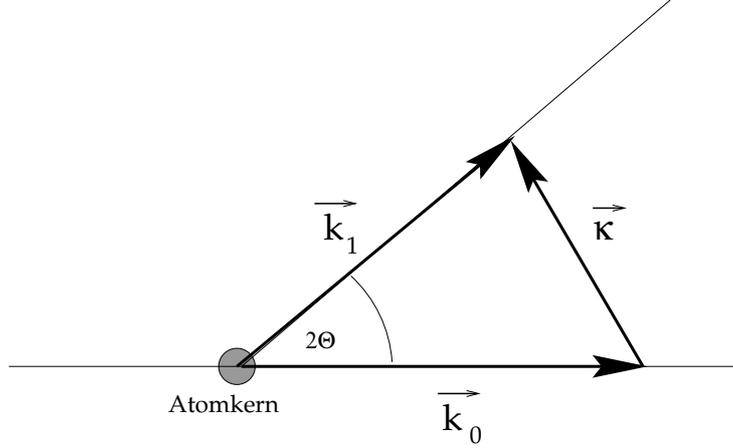


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Streuvorgangs.

wobei  $2\Theta$  der Streuwinkel ist.

Die Streuintensität, die eine Funktion des Streuwinkels  $2\theta$  ist, ist proportional dem differentiellen Streuquerschnitt ( $d\sigma/d\Omega$ ) sowie der Anzahl streuender Teilchen  $N$ . Die zugehörige Proportionalitätskonstante ist instrumentenabhängig, dies ist z.B. auf unterschiedliche Detektoreffizienzen zurückzuführen. Sie kann aber mit Vergleichsmessungen ermittelt werden.

$$I(2\Theta) \sim \frac{1}{N} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (2.25)$$

Der differentielle Streuquerschnitt ist ein Maß für das Streuvermögen der Probe pro infinitesimalem Raumelement bzw. Raumwinkel. Bei einer Probe aus  $N$  identischen Molekülen, die aus  $m$  Atomen bestehen, wird für den differentiellen Streuquerschnitt nach Marshall und Lovesey [21] folgender Ausdruck erhalten:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^m \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^m b_{i,\alpha} b_{j,\beta} e^{i\kappa|\vec{r}_{j,\beta} - \vec{r}_{i,\alpha}|}, \quad (2.26)$$

wobei  $b_{i,\alpha}$  die Streulänge des Atoms  $\alpha$  im  $i$ -ten Molekül sowie  $\vec{r}_{i,\alpha}$  der Ortsvektor dieses Atoms sind. Besteht die Flüssigkeit aus verschiedenen Molekülsorten  $k$ , so läßt sich Gleichung 2.26 erweitern zu 2.27

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{1}{\sum_{k=1}^K N_k} \sum_{k=1}^K \sum_{k'=1}^K \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{j=1}^{N_{k'}} \sum_{\beta=1}^{m_{k'}} b_{i,\alpha} b_{j,\beta} e^{i\kappa|\vec{r}_{j,\beta} - \vec{r}_{i,\alpha}|}. \quad (2.27)$$

Betrachtet man die unterschiedlichen Fälle  $i = j$  (somit Streuung aus dem selben Molekül) und  $i \neq j$  (Streuung unterschiedlicher Moleküle) sowie  $\alpha = \beta$  (selbes

## 2 Grundlagen

Atom) und  $\alpha \neq \beta$  (unterschiedliche Atome), so zerfällt der differentielle Streuquerschnitt in verschiedene Terme. Es kann somit ein Selbst- und Distinct-Term unterschieden werden (s. Gleichung 2.28), wobei der erste wiederum in zwei Anteile, einen kohärenten und einen inkohärenten (Gleichung 2.29), zerlegt werden kann.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{selbst} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{dis} \quad (2.28)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{selbst} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{selbst} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ink}^{selbst} \quad (2.29)$$

Kohärenter und inkohärenter Selbst-Term können nach den folgenden Gleichungen in einfacher Weise aus den Streulängen der Atome berechnet werden. Diese Anteile sind unabhängig vom Streuwinkel bzw. von  $\kappa$  und liefern deshalb keinen Beitrag zur gesuchten Strukturinformation.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{selbst} = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{koh,\alpha}^2, \quad (2.30)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ink}^{selbst} = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{ink,\alpha}^2. \quad (2.31)$$

Hierbei sind  $b_{koh,\alpha}$  und  $b_{ink,\alpha}$  die kohärente bzw. inkohärente Streulänge,  $x_k$  ist der Molenbruch der Komponente  $k$ . Streulängen wurden für viele unterschiedliche Isotope bestimmt und können z.B. [23] entnommen werden. Der Streuquerschnitt  $\sigma_S$  berechnet sich nach Gleichung 2.32 aus den Streulängen zu:

$$\sigma_S = 4\pi b_{koh}^2 + 4\pi b_{ink}^2. \quad (2.32)$$

Werden zusätzlich noch Absorptionsprozesse berücksichtigt, ergibt sich der totale Streuquerschnitt  $\sigma_T$  zu:

$$\sigma_T = \sigma_S + \sigma_{abs}. \quad (2.33)$$

Der in Gleichung 2.33 auftretende Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{Abs.}$  ist wellenlängenabhängig und kann mit Gleichung 2.34 berechnet werden.

$$\sigma_{abs}(\lambda_2) = \lambda_2 \frac{\sigma_{abs}(\lambda_1)}{\lambda_1}. \quad (2.34)$$

Referenzwerte für  $\sigma_{abs.}$  sind, meist für eine Wellenlänge von 1.8 Å, in Tabellenwerken [23] angegeben. Der Distinct-Term enthält die eigentliche Strukturinformation des differentiellen Streuquerschnittes. Er kann im Falle molekularer Flüssigkeiten in einen intramolekularen und einen intermolekularen Anteil aufgeteilt

## 2 Grundlagen

werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{dis} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{intra} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{inter}. \quad (2.35)$$

Ist die Geometrie des Moleküls bekannt, kann der intramolekulare Anteil des Distinct-Terms näherungsweise mit Hilfe von Gleichung 2.36 berechnet werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{intra} = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^{m'_k} b_{koh,\alpha} b_{koh,\beta} \frac{\sin(\kappa r_{\alpha,\beta})}{(\kappa r_{\alpha,\beta})} e^{-n_{\alpha\beta}^2 \frac{\kappa^2}{2}}, \quad (2.36)$$

wobei  $r_{\alpha\beta}$  der mittlere Abstand der Atome  $\alpha$  und  $\beta$  und  $n_{\alpha\beta}$  die mittlere Schwingungsamplitude (Debye-Waller-Faktor) in Richtung der beiden Atome ist. Die Summe aus Distinct-Term und kohärentem Selbst-Term bezeichnet man als differentieller Streuquerschnitt:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{selbst} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{dis}. \quad (2.37)$$

Der kohärente differentielle Streuquerschnitt oszilliert um den konstanten, winkel- bzw. von  $\kappa$  unabhängigen kohärenten Selbst-Term. Dieser ist auch der Grenzwert für  $\kappa \rightarrow \infty$ . Nach Gleichung 2.38 ist für eine molekulare Flüssigkeit der Grenzwert für  $\kappa \rightarrow 0$  mit der isothermen Kompressibilität  $\chi_T$  verknüpft.

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh} = C k_B T \chi_T \left(\sum_{\alpha=1}^m b_{koh,\alpha}\right)^2 \quad (2.38)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp}\right)_T \quad C : \text{Teilchendichte, } V : \text{Volumen, } p : \text{Druck}$$

Bei Mischungen müssen weitere Terme berücksichtigt werden, die u.a. die Mischungsenthalpie enthalten.

Die Größe des kohärenten differentiellen Streuquerschnittes ist im allgemeinen Fall molekularer Flüssigkeiten von der Beugungsmethode abhängig. Es läßt sich zeigen, daß  $(d\sigma/d\Omega)$  die gewichtete Summe der partiellen Struktur Faktoren  $S_{\alpha\beta}$  ist (s. Gleichung 2.39). Diese sind dimensionslos und von der Beugungsmethode unabhängig:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh} = \sum_{k=1}^K \sum_{k'=1}^K x_k x_{k'} \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{\beta=1}^{m_{k'}} b_{koh,\alpha} b_{koh,\beta} S_{\alpha\beta}(\kappa). \quad (2.39)$$

Mit einer Fouriertransformation vom Impuls- in den Ortsraum erhält man aus den partiellen Struktur Faktoren  $S_{\alpha\beta}$  die jeweiligen Atompaaarkorrelationsfunktionen

## 2 Grundlagen

$g_{\alpha\beta}$

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 C} \int_0^\infty S_{\alpha\beta}(\kappa) \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \kappa^2 d\kappa. \quad (2.40)$$

Durch Fouriertransformation des Distinct-Terms nach Gleichung 2.41 erhält man die Summe der gewichteten Atumpaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$ , die Gesamtempaarkorrelationsfunktion:

$$G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 C \left( \sum_{i=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{koh,\alpha} \right)^2} \int_0^\infty \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{dis} \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \kappa^2 d\kappa. \quad (2.41)$$

Gleichung 2.42 zeigt die Gesamtempaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  als die gewichtete Summe der einzelnen Korrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}$ . Die jeweiligen Wichtungsfaktoren lassen sich aus den Streulängen berechnen:

$$G(r) = \sum_{k=1}^K \sum_{k'=1}^K x_k x_{k'} \sum_{\alpha=1}^{m_k} \sum_{\beta=1}^{m_{k'}} \frac{b_{koh,\alpha} b_{koh,\beta}}{\left( \sum_{k=1}^K x_k \sum_{\alpha=1}^{m_k} b_{koh,\alpha} \right)^2} g_{\alpha\beta}(r). \quad (2.42)$$

# 3 Computersimulationen

## 3.1 Fortgeschrittene Techniken

### 3.1.1 Simulationen und Ensembles

Der in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte MD Algorithmus genügt dem Energieerhaltungssatz. Die Gesamtenergie des Systems ist somit eine konstante Größe, ebenso wie die Teilchenzahl und das Volumen des simulierten Systems. Die Simulation erfüllt damit alle Bedingungen, wie sie an ein *NVE Ensemble* in der statistischen Thermodynamik gestellt werden. Abbildung 3.1 zeigt die Entwicklung von potentieller und kinetischer Energie im Laufe einer solchen MD Simulation für Fluorwasserstoff. Ausgehend von einer bestimmten Startkonfiguration – 250 HF Moleküle in einem kubisch innenzentrierten (*bcc*) Gitter – und der zu Anfang festgelegten Temperatur (hier 290 K), entwickelt sich das System zu einem dynamischen Gleichgewicht hin. Man sieht, daß die Ausgangskonfiguration ungünstig hinsichtlich ihrer potentiellen Energie ist, diese sinkt deshalb schnell ab. Wegen der Energieerhaltung des Gesamtsystems führt das zu einem drastischen Anstieg der kinetischen Energie des Systems.

Aus der kinetischen Energie einer Konfiguration läßt sich die *momentane Temperatur*  $T(t)$  des Systems berechnen. Für die über alle Teilchen  $N$  gemittelte kinetische Energie eines Freiheitsgrades (bezeichnet mit dem Subskript  $\alpha$ ) gilt

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 = \frac{1}{2} k T. \quad (3.1)$$

Somit ergibt sich für die momentane Temperatur  $T(t)$ , wenn man über alle Dimensionen des Raumes summiert,

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k N_f}, \quad (3.2)$$

### 3 Computersimulationen

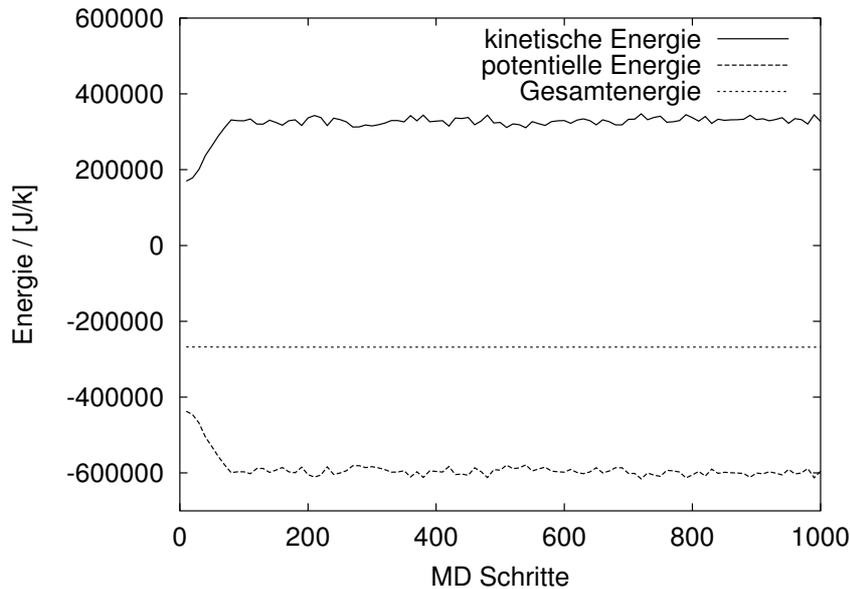


Abbildung 3.1: Typische Entwicklung der Energien bei einer NVE-Simulation, Simulationsdetails siehe Text. Die potentielle Energie sinkt ab (unten), die kinetische Energie nimmt zu (oben) und die Gesamtenergie des Systems (mitte) bleibt erhalten.

wobei  $N_f$  die Gesamtzahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Ist der Schwerpunkt des Systems fix, so ergibt sich  $N_f$  zu  $3N - 3$ . Der Verlauf der momentanen Temperatur ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Meist ist man allerdings nicht an Simulationen mit konstanter Gesamtenergie interessiert. Von größerem Interesse sind Simulationen, die bei einer gegebenen konstanten Temperatur durchgeführt werden. Dies kann zum Beispiel durch eine entsprechende Konditionierung des System geschehen. Hierzu wird die kinetische Energie des Systems so lange reskaliert – d.h. mit einem entsprechenden Faktor multipliziert – bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Erst dann wird zu einer energieerhaltenden NVE Simulation zurückgekehrt. Dies ist deshalb wichtig, da eine fortgesetzte Reskalierung der kinetischen Energie zu einem *Ensemble konstanter kinetischer Energie* [1] führte, nicht zu dem eigentlich Ziel des *NVT Ensembles*. Bei diesem Ensemble ist nicht mehr die Gesamtenergie des Systems konstant, sondern seine (mittlere) Temperatur. Dies bedeutet, daß die momentane Temperatur  $T(t)$  durchaus variieren kann, der zeitliche Mittelwert ist hingegen konstant. Dies ist leicht aus Abbildung 3.3 ersichtlich, die Daten sind einer NVT

### 3 Computersimulationen

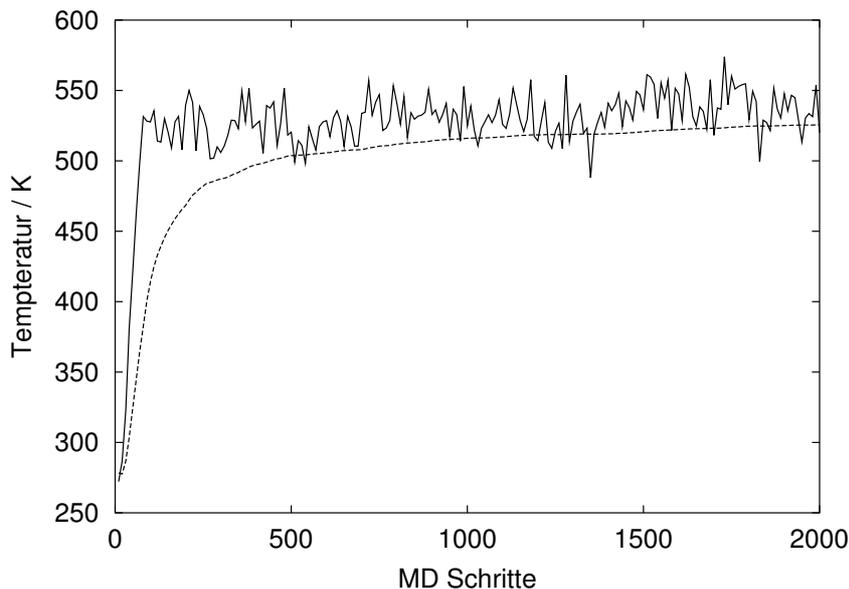


Abbildung 3.2: Temperaturverlauf einer NVE-Simulation, Simulationsdetails s. Text. Neben der momentanen Temperatur des Systems ist der laufende Mittelwert abgebildet.

Simulation von 250 HF Molekülen entnommen.

Die Simulation eines NVT Ensembles läßt sich z.B. mit Hilfe des *Andersen Thermostaten* [24] erreichen. Hierbei befindet sich das System in Wärmekontakt mit einem idealen Gas, das als Wärmebad dient. Dessen Teilchen besitzen eine Geschwindigkeitsverteilung nach Boltzmann, die kinetische Energie des Systems entspricht der einzustellenden Temperatur. In bestimmten, stochastischen Abständen kommt es zu virtuellen Stößen der Gasteilchen des Wärmebades mit den realen Teilchen des Systems. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß die mittlere Temperatur des Systems der des Wärmebades entspricht. Die stochastischen Wechselwirkungen bewirken eine spontane Impulsänderung im realen System und sind somit unphysikalisch. Deswegen können aus Simulationen konstanter Temperatur, die mit einem *Andersen Thermostaten* durchgeführt werden, keine Aussagen über die Dynamik des Systems gemacht werden.

Eine andere, elegantere Möglichkeit, Simulationen bei konstanter Temperatur durchzuführen, bietet der *Nosé-Hoover-Thermostat* [25–28]. Wie auch im Falle der Car-Parrinello MD liegt diesem Thermostaten die Idee einer erweiterten Lagrange-Funktion zugrunde. Auch diese Lagrange-Funktion besitzt zusätzliche,

### 3 Computersimulationen

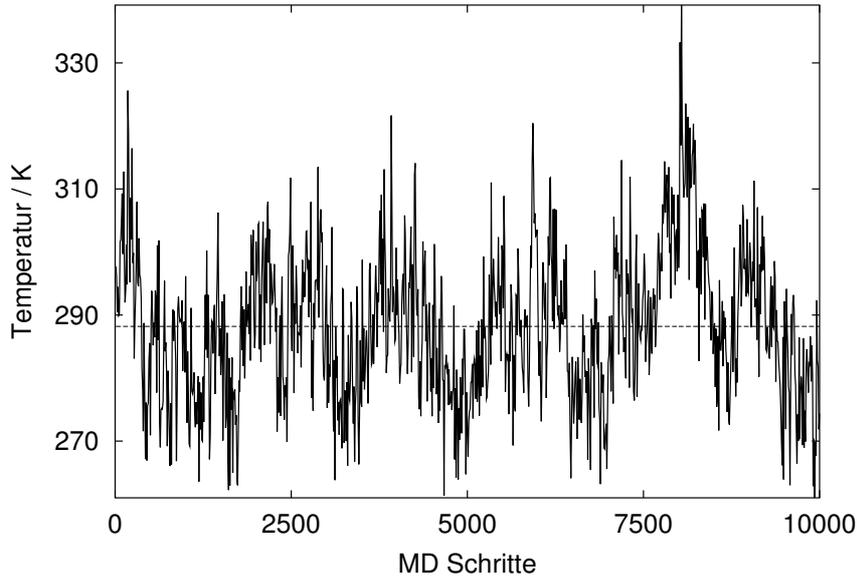


Abbildung 3.3: Temperaturverlauf einer NVT-Simulation, Simulationsdetails s. Text. Neben der momentanen Temperatur des Systems ist der Mittelwert abgebildet.

*künstliche* Koordinaten und Geschwindigkeiten, die man auch als artifizielle Freiheitsgrade bezeichnet:

$$L_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i s^2 \dot{r}_i^2 - U(r^N) + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - \frac{g}{kT} \ln s. \quad (3.3)$$

Der Term der kinetischen Energie des Systems, der erste Term in der Lagrange-Funktion, ist um die zusätzliche Variable  $s$  erweitert. Die potentielle Energie  $U(r^N)$  des Systems hängt wie im Falle einer klassischen Lagrange-Funktion nur von den Koordinaten der realen  $N$  Teilchen ab. Hinzu kommt ein Term, der mit der Bewegung der Koordinate  $s$  verbunden ist, wobei  $Q$  eine Art effektiver Masse dieser Koordinate ist. Der letzte Term ergibt sich aus der Verteilungsfunktion des Ensembles, die Größe  $g$  ist mit der Zahl der Freiheitsgrade  $N$  des Systems verknüpft. Aus dieser Lagrange-Funktion lassen sich die Bewegungsgleichungen des Systems ableiten. Wie Hoover [27] zeigen konnte, lassen sich diese Gleichungen

### 3 Computersimulationen

mit Hilfe der skalierten Größen

$$p' = p/s \quad (3.4)$$

$$s' = s \quad (3.5)$$

$$\Delta t' = \Delta t/s \quad (3.6)$$

noch weiter vereinfachen. Die folgenden Bewegungsgleichungen entstammen der Formulierung nach Nosé [28]:

$$\dot{\vec{r}}_i' = \vec{p}_i'/m_i \quad (3.7)$$

$$\dot{\vec{p}}_i' = -\frac{\partial U(r^N)}{\partial \vec{r}_i} - \xi \vec{p}_i' \quad (3.8)$$

$$\dot{\xi} = \left( \sum_i p_i'^2/m_i - \frac{g}{kT} \right) / Q \quad (3.9)$$

Die Größe  $\xi$  ist dabei definiert als  $\xi = s'p'_s/Q$ , dem *thermodynamische Reibungskoeffizienten*. Im Rahmen dieser Formulierung der Gleichungen ergibt sich  $g$  zu  $3N$ .

Es läßt sich zeigen, daß die Erwartungswerte thermodynamischer Größen sich durch die künstlich eingeführte Koordinate  $s$  nicht ändern [1], obwohl die Bewegungsgleichungen 3.7 bis 3.9 skalierte Größen für Impuls und Zeit enthalten. Ähnliche Gleichungen wie für den Nosé-Hoover-Thermostaten können auch für das Ensemble konstantem Drucks, dem *NPT Ensemble*, abgeleitet werden [27].

Es ist somit möglich, MD Simulationen unter labortypischen Bedingungen, also konstantem Druck und konstanter Temperatur, durchzuführen. Im Gegensatz zum NVE und NVT Ensemble ist das Volumen im NPT Ensemble *keine* konstante Größe mehr. Das bedeutet, daß sich die räumliche Ausdehnung der Simulationszelle ändert. Bildlich gesprochen „atmet“ die Zelle. Ein Beispiel für die Volumenänderung ist in Abbildung 3.4 abgebildet.

Mit der Volumenänderung der Zelle ist automatisch eine sich ändernde Dichte des Systems verbunden. NPT-Simulationen können deshalb auch für die Bestimmung der Dichte bei einem bestimmten Zustand verwendet werden. Ebenso kann man die Qualität eines *force field* Modells an Hand der ermittelten Dichte beurteilen. Da diese Wachstums- und Schrumpfvorgänge der Simulationszelle relativ langsam sind, muß das System über einen längeren Zeitraum simuliert werden, als dies bei einem NVT oder NVE Ensemble nötig ist, ansonsten würden Konfigurationen mit geringer Wahrscheinlichkeit ein zu großes statistisches Gewicht

### 3 Computersimulationen

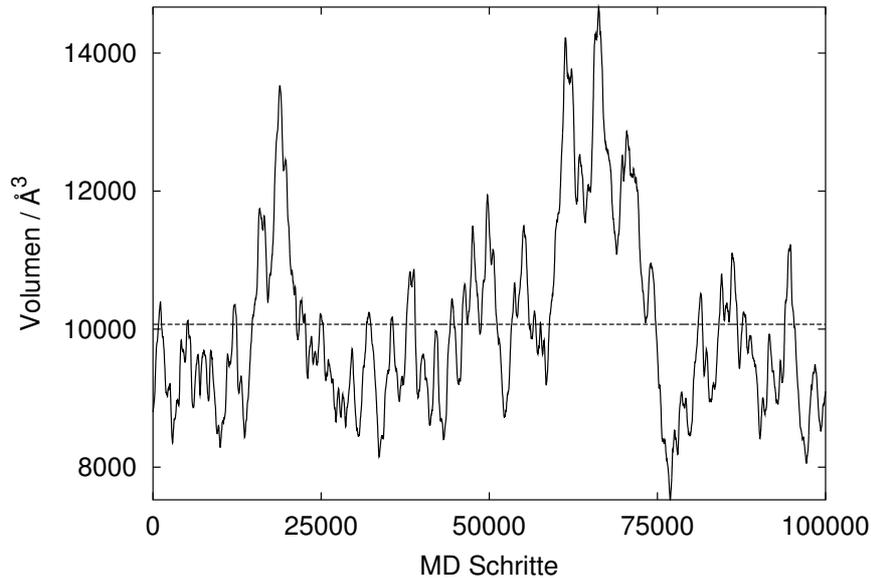


Abbildung 3.4: Zeitliche Änderung und Mittelwert des Volumens der Simulationszelle bei einer NPT Simulation.

erhalten. Hierdurch erhielte man falsche Aussagen z.B. über die Dichte des Systems, und damit verbunden wären dann natürlich auch falsche Informationen z.B. über den strukturellen Aufbau des Systems.

#### 3.1.2 Ewald Summation

Im allgemeinen werden Wechselwirkungen zwischen Teilchen bei Simulationen nur bis zu einem gewissen Abstand,  $r_{cut}$ , berücksichtigt. Dieser wird auch als *cutoff* Radius bezeichnet. Da die meisten intermolekularen Wechselwirkungen mit dem Abstand  $r$  schnell abfallen – das Lennard-Jones Potential aus Abschnitt 2.2.2 ist für große Werte von  $r$  proportional zu  $r^{-6}$  – ist der Fehler, der durch die Nichtbeachtung der Teilchen jenseits des *cutoff* Radius entsteht, vernachlässigbar klein.

Dies ändert sich aber im Falle elektrostatischer Wechselwirkungen. Das Coulomb Potential (s. Gleichung 2.12) ist proportional zu  $r^{-1}$ . Somit wird der Fehler, der durch die Einführung eines *cutoff* Radius entstünde, ungleich größer als im Falle der van-der-Waals-Wechselwirkungen. Coulomb Wechselwirkungen werden aus diesem Grund auch als langreichweitige Wechselwirkungen (engl. *long range interactions*) bezeichnet.

### 3 Computersimulationen

Wie kann man nun den Beitrag der Coulomb Wechselwirkungen zur potentiellen Energie des Systems berechnen? Man stelle sich hierzu ein relativ einfaches Modellsystem vor. Dieses befinde sich in einer kubischen Box der Länge  $L$  und bestehe aus positiven und negativen Ladungen  $z_i$ . Die Gesamtladung des Systems sei null, so daß gilt  $\sum_i z_i = 0$ . Der von den Ladungen hervorgerufene Anteil der potentiellen Energie läßt sich nach

$$V_{Coul.} = \frac{1}{2} \sum_i^N z_i \phi(\vec{r}_i) \quad (3.10)$$

berechnen. Dabei ist  $\phi(\vec{r}_i)$  das elektrostatische Potential am Ort  $\vec{r}_i$ :

$$\phi(\vec{r}_i) = \sum_{j,n}' \frac{z_j}{|\vec{r}_{ij} + nL|}. \quad (3.11)$$

Die Summe in Gleichung 3.11 läuft über alle Koordinaten des Vektors  $\vec{n}$ . Wie bereits Abbildung 2.3 zeigte, ist  $\vec{n}L$  der Vektor, der vom Ursprung der primären Simulationszelle zum Ursprung der benachbarten Bilder führt. Die Summation läuft weiterhin über alle alle Partikel  $j$  und alle Bilder  $n$ , außer für  $\vec{n} = 0$  und  $i = j$ , so daß eine Wechselwirkung der Ladungen mit sich selbst ausgeschlossen wird. Um die Formeln etwas zu vereinfachen, wurde hier die Gaußsche Schreibweise verwendet. Da diese Summe schlecht konvergiert, kann sie aber nicht für die Berechnung der potentiellen Energie verwendet werden. Die Ewald Summation, eine hierfür häufig verwendete Methode, ist im folgenden kurz skizziert. Ausführlichere Darstellungen findet man z.B. in Ref. [1] oder [29].

Versieht man die Punktladungen mit *verschmierten* Ladungen gegensätzlichen Vorzeichens, dann verschwindet die an diesem Ort lokalisierte Ladung  $z_i$  vollständig durch Abschirmung. Die Ladungsver schmierung wird z.B. durch eine Gaußverteilung der Gesamtladung beschrieben. Das elektrostatische Potential dieser Ladung  $z_i$  ist bei größeren Abständen somit gleich null. Durch einfaches Hinzufügen der abschirmenden Ladungen entspricht das System natürlich nicht mehr dem ursprünglichen. Deshalb müssen die neu hinzugefügten Ladungsverteilungen noch durch entgegengesetzte Ladungen, die sich am selben Ort befinden, *neutralisiert* werden, um den ursprünglichen Zustand der Ladungsverteilung wiederherzustellen. Die Aufteilung des ursprünglichen Systems aus Punktladungen in das neue, aus verteilten Ladungen und Punktladungen bestehende System ist in Abbildung 3.5 skizziert.

### 3 Computersimulationen

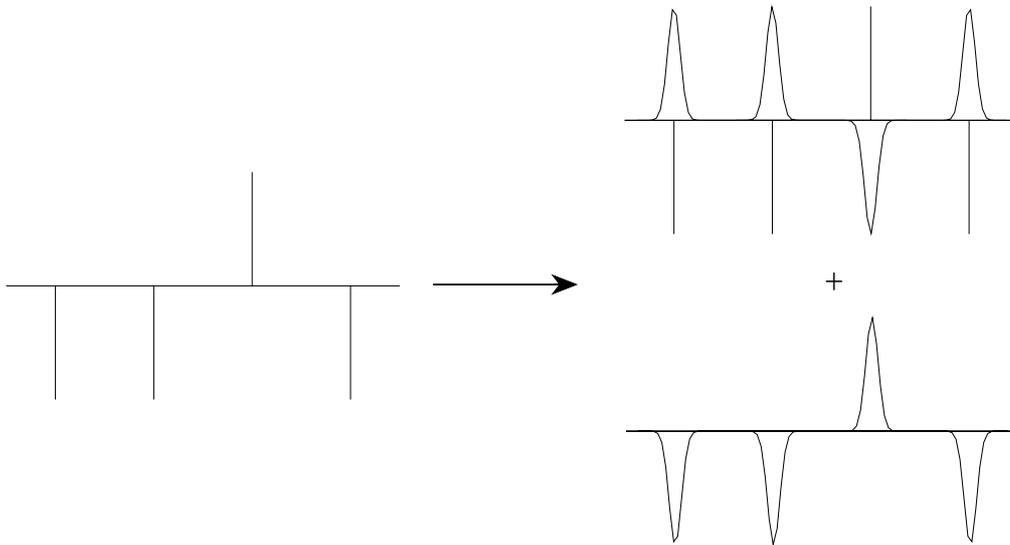


Abbildung 3.5: Berechnung langreichweitiger Wechselwirkungen. Zerlegung des Systems aus Punktladungen in ein System aus Punktladungen und verteilten Ladungen.

Die Ladungsverteilung werde durch eine Gaußfunktion der Halbwertsbreite  $\sqrt{2/\alpha}$  beschrieben:

$$\rho_{Gau\beta}(r) = z_i(\alpha/\pi)^{3/2}e^{-\alpha r^2} \quad (3.12)$$

Um das elektrostatische Potential an der Stelle des Ions  $i$  zu berechnen, wird der Beitrag des Ions  $i$  natürlich *nicht* berücksichtigt. Allerdings erweist es sich als vorteilhaft, die abschirmende Ladung sowie die gegensätzlich geladene Ladungsverteilung bei der Berechnung des Potentials hinzuzufügen. In diesem Falle bilden die durch Gaußfunktionen dargestellten verteilten Ladungen eine sich stetig ändernde periodische Funktion. Diese kann rechnerisch vorteilhaft durch eine schnell konvergierende Fourier-Reihe dargestellt werden. Am Ende muß allerdings noch die unphysikalische, nicht reale Selbstwechselwirkung der Ladung mit der umgebenden Ladungsverteilung korrigiert werden.

Die Berechnung der potentiellen Energie des Systems gliedert sich somit in drei Schritte. Im ersten wird die Wechselwirkung der verteilten Ladungen berechnet. Dann folgt die Berechnung des nicht realen Selbstterm und schließlich der reale Beitrag der abgeschirmten Punktladungen.

Zuerst ist somit die Wechselwirkungsenergie der verteilten Ladungen gesucht. Die gesamte Ladungsverteilungsfunktion der verteilten Ladungen ergibt sich als

### 3 Computersimulationen

Summe der Gaußfunktionen unter Beachtung der *periodic boundary conditions* zu

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{n_x, n_y, n_z} z_j (\alpha/\pi)^{3/2} e^{-\alpha|\vec{r} - (\vec{r}_j + \vec{n}L)|^2}. \quad (3.13)$$

Die Summe läuft wieder über alle Komponenten des Vektors  $\vec{n}$ . Die Ladungsverteilung ergibt sich nach einer Fouriertransformation in den inversen Raum zu

$$\rho(\vec{k}) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N z_j e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} e^{-k^2/4\alpha}. \quad (3.14)$$

Um das elektrostatische Potential, das aufgrund dieser Ladungsverteilung entsteht, zu berechnen, muß die Poisson-Gleichung gelöst werden. Diese lautet

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}) \quad (3.15)$$

oder im inversen Raum

$$k^2 \phi(\vec{k}) = 4\pi \rho(\vec{k}). \quad (3.16)$$

Somit ergibt sich das Potential im reziproken Raum zu

$$\phi(\vec{k}) = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N z_j e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} e^{-k^2/4\alpha} \quad (3.17)$$

Zur Berechnung der potentiellen Energie muß dieses nach Gleichung 3.10 in den normalen Raum rücktransformiert werden. Der Beitrag der verteilten Ladungen zur potentiellen Energie ergibt sich somit zu

$$V_{periodic} = \frac{V}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\vec{k})|^2 e^{-k^2/4\alpha}. \quad (3.18)$$

Im nächsten Schritt wird der künstliche eingefügte Selbstterm berechnet. Die Ladungsverteilung, die artifizuell mit der Punktladung  $z_i$  wechselwirkt, ist gegeben durch Gleichung 3.12. Mit der Poisson-Gleichung des direkten Raumes 3.15 ergibt sich die potentielle Energie des Selbstterms zu

$$V_{self} = \sqrt{\alpha/\pi} \sum_{i=1}^N z_i^2. \quad (3.19)$$

Da Gleichung 3.19 nicht von den Koordinaten der Punktladungen abhängt, ist die Korrektur auf den künstlich eingefügten Selbstterm während der gesamten Simulation eine Konstante: Sie muß somit nur zu Beginn ein einziges Mal berechnet werden.

### 3 Computersimulationen

Zuletzt wird die elektrostatische Energie berechnet, die aus der Wechselwirkungen der Punktladungen mit den gegensätzlich geladenen Gaußfunktionen hervorgeht. Diese ergibt sich zu

$$V_{short\ range} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N z_i z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) / r_{ij}, \quad (3.20)$$

bei  $\operatorname{erfc}$  handelt es sich um die Fehlerfunktion (zu deren Definition s. [30]). Der gesamte elektrostatische Teil der potentiellen Energie ergibt sich somit als Summe der Gleichungen 3.18, 3.19 und 3.20:

$$\begin{aligned} V_{Coulomb} &= V_{periodic} + V_{self} + V_{short\ range} \\ &= \frac{V}{2} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\vec{k})|^2 e^{-k^2/4\alpha} \\ &\quad - \sqrt{\alpha/\pi} \sum_{i=1}^N z_i^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N z_i z_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) / r_{ij}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Ein guter, empirisch ermittelter Wert für  $\alpha$  ist  $\alpha = 0.4$  [31]. Die Zahl der Stützstellen im inversen Raum,  $k_{max}$ , wird durch Testrechnungen ermittelt. Dabei wird  $k_{max}$  so lange erhöht, bis die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkungen sich nicht mehr ändert und konstant bleibt.

## 3.2 Force field Simulationen von HF

An dieser Stelle soll auf die technische Durchführung der *force field* Simulationen eingegangen werden. Sämtliche dieser Simulationen wurden auf handelsüblichen Desktop PCs (z. B. Pentium III, Taktfrequenz 1.0 GHz mit 512 MB RAM und mehreren GB Festplattenplatz) durchgeführt. Die Durchführung einer aus 100 000 MD-Schritten bestehenden NVT-Simulation von 250 HF Molekülen für einen thermodynamischen Zustand benötigte mit dieser Beispielkonfiguration 120 h Rechenzeit. Die rechnerisch aufwendigeren NPT-Simulationen benötigten ca. 165 h für die gleiche Zahl an MD-Schritten.

### 3.2.1 Force field Potentiale

Für die *force field* Simulationen wurden zwei Potentiale ausgesucht, die erst in den letzten Jahren entwickelt wurden. Dem älteren dieser Potentiale, das von Jedlovsky [32] (in dieser Arbeit als HF-J bezeichnet) im Jahre 1997 veröffentlicht wurde, liegt ein starres HF Molekül zugrunde. Der Abstand der Atome beträgt  $r_e = 0.973 \text{ \AA}$ . Wegen der relativ geringen Größe des Wasserstoff werden die interatomaren Wechselwirkungen durch ein einziges Lennard-Jones-Potential  $V_{\text{FF}}^{LJ}$ , das an den Fluoratomen zentriert ist, beschrieben. Die Parameter des Lennard-Jones-Potentials (s. Gleichung 2.9) der Fluoratome sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Um die Ladungsverteilung und das Dipolmoment sowie das Quadrupolmoment des HF wiederzugeben, wurden dem Modell drei Punktladungen zugefügt. Es handelt sich in elektrostatischer Hinsicht also um ein *three site model*, das den experimentellen Wert des Dipolmomentes von HF in der Gasphase reproduziert. Dabei tragen das Wasserstoff- und das Fluoratom jeweils eine positive Ladung  $q$ , die von einer negativen Ladung der Größe  $-2q$  kompensiert wird. Diese dritte Stelle, die die negative Ladung trägt, wird im folgenden als X bezeichnet. Sie liegt auf der Bindungsachse des Moleküls und wird durch die Bindungslänge  $l$  sowie den Abstand  $d$  beschrieben, dies ist der Abstand von X zum Fluoratom. Dieser Abstand ist im Modell von Jedlovsky mit  $d = 0.1647 \text{ \AA}$  angegeben. Alternativ läßt sich die Lage von X mit einem einzigen Parameter  $\beta$  beschreiben. Dieser ist durch das Verhältnis der Strecken  $|\vec{R}_{\text{XF}}|$  und  $|\vec{R}_{\text{FH}}|$  gegeben

$$\beta = \frac{|\vec{R}_{\text{XF}}|}{|\vec{R}_{\text{FH}}|}. \quad (3.22)$$

Der Wert für  $\beta$  ist in Tabelle 3.1 gegeben. Abbildung 3.6 veranschaulicht das Modell von Jedlovsky sowie die Lage von X.

Della Valle et al. haben 1999 ein weiteres *force field* Potential des Fluorwasserstoffs vorgestellt [33], dieses wird im weiteren als HF-DV bezeichnet. Das Modell ähnelt in den Grundzügen dem hier beschriebenen Modell von Jedlovsky. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden ebenfalls nur mit einem am Fluor zentrierten Potential beschrieben, allerdings handelt es sich in diesem Fall um ein *Williams-Potential*. Dieses hat die analytische Form

$$V_{\text{FF}}^W(r_{\text{FF}}) = Ae^{-Br_{\text{FF}}} - Cr_{\text{FF}}^{-6} \quad (3.23)$$

und hängt folglich nur vom Abstand von zwei Fluoratomen  $r_{\text{FF}}$  ab. Aufgrund der

### 3 Computersimulationen

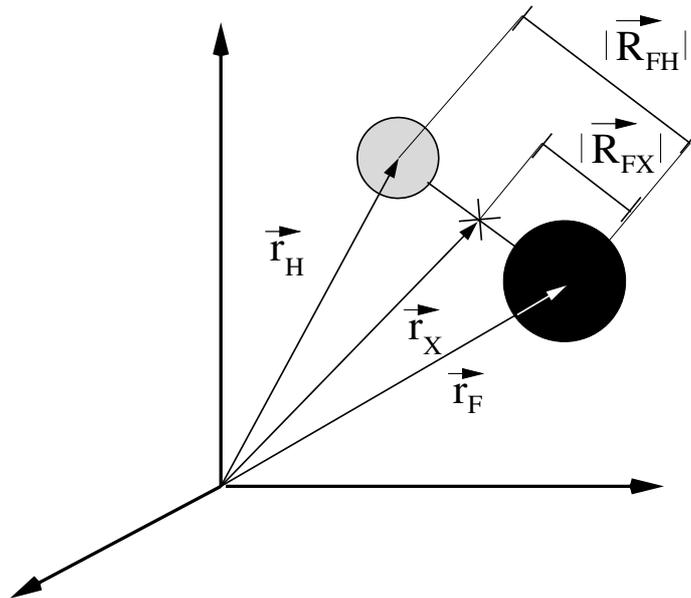


Abbildung 3.6: *Force field* Modellpotential von Fluorwasserstoff.

$e$ -Funktion wird der repulsive Anteil des Potentials gegenüber einem Lennard-Jones-Potential verstärkt. Die Werte für  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Es handelt sich bei diesem Modell ebenso um ein *three site model*, das das Dipolmoment des Moleküls in der Gasphase wiedergibt. Auch hier sind die Partiaalladungen auf die Atome (jeweils eine positive Ladung  $q$ ) sowie eine Stelle  $X$  (mit der negativen Ladung  $-2q$ ) aufgeteilt. Allerdings unterscheiden sich die Werte der Parameter  $q$  und  $\beta$  von den Werten des Modells von Jedlovszky, s. Tabelle 3.1. Der Hauptunterschied der Modelle liegt jedoch darin, daß das Potential von Della Valle et al. ein intramolekularen Term beinhaltet. Damit ist es im Gegensatz zum älteren Modellpotential von Jedlovszky nicht mehr starr. Die intermolekulare Wechselwirkung wird durch ein *Morse-Potential* beschrieben

$$V_{\text{HF}}^{\text{Morse}}(r_{\text{HF}}) = D_e [1 - e^{-\alpha(r_{\text{HF}} - r_e)}]^2, \quad (3.24)$$

wobei  $D_e$  die Dissoziationsenergie und  $\alpha$  ein molekulspezifischer Parameter sind. Dieses Potential wird ausschließlich im Fall zweier gebundener Atome einen von null verschiedenen Wert annehmen.

Die Werte der Parameter  $D_e$  und  $\alpha$  sind so gewählt, daß sie Schwingung und Dissoziation des HF Moleküls möglichst gut beschreiben. Die Werte für die harmonische Schwingungsfrequenz, die Anharmonizitätskonstante, die Frequenz der

### 3 Computersimulationen

Tabelle 3.1: Parameter der *force field* Potentiale des Fluorwasserstoff des von Jedlovsky [32] entwickelten Modells, HF-J, und Vergleich der elektrostatischen Parameter  $q$  und  $\beta$  mit dem Modell von Della Valle et al. [33], HF-DV. Die Werte der Partialladungen sind in Einheiten der Elementarladung gegeben. Alle Energieeinheiten sind auf ein Molekül bezogen und durch die Boltzmannkonstante  $k_B$  dividiert.

	$q$	$\beta$	$\sigma / \text{\AA}$	$\epsilon k_B^{-1} / \text{K}$	$r_e / \text{\AA}$
HF-J	0.59200	0.16927	2.83	60.0	0.973
HF-DV	0.59456	0.16245	–	–	–

Tabelle 3.2: Parameter der *force field* Potentiale des Fluorwasserstoff des von Della Valle et al. [33] entwickelten Modells. Alle Energieeinheiten sind auf ein Molekül bezogen und durch die Boltzmannkonstante  $k_B$  dividiert.

$A k_B^{-1} / \text{K}$	$B / \text{\AA}^{-1}$	$C / \text{K \AA}^{-6}$	$D_e k_B^{-1} / \text{K}$	$\alpha / \text{\AA}^{-1}$	$r_e / \text{\AA}$
$8.405 \cdot 10^7$	4.148	$2.757 \cdot 10^5$	$7.011 \cdot 10^4$	2.219	0.919

Fundamentalschwingung und der Dissoziationsenergie des Modells HF-DV sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [33].

#### 3.2.2 MD Programmpaket cp2k / FIST

Alle *force field* Simulationen wurden mit dem Programm *FIST* (von engl. *Frontiers in Simulation Techniques*) des Programmpaketes *cp2k* durchgeführt. Bei *cp2k* handelt es sich um eine umfangreiche Programmsammlung, die klassische wie auch quantenmechanische Ansätze umfaßt und Nachfolger des renommierten Programmes *CPMD* [34] werden soll. Es ist am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart im Arbeitskreis von Prof. Parrinello entstanden und wird heute in Zusammenarbeit mehrerer Gruppen weiterentwickelt, wobei der Arbeitskreis von Prof. Parrinello (heute ETH Zürich und *CSCS, Swiss Center for Scientific Computing*) weiterhin federführend ist. *FIST* ist ein in *Fortran95* geschriebener Programmcode zur Durchführung von MD Simulationen. *Fortran95* erlaubt – durch seine an objektorientierte Sprachen angelehnte Struktur – inner-

### 3 Computersimulationen

halb von *FIST* einen modularen Programmaufbau und eine vereinfachte Übergabe von Variablen und komplexeren Datenstrukturen zwischen den Programmeinheiten, die in *Fortran95* Module genannt werden. Das Programm *FIST* bedient sich einer Reihe sehr interessanter MD-Programntechniken, um Rechenzeit zu sparen (s. hierzu Anhänge im Buch von Frenkel und Smit [1]). So wird z.B. eine *Verlet-Liste* der Teilchen geführt, die sich innerhalb des *cutoff* Radius zur Berechnung von Wechselwirkungen aufhalten. Ein einfaches Überprüfen der *Verlet-Liste* erspart viel Rechenzeit, da Wechselwirkungen außerhalb des *cutoff* Radius prinzipiell keinen Beitrag liefern.

Da das Programmpaket *cp2k* zur Zeit der Erstellung dieser Arbeit sich erst im Aufbau befand, mußten einige Änderungen im Programm *FIST* vorgenommen werden, um die Simulationen des Fluorwasserstoffs durchführen zu können. Beide im Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Potentiale besitzen ein Zentrum (im engl. auch als *site* bezeichnet), das ausschließlich eine Ladung, aber keine Masse trägt. Dies ist in der MD ein unübliches Modell, bei einem diatomaren Molekül mit Dipol- und Quadrupolmoment wie HF ist dies aber essentiell, um die elektrostatischen Eigenschaften abzubilden. Aus diversen Gründen muß dem Programm *FIST* aber mit einer *site* auch eine damit verbundene Masse übergeben werden. Sonst kommt es an einigen Stellen des Programmablaufs, die Berechnungen mit der Masse im Nenner durchführen, zu einer Division durch Null und damit zum unkoordinierten Abbruch des Programmes. Somit mußten die geladenen *sites* zu einer Art von *Geisteratomen* oder *virtuellen Teilchen* umfunktioniert werden, die zwar eine Masse tragen, aber in keinerlei Wechselwirkung mit dem restlichen System treten. Die virtuellen Teilchen leisten, da sie nicht mit Wechselwirkungspotentialen ausgestattet sind, keinen Beitrag zur potentiellen Energie des Systems. Allerdings liefern sie als massebehaftete Teilchen immer noch einen Beitrag zur kinetischen Energie. Auch dieser unphysikalische Beitrag zur Gesamtenergie des Systems muß natürlich korrigiert werden. Deshalb wird bei jedem MD Schritt direkt vor der Berechnung der Energien des Systems die Geschwindigkeit der virtuellen Teilchen auf null gesetzt.

Da Lennard-Jones-Potentiale die bei weitem am häufigsten auftretende Form intermolekularer Wechselwirkungspotentiale sind, waren sie die einzigen Vertreter dieser Art von Wechselwirkungen, die im Programmcode implementiert waren. Sehr ähnlich war die Situation im Falle von Potentialen gebundener Atome, hier war nur das harmonische Potential implementiert. Da das Modell von Della

### 3 Computersimulationen

Valle und Gazillo [33] ein Williams-Potential zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen enthält und darüber hinaus die HF Bindung durch ein Morsepotential beschrieben wird (s. Abschnitt 3.2.1), mußten diese Wechselwirkungspotentiale noch in den Programmcode des *FIST*-Moduls integriert werden. Die variable Bindungslänge des Potentials von Della Valle et al. machte außerdem noch die Neubestimmung des Ortes des virtuellen Atoms X bei jedem MD Schritt notwendig. Obwohl das virtuelle Teilchen X Teil des HF Moleküls ist, darf daraus aber kein Beitrag zur potentiellen Energie des Systems aufgrund einer Bindungswechselwirkung entstehen. Dadurch mußte noch eine Art von *Null-Interaktion* gebundener Teilchen definiert werden. Wie schon im Abschnitt 2.2 erläutert wurde, werden intermolekulare Wechselwirkungen nur bis zu einem Abstand  $r_{cutoff}$  berechnet. Der Fehler, der dadurch in die Berechnung der exakten potentiellen Energie gebracht wird, kann aber durch eine Korrektur auf langreichweitige Wechselwirkungen (engl.: *long range corrections*) ausgeglichen werden, s. Gleichung 2.10. Diese Korrektur wurde für den Fall von Lennard-Jones- und Williams-Potentials in das Programm implementiert. Im Falle eines Lennard-Jones-Potentials wird die Korrektur der potentiellen Energie – unter Vernachlässigung des repulsiven Terms, der proportional zu  $r^{-12}$  ist – nach

$$(pV)_{lrc} = -\frac{16N^2\pi\epsilon\sigma^6}{3V}r_{cut}^{-3} \quad (3.25)$$

berechnet. Für Williams Potentiale ergibt sich dieser Beitrag (ebenfalls unter Vernachlässigung des repulsiven Terms) zu

$$(pV)_{lrc} = -\frac{4N^2\pi}{3V}r_{cut}^{-3}. \quad (3.26)$$

$N$  steht hier für die Teilchenzahl des Systems,  $V$  für das Volumen der Simulationszelle. Aufgrund der gleichen Abhängigkeit des attraktiven Teiles der Potentiale (diese sind bei beiden Potentials proportional zu  $r^{-6}$ ) ergibt sich auch die gleiche Abhängigkeit der Korrekturterme mit  $(pV)_{lrc} \propto r_{cut}^{-3}$ .

#### 3.2.3 Force field Simulationsparameter

Bei allen *force field* Simulationen betrug die Zahl der simulierten Fluorwasserstoffmoleküle 250. Die Größe der kubischen Simulationszelle wurde so gewählt, daß sie die Dichte des jeweiligen thermodynamischen Zustandes korrekt wiedergibt; die makroskopischen Dichten wurden den Arbeiten [35, 36] entnommen. Einige

### 3 Computersimulationen

ausgewählte Werte der Länge  $L$  der Zelle sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Alle Simulationen wurden mit *periodic boundary conditions* durchgeführt.

Tabelle 3.3: Länge  $L$  der kubischen Simulationszelle für einige thermodynamische Zustände; diese sind durch die Temperatur  $T$  und die Teilchendichte  $C$  charakterisiert.

Zustand	$T / \text{K}$	$C / \text{nm}^{-3}$	$L / \text{Å}$
I	300	29.0	20.184
II	373	24.0	21.497
III	473	24.0	21.497
IV	473	19.5	23.041
V	473	12.0	27.085
VI	473	7.1	32.233

Der Abstand  $r_{cutoff}$  für die explizite Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen wurde bei den beiden verwendeten Potentialen zu  $8.5 \text{ Å}$  gewählt und ist somit bei allen thermodynamischen Zuständen kleiner als die halbe Länge der Simulationszelle. Der Zeitschritt  $\Delta t$  der MD Simulation wurde so festgesetzt, daß er in der zeitlichen Größenordnung der schnellsten im Modellsystem auftretenden Bewegung liegt (s. hierzu [1, 5]). Diese Bewegung ist im Falle des von Della Valle et al. [33] entwickelte Potentials die intramolekulare HF-Schwingung. Der MD Zeitschritt  $\Delta t$  wurde hier zu  $0.25 \text{ fs}$  festgelegt. Da das Potential von Jedlovsky [32] einen festen Abstand im HF Molekül verlangt, konnte in diesem Fall ein viel größerer Zeitschritt  $\Delta t$  von  $2.0 \text{ fs}$  verwendet werden. Der Parameter  $\alpha$  zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen mit Hilfe der Ewald-Summation wurde bei beiden Modellen zu  $\alpha = 0.4$  gewählt [31]. Die maximale Zahl von  $k$ -Vektoren im Fourierraum wurde durch Konvergenz der berechneten elektrostatischen Energie ermittelt, d.h. die berechnete Energie durfte sich durch Erhöhung der Zahl der Vektoren nicht mehr ändern. Auf diese Art wurde der Wert  $k_{max} = 25$  ermittelt.

Bei allen thermodynamischen Zuständen wurden für beide Modellpotentiale jeweils NVT- und NPT-Simulationen durchgeführt. Als Ausgangskonfiguration wurde eine kubisch innenzentrierte Anordnung der HF Moleküle verwendet. Dies ist eine energetisch ungünstige Anordnung, die die Gleichgewichtseinstellung des

### 3 Computersimulationen

Systems beschleunigen soll. Um sicherzustellen, daß die ursprüngliche Anordnung der Moleküle aufgebrochen wird, wurden alle Systeme in einem ersten Schritt auf 750 K erhitzt. Diese Temperatur wurde für 1000 MD Schritte gehalten. Anschließend wurde das System abgekühlt, indem der Thermostat der NVT-Simulation auf den gewünschten Wert eingestellt wurde. Bis zum Erreichen der gewünschten Gleichgewichtstemperatur und der Equilibrierung des Systems wurden einige tausend Zeitintervalle  $\Delta t$  benötigt. Erst dann erfolgte die eigentliche Aufzeichnung der Trajektorie, die dann Grundlage der Auswertung der Simulationsdaten war. Abbildung 3.7 zeigt den Verlauf der Temperatur während der Equilibrierung. Zu Beginn der Simulation zeigt die Temperatur einen zu großen Anstieg, der Thermostat war auf 750 K eingestellt. Dies ist auf die Zerstörung des für das System ungünstigen Gitters zurückzuführen, die der Temperaturkontrolle durch den Nosé-Hoover-Thermostaten Schwierigkeiten bereitet. Man vergleiche hierzu auch die in Abbildung 3.1 dargestellte Entwicklung der Energien in einem NVE Ensemble. Nach 1000 Schritten wurde der Thermostat auf einen Wert von 270 K eingestellt, welcher nach weiteren 1500 Schritten erreicht wurde. Danach erfolgt eine Art von Akkomodationsphase des Systems an die neuen Bedingungen, die sicherstellen sollen, daß das Equilibrium erreicht ist.

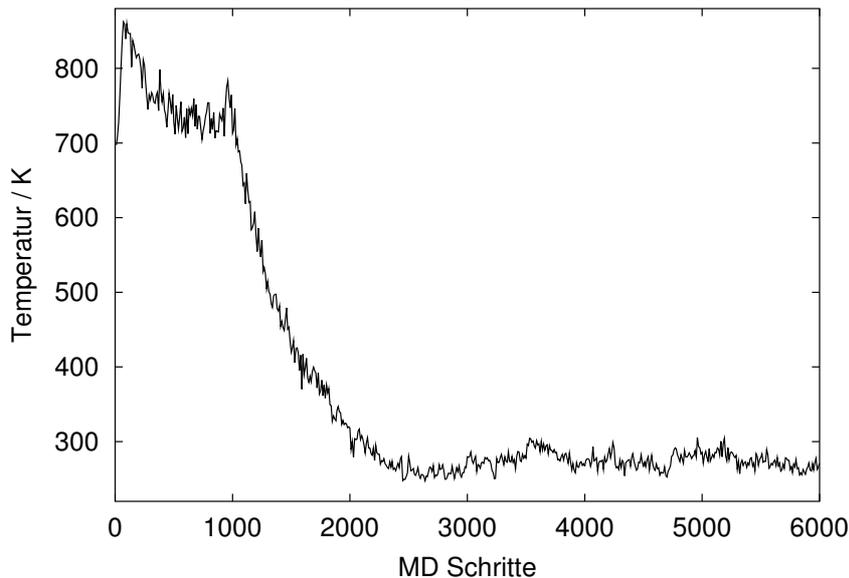


Abbildung 3.7: Typischer Verlauf der Temperatur  $T$  während der Equilibrierung des Systems.

### 3 Computersimulationen

Bei der Durchführung der NPT-Simulationen wurde das System erst mittels einer NVT-Simulation – wie sie gerade beschrieben wurden – bei der gewünschten Temperatur  $T$  equilibriert. Erst daran anschließend wurde das Volumen der Simulationszelle freigegeben und die eigentliche NPT-Simulation durchgeführt. Da dies meist mit einer deutlichen Änderung der Größe der Simulationszelle – und damit auch der Teilchendichte des Systems – verbunden war, mußten dem System wiederum einige tausend Zeitintervalle  $\Delta t$  zur Equilibrierung gegeben werden. Neben den in Tabelle 3.3 aufgelisteten Zuständen wurden im Bereich von 200 bis 290 K NPT-Simulationen mit dem Modellpotential von Jedlovsky, HF-J, durchgeführt. Damit sollte getestet werden, ob das Potential fähig ist, die experimentell ermittelte Dichte annähernd zu reproduzieren. Auffällig bei beiden ausgewählten Potentialen ist der gewählte Gleichgewichtsabstand des HF Moleküls. Dieser ist aus Neutronenbeugungsmessungen an flüssigem Deuteriumfluorid [37] zu 0.93 bzw. 0.95 Å [38] ermittelt worden. Das Potential von Della Valle et al. nimmt aber einen Abstand von nur 0.919 Å an, wohingegen das von Jedlovsky mit einem sehr großen von 0.973 Å arbeitet. Deshalb wurde der starre Gleichgewichtsabstand des Potentials von Jedlovsky in einem weiteren Satz von Simulationen auf einen Wert von 0.95 Å gesetzt. Die Ladungsverteilung sowie die Größe  $\beta$ , die die Lage des virtuellen Atoms X innerhalb des Moleküls beschreibt, wurden wie im ursprünglichen Potential belassen. Dieses Potential wird im folgenden als HF-JA bezeichnet. Da das Potential HF-DV mit mehr Parametern ausgestattet ist (s. Tabelle 3.2), die durch die Änderung eines einzelnen stark gestört würden, wurde hier auf eine solche Adaption des Abstandes verzichtet.

### 3.3 Car-Parrinello Simulationen

Im einführenden Abschnitt 2.2 wurden zwar *ab initio* Molekulardynamiksimulationen angesprochen, allerdings wurde nicht darauf eingegangen, wie die elektronische Wellenfunktion des Systems bestimmt werden kann. Offensichtlich ist die *ab initio* MD nicht an eine bestimmte quantenmechanische Methode gebunden. Es kann jede beliebige quantenmechanische Methode mit der MD Methode nach Car-Parrinello verbunden werden. Das Programmpaket *CPMD* [34], die bekannteste Implementierung der Car-Parrinello Methode, benutzt die weit verbreitete *Dichtefunktionaltheorie (DFT)* zur Bestimmung der Wellenfunktion der Elektronen. Um einige Simulationsparameter der *ab initio* Simulationen des Fluorwas-

### 3 Computersimulationen

serstoff zu verstehen, sind im folgenden Abschnitt die Grundzüge der DFT dargestellt. Weiterhin wird auf die Verwendung ebener Wellen als Basisfunktionen kurz eingegangen. Ausführlichere Einführungen in die DFT sind z.B. in [39, 40] enthalten, die Nutzung der DFT im Rahmen der Car-Parrinello MD wird detailliert im Übersichtsartikel von Remler und Madden bzw. von Marx und Hutter sowie Parrinello [12, 13, 41] beschrieben.

#### 3.3.1 Dichtefunktionaltheorie und ebene Wellen

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf den Theoremen von Hohenberg und Kohn. Das erste Theorem besagt, daß durch die Elektronendichte eines Systems das externe Potential (gemeint ist damit i.a. das von den Kernen erzeugte Potential) *eindeutig* bestimmt ist. Alle Eigenschaften des Systems sind somit Funktionale der Elektronendichte  $\rho = \rho(\vec{r})$  und lassen sich mit ihrer Kenntnis berechnen. Z.B. gilt für die Energie des Systems

$$E = E[\rho]. \quad (3.27)$$

Das zweite Theorem besagt, daß das Variationsprinzip der Quantenmechanik gilt:

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho], \quad (3.28)$$

wobei  $\rho$  die exakte Elektronendichte und  $\tilde{\rho}$  eine beliebige andere Elektronendichte ist. Der Vorteil gegenüber Verfahren, die die Bestimmung der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi_{el}$  in den Mittelpunkt stellen (wie z.B. dem weitverbreiteten *Hartree-Fock-Verfahren*), liegt in einer Vereinfachung der Gleichungen. Dies ist mit einem verminderten rechnerischen Aufwand bei deren Lösung verbunden, ohne das Ziel der Berechnung physikalischer Größen zu ändern.

Ausgehend von der Elektronendichte stellten Kohn und Sham [42] die folgende Gleichung für die Gesamtenergie  $E$  des elektronischen Systems auf:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int_V \rho \left[ V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_C(\vec{r}) \right] d\vec{r} + \xi_{XC}[\rho] \quad (3.29)$$

Hierbei ist  $T[\rho]$  der Term der kinetischen Energie, der zweite Term beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Kernen,  $V_{ext}(\vec{r})$ , und der Elektronen untereinander,  $V_C(\vec{r})$ . Der Term  $\xi_{XC}[\rho]$  beinhaltet alle nicht explizit aufgeführten Wechselwirkungen,  $\xi_{XC}[\rho]$  wird auch als *Austausch-Korrelationsenergiefunktional*

### 3 Computersimulationen

bezeichnet. Dieser Ausdruck läßt sich mit dem Variationsprinzip und der Nebenbedingung  $\int_V \rho d\vec{r} = N$  minimieren. Vergleicht man nun dieses System wechselwirkender Elektronen mit einem System nichtwechselwirkender Teilchen mit *gleicher* Elektronendichte, dann ist die Mehrteilchen-Schrödingergleichung des Systems als Einelektronengleichung für  $N$  nichtwechselwirkende Teilchen darstellbar:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.30)$$

Diese nichtwechselwirkender Teilchen werden – zur besseren Unterscheidung von echten Elektronen – auch als *quasi electrons* bezeichnet. Die Elektronendichte des Systems ergibt sich zu

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \phi_i \phi_i^*, \quad (3.31)$$

wobei die Summe über alle besetzten Orbitale  $\phi_i$  läuft. Das in Gleichung 3.30 auftretende effektive Potential  $V_{eff}$  setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}), \quad (3.32)$$

wobei  $V_{XC} = \frac{\delta \xi_{XC}}{\delta \rho}$  das Austausch-Korrelationspotential ist. Im Gegensatz zu den anderen Beiträgen kann dieses nicht in analytischer Form dargestellt werden. Es kann nur näherungsweise bestimmt werden, wobei die bekannteste Näherung die *local density approximation* ist. Das Potential  $V_{XC}$  wird dabei ausgehend von einem *homogenen Elektronengas* bestimmt. Außerdem existieren noch weitere, verfeinerte, nicht-lokale Verfahren wie das in dieser Arbeit verwendete *GC-BLYP* (*Gradient corrected Lee-Yang-Parr functional*). Deren Erläuterung würde bei weitem den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es sei hier auf die Literatur [43, 44] verwiesen. Die Lösung der  $N$  Einteilchengleichungen erfolgt über *self consistent field* Methoden, hierzu sei ebenso auf die angegebene Literatur [39, 40] verwiesen.

Es bleibt darauf hinzuweisen, daß die Orbitale  $\phi_i(\vec{r})$  aufgrund der Herleitung über die nicht wechselwirkenden Teilchen nur Näherungen für die exakten Orbitale realer Teilchen sind. Sie werden deshalb zur eindeutigen Unterscheidung auch als Kohn-Sham-Orbitale bezeichnet. Trotz aller Einschränkung bieten diese eine gute Näherung für exakte Elektronenorbitale. Die Kohn-Sham-Orbitale lassen sich in der Basis ebener Wellen (engl. *plane waves*) entwickeln als

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^i e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (3.33)$$

### 3 Computersimulationen

wobei  $\vec{k}$  Vektoren im reziproken Raum sind. Für den Betrag der Vektoren  $\vec{k}$  besteht die Einschränkung

$$\frac{1}{2} |\vec{k}^2| \leq E_{cut}. \quad (3.34)$$

Die Energie  $E_{cut}$  steuert somit die Größe der Basis, in der die Orbitale entwickelt werden. Damit verbunden sind auch die Genauigkeit und die Konvergenz der Berechnungen. Die Zahl  $N_{PW}$  der benötigten ebenen Wellen läßt sich mit der Formel

$$N_{PW} \approx \frac{\Omega}{6\pi^2} E_{cut}^{3/2} \quad (3.35)$$

berechnen, sie hängt neben der Energie  $E_{cut}$  noch vom Volumen  $\Omega$  der Simulationszelle ab.

Die Verwendung ebener Wellen als Basisfunktionen hat einige Vorteile: Da sie, im Gegensatz z. B. zu Gaußfunktionen, nicht an bestimmten Atomen zentriert sind, sind alle Punkte des Raumes gleichberechtigt. Durch die Unabhängigkeit von den Positionen der Atome entstehen auch keine unechten Kräfte auf die Atome aufgrund des Basissatzes [45], sogenannte *Pulay-Kräfte*. Schnelle Änderungen der Elektronendichte, wie sie z.B. in Kernnähe auftreten, erfordern allerdings eine sehr große Zahl an Basisfunktionen. Um das zu verhindern und sich Berechnungen für die inneren, wenig von der chemischen Umgebung des Atoms beeinflussten, Elektronen zu ersparen, werden Pseudopotentiale verwendet [46]. Diese beschreiben die sich schnell ändernde Wellenfunktion in Kernnähe durch eine sich nur langsam ändernde Pseudo-Wellenfunktion, die mit einer einfachen Fouriersumme dargestellt werden kann. Durch die exakte Beschreibung der Wellenfunktion außerhalb des Pseudopotentials werden die chemischen Aspekte korrekt beschrieben. Für die Berechnung von Pseudopotentialen sei hier auf die Literatur von Martins und Troullier [47] sowie Vanderbilt [48] und Laasonen et al. [49] verwiesen.

Eine Alternative zu ebenen Wellen zur Beschreibung periodischer Systeme bieten z.B. die Wannier-Funktionen [50]. Diese Funktionen werden durch eine unitäre Transformation der Orbitale erhalten und besitzen den Vorteil, unter bestimmten Bedingungen lokalisiert werden zu können. Somit entsprechen sie – eher als die räumlich weit ausgebreiteten ursprünglichen Orbitale  $\phi_i$  – dem intuitiven Bild des Chemikers eines Molekülorbitals [51–53].

### 3.3.2 Details der Simulationen

Die Beschreibung der Molekuldynamikmethode nach Car und Parrinello wurde in ihren Grundzügen in den Abschnitten 2.2.2 und 3.3 beschrieben, hier sollen nur einige technische Details angesprochen werden. Alle Berechnungen wurden auf der *Cray T3E* des *HLRS*, dem Höchstleistungsrechenzentrum in Stuttgart, durchgeführt. Da das Programm *CPMD* parallelisiert ist, konnten die Simulationen auf 128 Prozessoren der *Cray* gleichzeitig ausgeführt werden. Aufgrund des massiven Bedarfs an Rechenleistung bei quantenmechanischen Methoden bestand das System in diesem Fall aus 54 HF Molekülen. Insgesamt wurden für die Simulationen etwa 100 000 CPU Stunden benötigt. Dies ist die Summe der Rechenzeiten aller Prozessoren (CPU, von engl. *central processing unit*).

Für den Wasserstoff wurde ein Barth-Car Pseudopotential benutzt. Im Falle des Fluor wurde ein von Röthlisberger et al. [54] nach dem Schema von Martins und Troullier [47] entwickeltes Pseudopotential verwendet. Die Simulationen wurden unter Verwendung ebener Wellen als Basissatz durchgeführt. In Tabelle 3.4 ist die Zahl der Basisfunktionen für die jeweilige Simulation angegeben. Die Wahl des Austauschkorrelationsfunktionals der DFT-Rechnungen fiel auf das von Becke [43] entwickelte Modell hinsichtlich des Austauschterms (nicht-lokal, *GC* von engl.: *gradient corrected*) des Funktionals. Für den Korrelationsteil wurde das Modell von Lee, Yang und Parr [44] verwendet. Diese Kombination der Funktionale, auch als *GC-BLYP* bezeichnet, hatte bereits bei der Simulation des Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck [54] gute Ergebnisse geliefert.

Tabelle 3.4: Thermodynamischer Zustand (s. Tabelle 3.3), Länge  $L$  der kubischen Simulationszelle, gesamte Simulationsdauer  $t_s$ , Zeitbedarf (CPU) pro MD-Schritt  $t_1$  sowie Zeitbedarf pro MD-Schritt bei Berechnung der Wannier-Funktionen  $t_2$ .

phase point	$L / \text{Å}$	$t_s / \text{ps}$	$N_{PW}$	$t_1 / \text{s}$	$t_2 / \text{s}$
II	13.1037	3.3	59589	8.2	31.4
III	13.1037	5.8	59589	8.2	31.4
IV	14.0428	2.1	73483	23.0	48.4

Die Ausgangskonfiguration der HF Moleküle bestand – wie auch bei den *force field* Simulationen – aus einem kubisch innenzentrierten Gitter. Diese energierei-

### 3 Computersimulationen

che Anordnung sollte das Aufbrechen der Festkörperstruktur beschleunigen. Alle Simulationen wurden bei konstanter Energie in einer periodisch sich wiederholenden Zelle, somit unter *periodic boundary conditions*, durchgeführt. Das Volumen der Simulationszelle wurde wiederum so gewählt, daß das System die makroskopische Dichte [35, 36] des Systems besitzt. Die Simulationen wurden mit einem Zeitschritt  $\Delta t$  von 0.121 fs durchgeführt, der Masse  $\mu$  der elektronischen (fiktiven) Freiheitsgrade wurde ein Wert von 800 a.u. zugewiesen. Für die Energie  $E_{cut}$ , die die Zahl der Basisfunktionen maßgeblich beeinflusst (s. Abschnitt 3.3.1), wurde ein Wert von  $E_{cut} = 60 Ry$  gewählt. Dadurch wurde während der gesamten Simulationsdauer eine ausgezeichnete Konstanz der Gesamtenergie des Systems gewährleistet. Der Energieübertrag in das elektronische System war unter diesen Bedingungen vernachlässigbar (s. hierzu Abschnitt 2.2.2). Verglichen mit den Werten der *ab initio* Simulation von HF bei Raumtemperatur und Standarddruck ist der Zeitschritt wegen der höheren kinetischen Energie des Systems geringer. Der gewählte Wert von 0.121 fs ist auch weniger als halb so groß wie der kleinste Wert im Falle der *force field* Simulationen. Die Zahl der Basisfunktionen  $N_{PW}$  pro Simulation sowie die Rechenzeit pro MD-Schritt  $t_1$  ist in Tabelle 3.4 gegeben. Die Zeit  $t_2$  ist die Rechenzeit pro MD-Schritt, wenn lokalisierte Wannier-Funktionen berechnet wurden. Deutlich ist aus Tabelle 3.4 die Zunahme der Basisfunktionen – wie auch der CPU-Zeiten – mit der Größe der Simulationszelle zu erkennen.

Das Erreichen der verschiedenen thermodynamischen Zustände bei konstanter Energie und gleichzeitiger Equilibrierung wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde jedes System auf 600 K erhitzt. Dieser Zustand wurde für ca. 0.5 ps beibehalten, um die ursprüngliche Anordnung vollständig zu zerstören. Anschließend wurde das System langsam abgekühlt, indem die kinetische Energie des Systems bei jedem MD-Schritt mit einem Faktor von 0.9998 reskaliert wurde, bis die gewünschte Temperatur (s. Tabelle 3.4) erreicht war. Bevor die eigentliche Datenaufnahme erfolgte, wurde dem System nochmals ca. 1 ps zur Equilibrierung gegeben. Die Zeit, während der die Trajektorie ermittelt wurde, ist in Tabelle 3.4 angegeben. Für jeden der Zustände wurde im Zeitraum von ca. 1 ps lokalisierte Wannier-Funktionen [51–53] berechnet.

## 4 Auswertung der Simulationsdaten

In diesem Kapitel werden einige wichtige Techniken für die Auswertung von Simulationsdaten vorgestellt. Es soll in aller Kürze der Weg von den Koordinaten und Geschwindigkeiten der Teilchen zu den daraus ermittelbaren Größen wie der statistischen Struktur oder dem Diffusionskoeffizienten aufgezeigt werden. Außerdem wird im abschließenden Abschnitt noch etwas ausführlicher auf den Algorithmus zur Analyse der Ketten von HF Molekülen in Fluorwasserstoff eingegangen.

Sämtliche Auswertungsprogramme wurden in der Computersprache *Python* geschrieben. Bei dieser Sprache handelt es sich um eine objektorientierte Skriptsprache. Sie verbindet die Vorteile objektorientierter Sprachen wie *C++* oder *Java*, wie der Bildung komplexer, autonomer Einheiten in Programmen (diese werden in der Informatik als *Klassen* bezeichnet), mit den Vorteilen von Skripten. Diese können in kurzer Zeit geändert werden und müssen – im Gegensatz zu konventionellen Programmcodes – nicht kompiliert werden. Somit verkürzt sich der sonst typische Zyklus von Programmänderung, Kompilierung und Fehlersuche. Darüber hinaus enthält die Programmiersprache *Python* einige interessante und leistungsfähige Variablentypen wie Listen (*Lists*) und eine nach dem *key-value* Prinzip funktionierende Klasse des Typs *Dictionary*, die die Übersichtlichkeit der Auswertungsschritte gegenüber anderen Sprachen wie *Fortran* oder *C* erheblich verbessern konnten. Alle Auswertungsschritte wurden, ebenso wie alle *force field* Simulationen, auf zur Zeit der Entstehung dieser Arbeit gängigen PCs durchgeführt.

Neben den Basismodulen von *Python* wird in den Auswertungsprogrammen noch das Modul für numerische Mathematik, *NumPy*, und das Modul *CAMPOS* [55] benötigt. *CAMPOS* ist eine Erweiterung des Python-Sprachschatzes um einige Basisklassen, um damit chemische Probleme besser behandeln zu können. Beide Module sind im Internet unter der *CAMPOS* Homepage erhältlich. Die Module wurden vom *Center of Atomic-Scale Materials Physics* – einer Kooperation der Universität Aarhus und der Technical University of Denmark – entwickelt.

## 4 Auswertung der Simulationsdaten

Da es sich bei *Python* um eine Computersprache handelt, die im *open source* Umfeld entstanden ist, sind alle weiteren benötigten Softwarepakete kostenfrei im Internet erhältlich (*www.python.org*).

An dieser Stelle sollen noch ein paar Anmerkungen zu technischen und programmiererischen Details der Auswertung erfolgen. Alle Auswertungsschritte sind in einer Klasse mit dem Namen *Analyze* gebündelt, diese enthält auch das Hauptprogramm. Auswertungsschritte wie das Einlesen einer neuen Konfiguration sind in diversen *Methoden* dieser Klasse implementiert. Auch aufwendigere Auswertungsvorgänge sind in einer einzigen Methode gekapselt, diese steuert den Aufruf diverser anderer Methoden der Klasse. Als Beispiel sei hier die Berechnung der Atomparkorrelationsfunktion genannt. Nach dem Einlesen einer Konfiguration (1. Methodenaufruf) erfolgt die Berechnung aller Abstände (2. Aufruf) und schließlich die Berechnung der momentanen Verteilungsfunktion dieser Konfiguration (3. Aufruf). Eine kurze Beschreibung der Methoden des Auswertungsprogrammes *Analyze* befindet sich im Anhang.

### 4.1 Atomparkorrelationsfunktionen

Bereits im Abschnitt 2.1 wurde erwähnt, daß es sich bei der Berechnung von Verteilungsfunktionen aus Simulationsdaten lediglich um eine einfache *Zähloperation* handelt. Diese soll im folgenden kurz dargestellt werden. Zunächst betrachtet man eine einzelne Konfiguration des Systems. Um ein Atom, dessen Umgebung beschrieben werden soll, denkt man sich eine in Schalen aufgebaute Kugel mit einem Radius von  $\frac{1}{2}L$ . Weiter als bis zum Abstand  $\frac{1}{2}L$  sollte eine Berechnung der Verteilungsfunktion aufgrund der *periodic boundary conditions* nicht erfolgen. Die Anzahl der Kugelschalen, diese werde auch als *bins* (engl. für *Bündel*) bezeichnet, sei  $N$ , ihre Dicke  $\Delta r$  beträgt somit  $\frac{1}{2}\frac{L}{N}$ . Somit kann die Verteilungsfunktion im Programm als *Array* – einer Variable mit indizierten Speicherplätzen – der Länge  $N$  wiedergegeben werden. Für jede im System vorkommende Atomparkorrelationsfunktion  $g_{\alpha\beta}$  wird genau ein Array benötigt.

Nun ermittelt man den Abstand aller Teilchen  $j$  zu dem Teilchen  $i$  im Zentrum der Kugel. Dabei ist das *nearest image criterion* zu beachten, d.h. der Abstand zum nächsten Bild. Für die Koordinate  $x$  ergibt sich dieser zu

$$r_{ij,x} = \left( r_{i,x} - r_{j,x} + \frac{L}{2} \right) \bmod \left( \frac{L}{2} \right) - \frac{L}{2}. \quad (4.1)$$

#### 4 Auswertung der Simulationsdaten

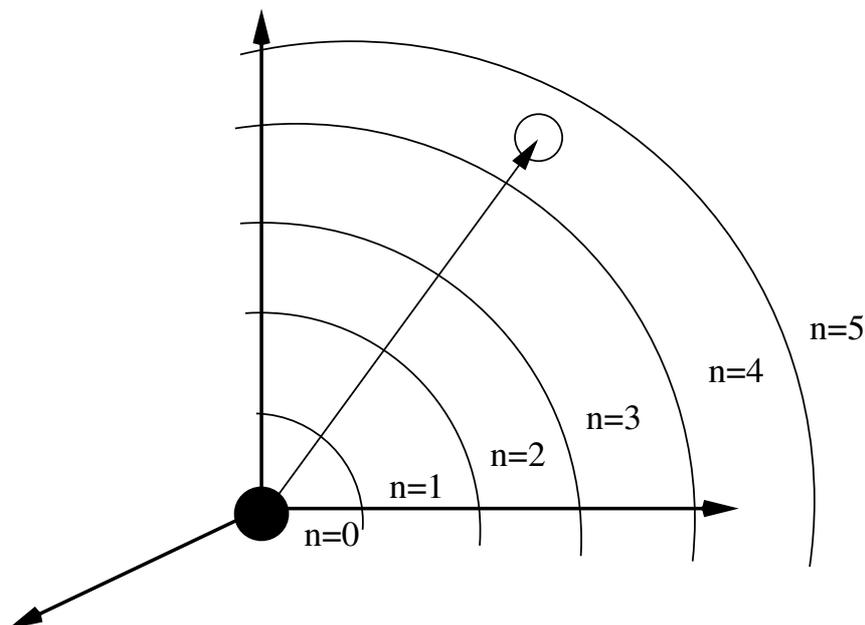


Abbildung 4.1: Berechnung der Verteilungsfunktionen  $g_{\alpha\beta}$  aus Simulationsdaten mittels einer *Zähloperation*. Der Vektor  $\vec{r}_{ij}$  zeigt vom zentralen Atom  $i$  zum nächsten Bild von  $j$ . Zu sehen sind außerdem noch die Schalen (*bins*) von  $n = 0$  bis  $n = 5$ .

In Worten ausgedrückt: Die um die halbe Boxlänge erhöhte Differenz der  $x$ -Koordinaten wird *modulo* durch  $\frac{L}{2}$  geteilt. Durch diese Operation erhält man den nicht ganzzahligen Rest der Division. Zuletzt wird die künstlich um  $\frac{L}{2}$  erhöhte Differenz der Koordinaten – dies geschah, um einen positiven Wert für den Modulooperator zu garantieren – wieder subtrahiert. Analoges wird für die Koordinaten  $y$  und  $z$  berechnet.

Als nächstes wird bestimmt, zu welcher *Schale* bzw. zu welchem *bin*  $n$  das Teilchen  $j$  gehört. Folgende Gleichung liefert das *bin*  $n$ :

$$n = \text{int} \left( \frac{|\vec{r}_{ij}|}{\Delta r} \right) \quad (4.2)$$

Der Betrag des Abstandes zum nächsten Bild,  $\vec{r}_{ij}$  wird durch die Länge der *bins*  $\Delta r$  dividiert und dann mit dem **int** Operator abgerundet. Die zugehörige Verteilungsfunktion  $g_{\alpha\beta}$  bzw. der jeweilige Array, dem der Abstand zugeordnet wird, ist durch das Atompaar gegeben. Wurde ein Abstand zwischen einem H und einem F Atom berechnet, so wird das durch das errechnete *bin* gegebene Feld des zur Korrelationsfunktion  $g_{\text{HF}}$  gehörenden Arrays erhöht.

Anschließend wird der oben beschriebene Vorgang für alle Teilchen einer Konfiguration wiederholt, so daß jedes Atom  $N_i$  einmal im Ursprung des Koordinatensystems bzw. im Mittelpunkt der Kugel war. Schließlich wird die ganze Prozedur für die nächste Konfiguration wiederholt. Wurden auf diese Weise  $M$  Konfigurationen abgehandelt, müssen die Arrays noch durch den Faktor  $N_i M$  dividiert werden, um normierte Atomparkorrelationsfunktionen zu erhalten.

## 4.2 Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen

Die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion setzt die Geschwindigkeit *eines* Teilchens zu einem gewissen Zeitpunkt  $t = t_0$  in Verbindung mit der Geschwindigkeit *desselben* Teilchens zu einem Zeitpunkt  $t > t_0$ . Nach der Definition (zur Herleitung s. z.B. [5]) ist sie gegeben als

$$\Psi(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0 + t) \right\rangle. \quad (4.3)$$

Die Summe läuft über alle Teilchen  $i$ . Die eckigen Klammern deuten eine *zeitliche Mittelung* an. Dies bedeutet für eine Funktion der Zeit wie der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion eine Mittelung über viele *zeitliche Ursprünge*  $t_0$ .

Zur Berechnung der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion existieren mehrere Algorithmen, die sich in Geschwindigkeit, Anspruch an die Ressourcen des Rechners sowie Eleganz stark unterscheiden [5]. Der in dieser Arbeit verwendete Algorithmus ist im folgenden kurz skizziert. Zuerst werden die Geschwindigkeiten aller  $N$  Partikel der ersten  $j$  Konfigurationen in ein Datenarray eingelesen. Dann wird das erste Arrayfeld als Zeitursprung  $k = 1$  verwendet. Nun werden alle Produkte  $\vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0 + t)$  für alle Zeiten  $t$  bis zur letzten eingelesenen Konfiguration  $j$  berechnet und aufsummiert. Anschließend werden alle Arrayelemente um ein Feld nach vorne verschoben, so daß das Feld  $i$  sich dann im Arrayelement  $i - 1$  befindet. Schließlich wird das nun leere Arrayfeld  $j$  mit einer neuen Konfiguration belegt, ein neuer Datensatz für einen neuen Zeitursprung  $k = 2$  steht zur Verfügung. Die Schleife geht nun mit der Berechnung der Produkte der Geschwindigkeiten weiter.

Um eine Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion wie in Abbildung 4.2 zu erhalten, wird der Funktionswert an der Stelle  $t = 0$  auf 1 normiert. Die abgebildete Autokorrelationsfunktion stammt von Fluoratomen aus einer NVT-Simulation

#### 4 Auswertung der Simulationsdaten

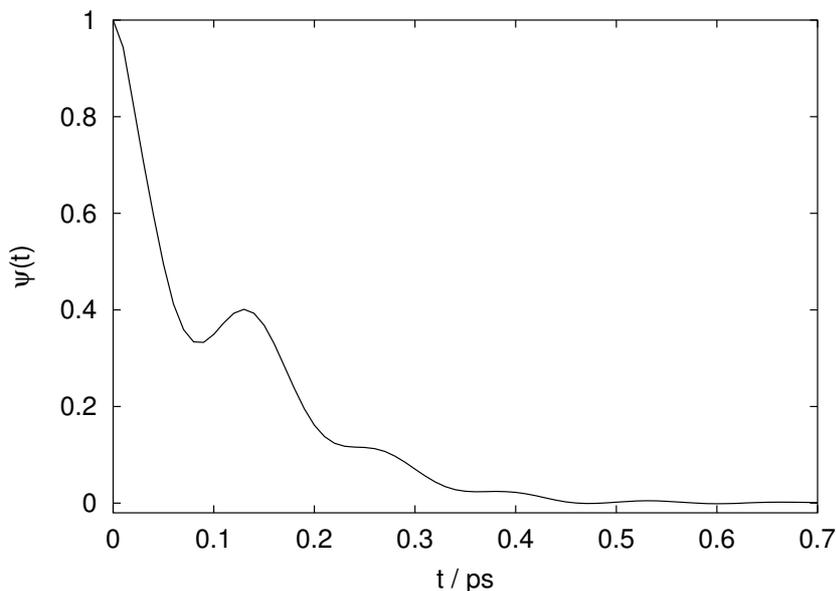


Abbildung 4.2: Beispiel einer Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion der Fluoratome einer NVT-Simulation von HF bei 290 K.

von HF mit dem Potential von Jedlovsky [32] bei 290 K. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Teilchen schnell ihre „Erinnerung“ an die ursprüngliche Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit verlieren und die Funktion relativ schnell ihrem Grenzwert,  $\lim_{t \rightarrow \infty} = 0$ , entgegenstrebt. Somit bietet die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion eine Möglichkeit für die Kontrolle der Qualität einer Simulation. Zeigt die Funktion ein sehr langsames Abklingen, so kann das ein Hinweis auf eventuell auftretende – ungewollte – Strömungen im System sein.

Es soll an dieser Stelle noch kurz auf eine weitere wichtige Eigenschaft der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion eingegangen werden. Unterzieht man die auf eins normierte Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion einer Fouriertransformation, so erhält man das *Power-Spektrum* des Systems. Diese Funktion, eine Funktion der Frequenz, ist kein simuliertes IR-Spektrum, sondern zeigt vielmehr die möglichen Schwingungsmodi des Systems auf. Beispiele für Schwingungsspektren für den Fluorwasserstoff finden sich im Abschnitt 7, s. z.B. Abbildung 7.12.

Mit Hilfe der Green-Kubo-Relation [1] ist außerdem eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion  $\Psi(t)$

## 4 Auswertung der Simulationsdaten

möglich:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}_i(\tau) \vec{v}_i(0) \rangle d\tau \\ &= \frac{1}{3} \int_0^\infty \Psi(t) dt \end{aligned} \quad (4.4)$$

Da hierzu allerdings die Kenntnis der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion für sehr lange Zeiten (im Prinzip bis  $t \rightarrow \infty$ ) notwendig ist, wird dies in der Praxis selten durchgeführt. Eine weitere Möglichkeit der Berechnung von Diffusionskoeffizienten wird im folgenden Abschnitt 4.3 vorgestellt.

### 4.3 Selbstdiffusionskoeffizienten

Diffusionskoeffizienten gehören zu den wichtigen dynamische Größen, die aus Simulationsdaten berechnet werden können. Es sei noch einmal darauf verwiesen, daß dynamische Größen nur aus den zusammenhängenden Trajektorienabschnitten von Molekulardynamik-Simulationen gewonnen werden können. Zur Herleitung geht man hierzu vom 1. Fickschen Gesetz in einer Dimension aus:

$$N(x, t) \frac{dx(t)}{dt} = -D \frac{dN(x, t)}{dx}, \quad (4.5)$$

wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $N(x, t)$  die Teilchenzahl in Abhängigkeit von Ort und Zeit sind. Die Größe  $\frac{dx(t)}{dt}$  beschreibt die Geschwindigkeit am Ort  $x$  zum Zeitpunkt  $t$ . Daraus läßt sich nach Einstein [56] folgende Gleichung für den Diffusionskoeffizienten  $D$  ableiten:

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2Dt \quad (4.6)$$

Diese Gleichung gilt mit der Einschränkung, daß die Zeit  $t$  groß gegenüber der Zeit, die für eine Kollision der Partikel benötigt wird, ist. Berücksichtigt man das zeitliche Mittel, indem man über viele Zeitsprünge  $t_0$  mittelt, so lautet diese Gleichung in drei Dimensionen

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{[\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2}{6t} = D \quad (4.7)$$

Aus der Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates zum Zeitpunkt  $t$ ,  $[\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2$ , läßt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnen.

Wie schon bei der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion geht man auch in diesem Falle von möglichst vielen zeitlichen Ursprüngen  $t_0$  aus, um eine

#### 4 Auswertung der Simulationsdaten

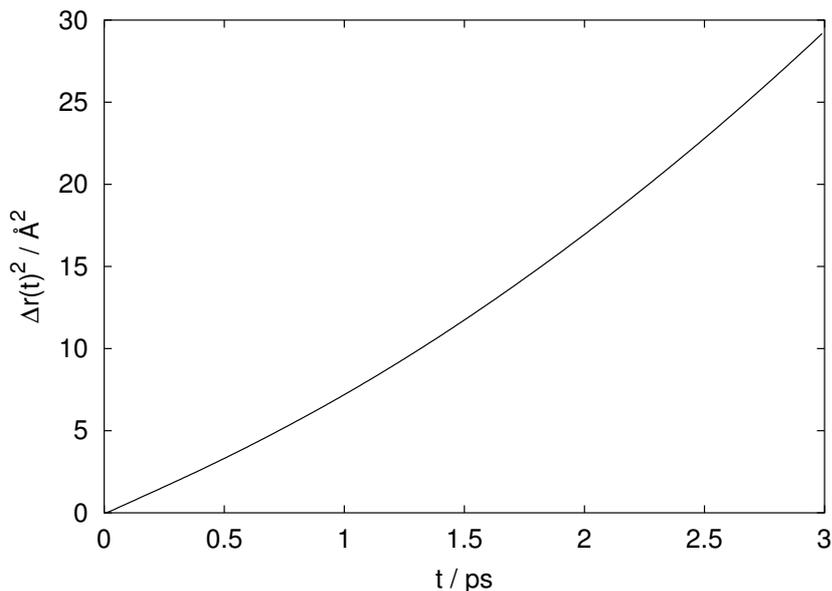


Abbildung 4.3: Das mittlere Verschiebungsquadrat  $[\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2$  als Funktion der Zeit. Die Daten sind aus einer NVT-Simulation des HF bei 290 K berechnet worden. Als Potentialmodell wurde das von Jedlovsky [32] verwendet.

gute statistische Genauigkeit zu erzielen. So ähnelt der Algorithmus zur Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates stark dem zur Berechnung der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion. Nur in dem Teil des Algorithmus, in dem die eigentliche Berechnung durchgeführt wird, unterscheiden sich die Algorithmen. Im Falle des Diffusionskoeffizienten muß anstelle des Produktes der Geschwindigkeiten der Term  $[r_j - r_0]^2$  ausgewertet werden. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Algorithmen soll hier auf eine ausführlichere Beschreibung der Implementierung der Berechnung verzichtet werden.

Die Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrates mit der Zeit  $t$ . Es ist deutlich zu erkennen, daß sich erst für große Zeiten  $t$  eine lineare Abhängigkeit ergibt. Bei kleinen Werten für  $t$  scheint der Zusammenhang zwischen Verschiebung und Zeit exponentieller Natur zu sein. Daraus folgt zwingend, daß für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D$  der Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrates bis zu ausreichend langen Zeiten  $t$  ermittelt werden muß.

## 4.4 Analyse der HF-Ketten

Wie schon länger aus der Literatur bekannt ist, sind lange Zick-Zack-Ketten das prägnanteste Strukturmerkmal von festem und flüssigem Fluorwasserstoff [38,57]; s. Abschnitt 7. Aus diesem Grund ist es von besonderer Wichtigkeit, einen Weg für die quantitative Analyse dieser Ketten zu finden. Dazu mußte ein Algorithmus entwickelt werden, der diese nichtlinearen Ketten aus HF Molekülen erkennen kann.

Der Algorithmus beginnt bei einem beliebigen Teilchen einer gegebenen Konfiguration. In einem ersten Schritt werden alle Teilchen ermittelt, die mit einer chemischen Bindung aneinander gebunden sind. Als solche werden in diesem Fall Teilchen unterschiedlichen Typs mit dem geringsten Abstand voneinander angesehen. Bei dieser Operation und allen anderen, in diesem Abschnitt vorkommenden Abstandsbestimmungen muß natürlich Rücksicht auf die *periodic boundary conditions* genommen werden. Diese *Partneratome* werden nun in einer Art *Bindungsmatrix* vermerkt, und somit ist der Aufbau des Systems auf molekularer Ebene aufgeklärt.

Ausgehend vom ausgewählten Teilchen, dem *Kettenstartpunkt*, wird nun nach eventuell auftretenden Wasserstoffbrücken gesucht. Als solche werden Teilchen angesehen, die sich innerhalb eines Radius  $r_{max}$  vom zentralen Teilchen entfernt befinden. Ausgenommen sind natürlich die mit einer chemischen Bindung verbundenen Partneratome. Abbildung 4.4 soll helfen, diese Vorgehensweise zu veranschaulichen. Das Teilchen, an dem die Kettensuche beginnt, trägt die Nummer 1. Es ist ein Wasserstoffatom, das an das Fluoratom mit der Nummer 8 gebunden ist.

Ist ein über eine Wasserstoffbrücke gebundenes Teilchen gefunden, wird dieses in eine Liste eingetragen. Jede Kette hat dabei genau eine zu ihr gehörende Liste. Im Beispiel ist das Teilchen mit der Nummer 2 über eine H-Brücke mit dem Teilchen 1 verbunden. Gibt es nun mehr als ein Teilchen innerhalb der Kugel mit dem Radius  $r_{max}$ , so wird nur das näherliegende Atom in die Liste aufgenommen. Das Auftreten einer Verzweigung wird mit einem Zähler separat registriert.

Nun *springt* man zu dem über eine Wasserstoffbrücke gebundenen Atom – hier Teilchen 2 – sucht das mit diesem Atom chemisch gebundene Partneratom aus der zuvor erstellten Bindungsliste – im Beispiel ist es das Teilchen mit der Nummer 3 – und sucht jetzt für *dieses* Partneratom als neuem Zentrum Atome, die sich

#### 4 Auswertung der Simulationsdaten

innerhalb des Radius  $r_{max}$  befinden. Dies wird solange fortgesetzt, bis kein Atom mehr gefunden wird, das über eine H-Brücke gebunden ist – in der Abbildung ist das bei Teilchen Nummer 7 der Fall. Man hat somit das erste Ende der Kette erreicht.

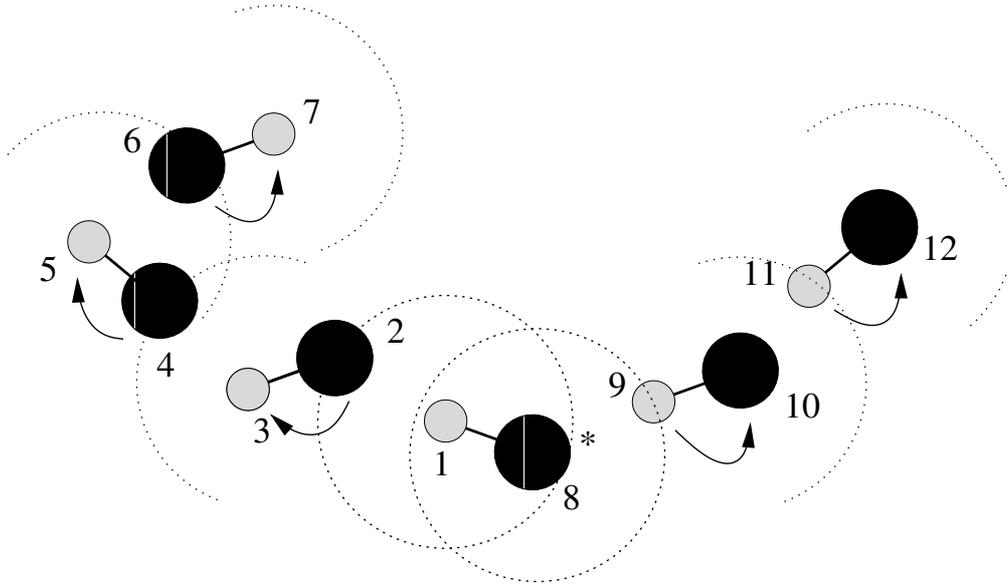


Abbildung 4.4: Veranschaulichung des Kettensuchalgorithmus. Die kleinen grauen Kreise stellen Wasserstoffatome dar, die größeren schwarzen Fluoratom. Erläuterung siehe Text.

Jetzt kehrt man zu dem ursprünglich ausgewählten Teilchen zurück, sucht dessen Partnermolekül aus der Matrix und fügt dieses ebenfalls der Liste der Kette hinzu. In der Abbildung handelt es sich hierbei um das Teilchen mit der Nummer 8. Anschließend wird die oben beschriebene Prozedur beginnend beim mit einem Stern markierten Atom bis zum Erreichen des anderen Endes der Kette – dies ist bei Teilchen 12 der Fall – wiederholt. Nun ist die Kette vollständig identifiziert, alle Kettenmitglieder befinden sich nun in einer Liste  $L$ . Diese hat im Beispiel die Mitglieder 1 bis 12, also  $L = [1, 2, \dots, 11, 12]$ . Nachdem eine Kette so in einer Liste abgelegt wurde, beginnt man die Suche beim nächsten Teilchen als Kettenstartpunkt. Allerdings wird zuerst überprüft, ob sich das neue Zentralteilchen bereits in einer Liste eines anderen Teilchens befindet und somit schon als Mitglied einer Kette identifiziert ist. Dies wird so lange wiederholt, bis jedes Teilchen der Konfiguration einmal Kettenstartpunkt war, und damit alle Ketten der Konfiguration identifiziert sind.

## 4 Auswertung der Simulationsdaten

Zusätzlich ist der Algorithmus noch mit Abfragen ausgestattet, die es erlauben, unendliche Ketten und Ringe zu detektieren. Unendliche Ketten sind Artefakte der Simulation, die aufgrund kleiner Simulationszellen entstehen können. Beiden Strukturen ist gemeinsam, daß sie sich sozusagen *in den Schwanz beißen*, oder mit anderen Worten ausgedrückt: Der zu diesen Strukturen gehörende Liste sollen Teilchen hinzugefügt werden, die bereits in ihr selbst enthalten sind. Durch einfaches Überprüfen, ob ein Teilchen schon in der Liste enthalten ist, können somit Ringe und unendliche Ketten erkannt werden.

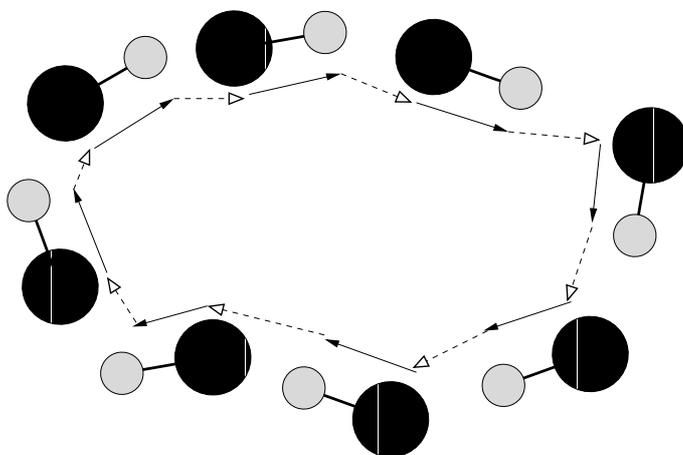


Abbildung 4.5: Unterscheidung von Artefakten und Ringen im HF. Die Summe aller Verbindungsvektoren in einem Ring ergibt  $\vec{0}$ .

Die Unterscheidung zwischen ihnen gestaltet sich allerdings ein wenig komplizierter. Dazu müssen alle Vektoren zwischen verbundenen Atomen, egal ob über eine chemische Bindung oder eine H-Brücke, berechnet werden. Die zu Grunde liegende Idee dabei ist, daß sich bei einem Ring der Nullvektor  $\vec{0}$  als Summe ergeben muß, wenn alle diese Verbindungsvektoren aufaddiert werden. Bei einer unendlichen Kette ist das nicht der Fall. Abbildung 4.5 verdeutlicht diesen Sachverhalt am Beispiel eines Ringes.

### 4.5 Berechnung des Dipolmoments

Im Falle der Car-Parrinello MD von Fluorwasserstoff konnte mit Hilfe der berechneten lokalisierten Wannier-Funktionen das Dipolmoment des Fluorwasserstoff berechnet werden. Die Vorgehensweise soll an dieser Stelle kurz skizziert werden.

#### 4 Auswertung der Simulationsdaten

Wie bereits in Abschnitt 3.3 ausgeführt, lassen sich die lokalisierten Wannier-Funktionen als Zentren lokalisierter Molekülorbitale betrachten. Denkt man sich die gesamte Ladung des Orbitals im Zentrum vereint, erhält man einen *Ladungsschwerpunkt*. Dieser ist durch das Zentrum der lokalisierten Wannier-Funktionen gegeben. Außerdem tragen die nun „nackten“ Kerne des Moleküls die Ladungen +7 bzw. +1. Nun müssen noch die vier zu diesem Molekül gehörenden Molekülorbitale ermittelt werden. Diese lassen sich mit der Bedingung bestimmen, daß es sich um die Zentren der vier lokalisierten Wannier-Funktionen handelt, die den geringsten Abstand zum Fluoratom des Moleküls aufweisen. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß bei dieser Berechnung der Abstände natürlich auch Rücksicht auf die *periodic boundary conditions* zu nehmen ist.

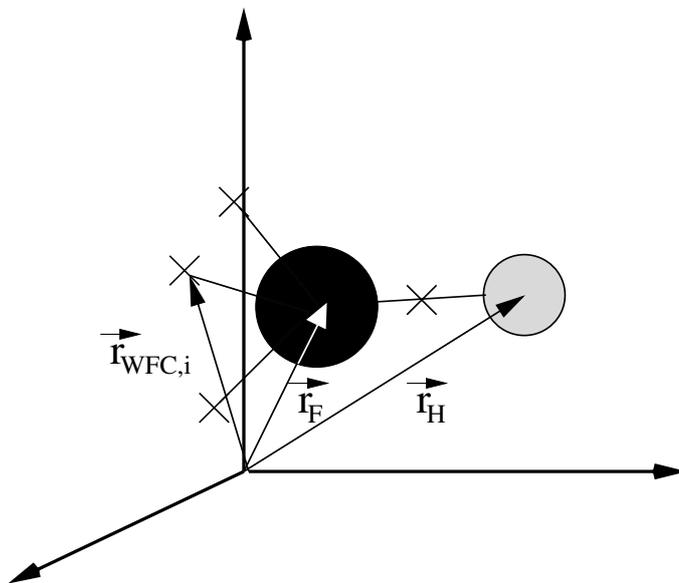


Abbildung 4.6: Zur Berechnung des Dipolmoments: Zentren der lokalisierten Wannier-Funktionen und Kernorte.

Ist nun auf diese Weise ein HF Molekül herausgegriffen und sind seine zugehörigen Molekülorbitale bestimmt worden, läßt sich nun mit der Kenntnis der punktförmigen Ladungsverteilung auf einfache Art das Dipolmoment des Moleküls berechnen. Dieses ist gegeben als

$$\vec{\mu} = q \left( \vec{R}_{\oplus} - \vec{R}_{\ominus} \right), \quad (4.8)$$

wobei  $\vec{R}_{\oplus}$  und  $\vec{R}_{\ominus}$  der positive bzw. der negative Ladungsschwerpunkt des Moleküls sind und  $q$  die gesamte getrennte Ladung, hier somit 8 Elementarladungen.

#### 4 Auswertung der Simulationsdaten

Hierbei gilt für den positiven Ladungsschwerpunkt

$$\vec{R}_{\oplus} = \frac{1}{8} (\vec{r}_{\text{H}} + 7\vec{r}_{\text{F}}) \quad (4.9)$$

und für den negativen

$$\vec{R}_{\ominus} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^4 2\vec{r}_{\text{WFC},i}, \quad (4.10)$$

wobei  $\vec{r}_{\text{WFC},i}$  die Ortsvektoren zu den Zentren der lokalisierten Wannier-Funktionen sind.

Die ermittelten Dipolmomente ergaben sich als Mittelwerte aller  $N$  HF Moleküle aller  $M$  Konfigurationen, für die lokalisierte Wannier-Funktionen berechnet wurden:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{NM} \sum_{N,M} |\vec{\mu}|. \quad (4.11)$$

Außerdem können aus den Abständen der Ladungsschwerpunkte zum zentralen Fluoratom noch weitere Erkenntnisse über die Wasserstoffbrückenbindungen erhalten werden, s. hierzu Abschnitt 7.2.2.

Auch aus den in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten 3-Zentren *force field* Potentialen läßt sich das Dipolmoment berechnen. Ausgehend von Gleichung 4.8 läßt sich folgende Formel für das (gemittelte) Dipolmoment  $\bar{\mu}$  ableiten:

$$\bar{\mu} = 2q r_{\text{HF}} \left( \frac{1}{2} - \beta \right) \quad (4.12)$$

Die Werte für  $q$  und  $\beta$  sind dem jeweiligen Modellpotential zu entnehmen, bei  $r_{\text{HF}}$  handelt es sich um den mittleren Gleichgewichtsabstand des HF-Moleküls. Da es sich beim Modell von Jedlovsky [32] um ein starres Modell handelt und somit nach Gleichung 4.12 auch das Dipolmoment konstant ist, ist eine Berechnung des Dipolmoments in Abhängigkeit des thermodynamischen Zustands nur für das Potential von Della Valle et al. [33] sinnvoll.

# 5 Neutronenbeugungsexperimente

Die Untersuchungen des Deuteriumfluorids in der Gasphase wurden am Diffraktometer *D4C* am Institut Laue-Langevin (*ILL*) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt, die Untersuchungen des Methans erfolgten am Diffraktometer *SANDALS* an der Spallationsquelle in *ISIS* (Großbritannien).

Am *ILL* werden die Neutronen durch die Spaltung von hochangereichertem Uran  $^{235}\text{U}$  erzeugt. Der Reaktor wird mit schwerem Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) gekühlt und erreicht eine thermische Leistung von 58 MW. An der Spallationsquelle *ISIS* werden die Neutronen mit Hilfe eines Protonenstrahls erzeugt. Die hochenergetischen Protonen (800 MeV) werden auf einen Metallblock aus Tantal geschossen, wo in einem Kernprozeß ebenfalls hochenergetische Neutronen entstehen. Diese werden in einem Moderator abgebremst, um sie für Beugungsexperimente nutzen zu können. Im Falle des Diffraktometers *SANDALS* wird hierfür Methan bei einer Temperatur von 100 K eingesetzt.

## 5.1 Diffraktometer D4C am Institut Laue-Langevin

Das winkeldispersive Diffraktometer *D4C* am Institut Laue-Langevin ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Der aus dem Moderator kommende Neutronenstrahl wird durch Beugung an einem Kupfereinkristall monochromatisiert. Es stehen Neutronen der Wellenlänge 0.35 Å, 0.50 Å und 0.70 Å zur Verfügung. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Neutronen der Wellenlänge von 0.70 Å verwendet, wobei die Auflösung  $\Delta\kappa/\kappa \approx 2 \cdot 10^{-2}$  beträgt. Zum Zeitpunkt der Durchführung der Experimente betrug der Neutronenfluß wegen des Ausfalls des Graphitmoderators der *heißen Quelle* nur ca. 30 % des sonst üblichen, nur  $1.3 \cdot 10^7 \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Der monochromatisierte Neutronenstrahl wird in einem Blendensystem fokussiert. Der fokussierte Neutronenstrahl trifft in einem evakuierbaren Aluminiumbehälter, dem *Bell-Jar*, auf die Probe.

Die gestreuten Neutronen werden mit 9 Multidetektoren, die ihrerseits jeweils

## 5 Neutronenbeugungsexperimente

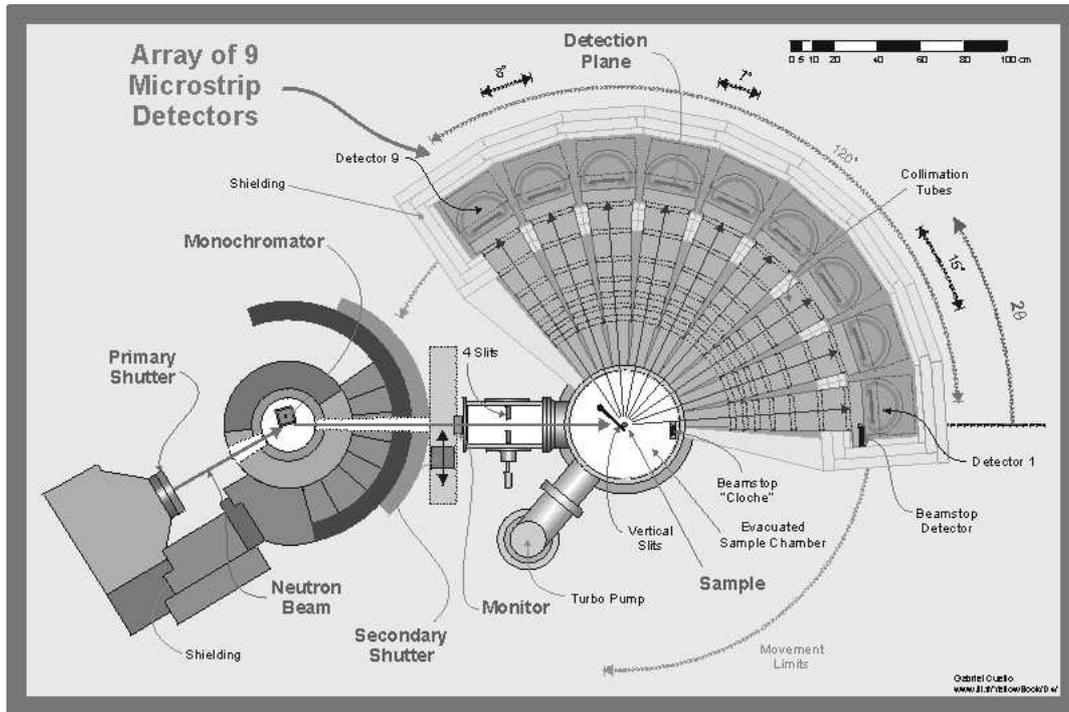


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Diffraktometers *D4C* am *ILL*. Die Abbildung ist dem elektronischen Handbuch (*online manual*) des Internetauftritts des *ILL* entnommen.

aus 64 getrennten Detektorzellen aufgebaut sind, registriert. Die Detektorzellen sind mit  $^3\text{He}$  und etwas  $\text{CF}_4$  befüllt und befinden sich in einem Abstand von 1.146 m von der Probe. Jede Zelle deckt eine Fläche von  $100 \times 160$  mm ab, was einem Winkelbereich von  $0.125^\circ$  pro Zelle entspricht. Um einen möglichst großen Winkelbereich detektieren zu können, werden die Detektoren auf Luftkissen schwebend um die Probe bewegt. So ist ein Winkelbereich von ca.  $1\text{-}140^\circ$  zugänglich, bei einer Wellenlänge der Neutronen von  $0.7 \text{ \AA}$  entspricht dies einem Bereich der Änderung der Wellenvektoren  $\kappa$  von  $0.2 - 16.8 \text{ \AA}^{-1}$ .

Jede Position wird bis zum Erreichen einer über die Software steuerbaren Monitorrate beibehalten. Bei der gewählten Monitorrate von  $10^6$  registrierten Neutronen dauerte das Durchfahren des gesamten Winkelbereiches ca. 90 Minuten. Um das Signal-Rausch-Verhältnis der Messungen zu verbessern, kann der Winkelbereich mehrmals durchfahren werden. Indem die Streuintensitäten der Einzelmessungen verglichen und Differenzen der Messungen betrachtet werden, können auf diese Weise Reproduzierbarkeit und Stabilität der Messungen überprüft wer-

den. Bei guter Übereinstimmung der Einzelmessungen werden diese abschließend gemittelt, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

## 5.2 Diffraktometer SANDALS an der Spallationsquelle ISIS

In Abbildung 5.2 ist der Aufbau des *time-of-flight* Diffraktometers *ISIS* schematisch dargestellt. Der polychromatische, *weiße* Neutronenstrahl mit 32 mm Durchmesser trifft inmitten eines evakuierbaren Probenbehälters auf die zu untersuchende Substanz. Diese befindet sich 11 m vom Ort der Erzeugung der Neutronen, dem *Target*, entfernt.

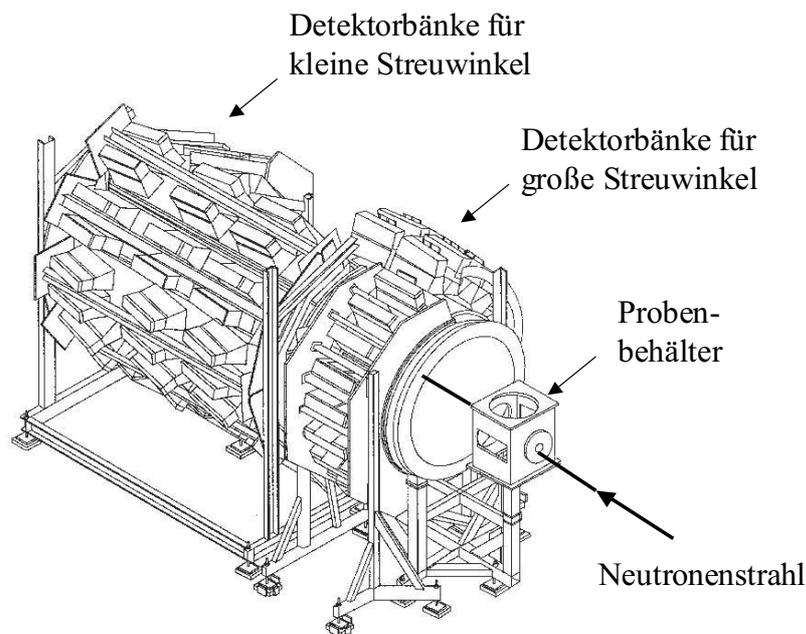


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des Diffraktometers *SANDALS* an der Spallationsquelle *ISIS*. Die leicht veränderte Abbildung wurde dem Instrumentenhandbuch [58] entnommen.

In Abhängigkeit von der Zeit ihres Auftreffens werden die gestreuten Neutronen von 1180 Zinksulfid-Szintillationsdetektoren registriert. Die Detektoren sind in Abhängigkeit des Streuwinkels in 18 verschiedene Gruppen von  $3.8$  bis  $36.5^\circ$  eingeteilt, welche sich in einem Abstand von  $0.75$  bis  $4$  m von der Probe entfernt

befinden. Die Auflösung der Detektoren liegt im Bereich von  $\Delta\kappa/\kappa = 0.03 - 0.16$ . Am Diffraktometer *SANDALS* sind aufgrund des energiedispersiven Meßprinzips Streuintensitäten im Bereich von 0.1 bis  $50 \text{ \AA}^{-1}$  experimentell zugänglich, deutlich mehr als am Diffraktometer *D4C* in Grenoble. Wie im Abschnitt 6.2 ausführlich beschrieben wird, ist die Auswertung der experimentell gewonnenen Daten bis zum Distinct-Term mit Hilfe der instrumenteneigenen Software möglich.

### 5.3 Hochdruckapparatur für verdichtete Gase

Die bei allen Neutronenbeugungsexperimenten dieser Arbeit verwendete Hochdruckapparatur wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. K. Tödheide vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe entwickelt. Sie ist so aufgebaut, daß sie sowohl am Diffraktometer *D4C* am *ILL* als auch am Diffraktometer *SANDALS* der Spallationsquelle *ISIS* verwendet werden kann. Diese Apparatur hat bereits während zahlreicher früherer Experimente ihre hohe Zuverlässigkeit bewiesen [59–61] und ist in der Literatur bereits ausführlich beschrieben. Im folgenden sind daher nur die wichtigsten Merkmale kurz erwähnt. Der schematische Aufbau der Hochdruckapparatur ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

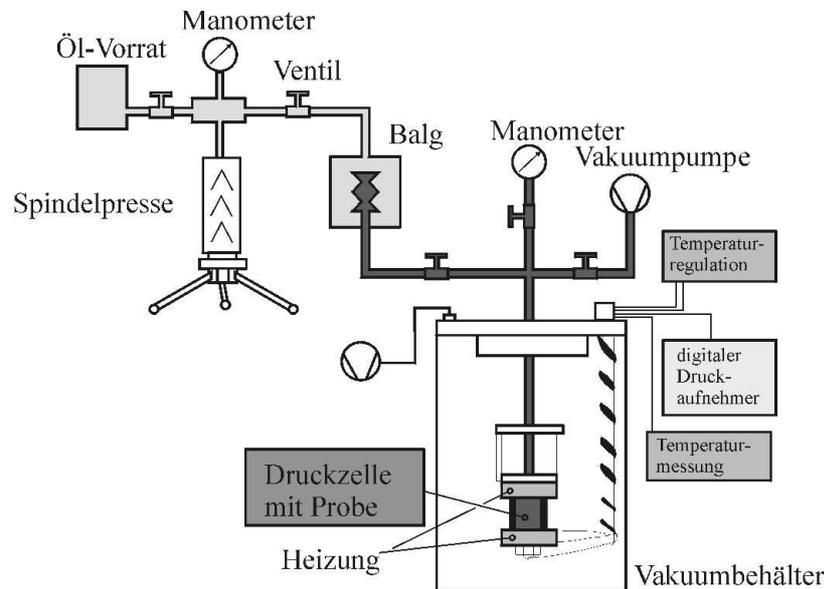


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau der Hochdruckapparatur für verdichtete Gase.

Um unabhängig vom jeweiligen Diffraktometer und dessen spezieller geometri-

scher Verhältnisse zu sein, wird die Druckzelle an einem Flansch hängend in den Probenbehälter eingebaut. Der in einem separaten Ölkreislauf mittels einer Spindelpresse erzeugte Druck wird mit einem Balg auf die Probe übertragen, wodurch eine Kontamination der Probe mit dem Medium verhindert wird. Die Temperatur kann mit Heizungselementen, die in direktem Kontakt mit dem Probencontainer stehen, gesteuert werden. Zur Regelung dienen Chrom-Aluminium-Thermofühler. Die eingesetzte Apparatur zeichnete sich durch hochgradig konstante Werte für Druck und Temperatur während der gesamten Meßzeiten aus. Druck und Temperatur konnten mit diesem Aufbau ohne Ausbau der Probe zeitsparend und effektiv gesteuert werden.

### 5.4 Aufnahme der Streukurven

Im Falle des Hydrogenfluorids sowie bei den Experimenten an Methan wurden nicht die Verbindungen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung verwendet. Statt dessen wurden deuterierte Verbindungen verwendet, da Deuterium, im Gegensatz zu Wasserstoff fast ausschließlich kohärent streut. Für die stark inkohärente Streuung des Wasserstoffs ist die dem Neutron fast identische Masse des Protons verantwortlich.

Die Dynamik isotopensubstituierter Systeme ist aufgrund der unterschiedlichen Massen, dies gilt in besonderem Maße für die Wasserstoffisotope, sicherlich von der des Systems in natürlich vorkommender Zusammensetzung verschieden. Allgemein wird jedoch angenommen, daß die durch die elastische Neutronenbeugung erhaltenen, zeitlich gemittelten Nahordnungen der Systeme von der Substitution nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß tangiert werden. Die an den isotopensubstituierten Substanzen ermittelten Strukturdaten werden deshalb als auf die Substanzen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung übertragbar angesehen.

#### 5.4.1 Fluorwasserstoff

Aufgrund der besseren Streueigenschaften des Deuteriums wurden für die Beugungsexperimente Deuteriumfluorid an Stelle des Fluorwasserstoff eingesetzt. Deuteriumfluorid ist, wie die Wasserstoff-Verbindung auch, eine korrosive, ätzende und sehr toxische Substanz. Frühere Arbeiten von Pfeleiderer et al. [61] zeigten, daß die für Neutronenbeugungsexperimente sonst übliche Nullegierung der Meß-

## 5 Neutronenbeugungsexperimente

zellen, die aus Titan und Zirkonium besteht, nicht gegen den hochkorrosiven Fluorwasserstoff resistent ist. In diesem Experiment wurde die Meßzelle mit Hilfe einer sehr dünnen Kupferschicht geschützt. Kupfer wird von HF nicht angegriffen, es passiviert, indem sich an seiner Oberfläche eine sehr dünne, stabile Schicht aus Kupferfluorid bildet.

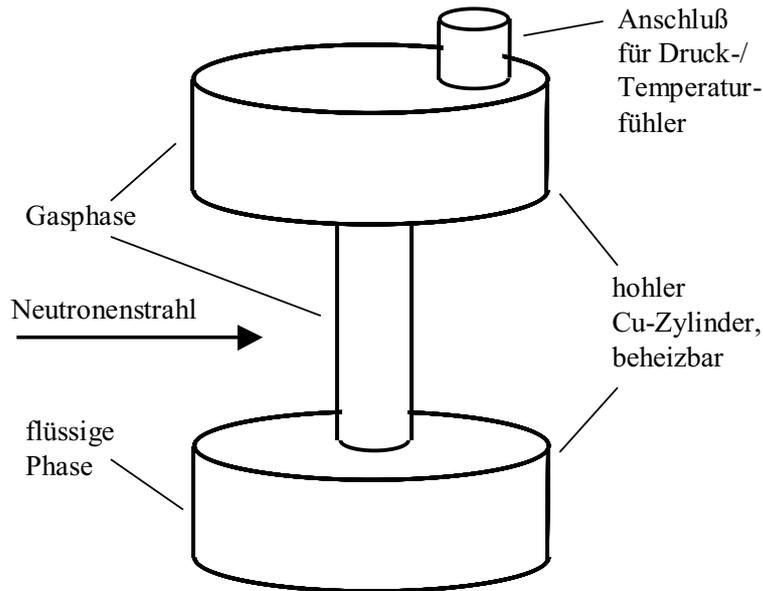


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau der Kupfer-Meßzelle für die Messungen an HF im Zweiphasengebiet.

Für die Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde speziell eine Meßzelle aus Reinstkupfer entwickelt. Bei dieser Zelle fällt der Neutronenstrahl auf einen Kupferzylinder mit einer Wandstärke von nur 0.2 mm. Die extrem fragile Bauart der Zelle dient dazu, die vom Container herrührende Streuintensität zu minimieren, ist jedoch ausreichend, um den bei diesem Experiment auftretenden Drücken standzuhalten. Als Dichtungsmaterial wurde Teflon verwendet. Die Zelle wurde mit Fluorwasserstoff passiviert, bevor Deuteriumfluorid (Isotopenreinheit 99%, *ABCR-Chemikalien* Karlsruhe, Deutschland) in sie eingefüllt wurde.

Die Streuintensitäten der drei in Tabelle 5.1 aufgeführten thermodynamischen Zustände wurden am Diffraktometer *D4C (ILL)* bestimmt. Sämtliche Zustände liegen im Zweiphasenbereich flüssig-gasförmig. Die Meßzelle wurde wie in Abbildung 5.4 gezeigt in den Probenbehälter des Diffraktometers eingebaut. Die

## 5 Neutronenbeugungsexperimente

Tabelle 5.1: Phasenpunkte, Temperaturen  $T$ , Teilchendichten  $C$ , Massendichten  $\rho$  Drücke  $p$  und isotherme Kompressibilität  $\chi(T)$  der untersuchten thermodynamischen Zustände von Deuteriumfluorid. Die makroskopischen Dichten wurden – unter der Annahme gleicher Teilchendichte der deuterierten Substanz – aus den Daten von Franck et al. [35] berechnet.

Zustand	$T / \text{K}$	$C / \text{nm}^{-3}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$p / \text{bar}$	$\chi(T) / \text{m}^2 \text{N}^{-1} 10^{-9}$
A	443	2.378	0.0829	46	340
B	453	3.913	0.1365	56	560
C	457	5.268	0.1847	60	750

Menge des eingesetzten Deuteriumfluorids wurde so gewählt, daß der Neutronenstrahl ausschließlich durch die gasförmige Phase trat, die flüssige Phase befand sich im unteren, nicht von Neutronen durchdrungenen Teil der Zelle. Es wurden die Streuintensitäten der gasförmigen Phase in einem großen Dichtebereich gemessen.

Der experimentell ermittelte Bereich des Streuwinkels war  $1.125 - 139.275^\circ$ , die Schrittweite betrug  $0.15^\circ$ . Neben der Streuintensitäten der mit HF befüllten Zelle wurde auch die des evakuierten Containers bei Raumtemperatur sowie 453 K gemessen. Somit kann das bei verschiedenen Temperaturen schwach differierende Streusignal der Meßzelle in der Auswertung berücksichtigt werden. Die Meßzeit pro thermodynamischen Zustand betrug ca. 1.5 h bis 6 h, die exakte Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls war  $0.71166 \text{ \AA}$ .

### 5.4.2 Methan

Die Streuintensitäten von Methan  $\text{CH}_4$ , Deuteromethan  $\text{CD}_4$  und einer Mischung aus Methan ( $\text{CH}_4$ , 63.9 Mol-%) und deuteriertem Methan ( $\text{CD}_4$ , 36.1 Mol-%) wurden am Diffraktometer *SANDALS (ISIS)* aufgenommen. Die thermodynamischen Zustände, bei denen die Streuexperimente durchgeführt wurden, sind in Tabelle 5.2 aufgeführt, die Werte beziehen sich auf die nicht deuterierte Verbindung. Alle Zustände liegen im überkritischen Bereich, dabei konnte die Dichte von Methan um einen Faktor von mehr als zwei variiert werden. Das deuterierte Methan wurde von *K&K-Greef Limited* (Croydon, England) bezogen und besitzt eine

## 5 Neutronenbeugungsexperimente

Isotopenreinheit von 99%.

Tabelle 5.2: Phasenpunkte, Temperaturen  $T$ , Teilchendichten  $C$ , Massendichten  $\rho$  und Drücke  $p$  der untersuchten thermodynamischen Zustände von Methan. Die Daten der Mischung wurden unter der Annahme gleicher Teilchendichte aus den Daten von Methan  $\text{CH}_4$  [62] berechnet.

Zustand	$T / \text{K}$	$C / \text{nm}^{-3}$	$\rho_{\text{CH}_4} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{\text{CH}_4/\text{CD}_4} / \text{g cm}^{-3}$	$p / \text{bar}$
I	370	8.36	0.216	0.235	510
II	370	9.19	0.248	0.270	610
III	370	10.20	0.272	0.296	770

Für alle Untersuchungen standen 18 Detektorbänke des Diffraktometers zur Verfügung. Die typische Meßzeit eines Zustandes betrug ca. 22 h. Neben den Streuintensitäten der befüllten Zelle wurden auch die Intensitäten der evakuierten Zelle, eines Vanadiumstabs und eines Vanadiumstabs in der Druckzelle ermittelt. Die Messungen des Vanadiumstabs dienten während der Auswertung der Normierung und der Untergrundkorrektur (s. Abschnitt 6).

# 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

Die unterschiedlichen experimentellen Techniken der Diffraktometer  $D4C$  (*ILL*) und *SANDALS* (*ISIS*) erfordern eine unterschiedliche Bearbeitung der gewonnenen Daten. Je nachdem, ob es sich um ein winkeldispersives ( $D4c$ ) oder ein energiedispersives *time-of-flight* (*SANDALS*) Experiment handelt, sind die erforderlichen Auswertungsschritte bis zur Ermittlung des Distinct-Terms verschieden. Deshalb wird zunächst die instrumentenspezifische Auswertung in getrennten Abschnitten behandelt, anschließend folgen die – beiden Methoden gemeinsamen – Auswertungsschritte der experimentellen Daten.

## 6.1 Auswertung der winkeldispersiven Beugungsexperimente (D4C, ILL)

In Abbildung 6.1 ist schematisch der Ablauf der Auswertung bis zur Ermittlung des Distinct-Terms im Falle winkeldispersiver Daten dargestellt. Die darauf folgenden Auswertungsschritte werden im Abschnitt 6.3 beschrieben. Die neun Detektorbänke des Diffraktometers  $D4C$  decken jeweils ganz bestimmte, überlappende Bereiche des Streuwinkels  $2\Theta$  ab. Diese werden mit dem von G. Cuello [63] entwickelten instrumenteneigenen Programm *regd4c* in eine einzige, auf die unterschiedlichen Detektoreffizienzen korrigierte Streukurve überführt.

### Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung

Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten des Metallcontainers besitzen diese Korrekturen eine besonders große Bedeutung. Sie werden mit dem institutseigenen Programm *mocama95* durchgeführt, das von Bausenwein et al. speziell für die Auswertung von Neutronenbeugungsdaten in zylindrischen Zellen entwickelt

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

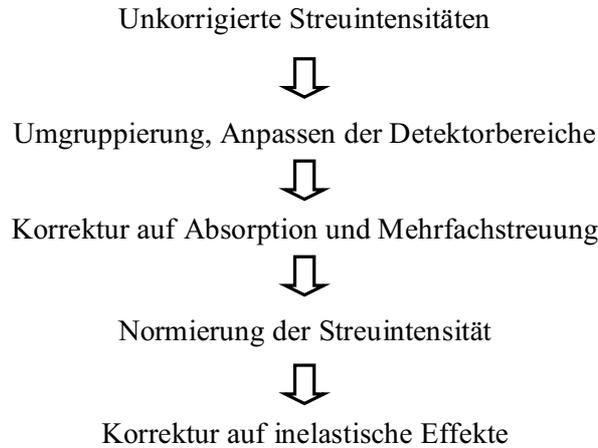


Abbildung 6.1: Schematischer Ablauf der Auswertung der experimentellen Daten des Diffraktometers *D4C*, *ILL*.

wurde. Eine ausführliche Beschreibung von *mocama95* ist in [64, 65] enthalten. Dieser Korrektur liegen Arbeiten von Mildner et al. [66] und Bischoff et al. [67] zugrunde.

Der Durchgang der Neutronen durch Container und Probe wird mit einer Monte-Carlo-Verfahren simuliert. Hierbei ist die Möglichkeit der Absorption des Neutrons durch den Schwächungskoeffizienten des jeweiligen Materials (s. Anhang) gegeben. Die winkelabhängige Wahrscheinlichkeit eines Streuvorganges erhält man in erster Näherung durch die unkorrigierten Streuintensitäten. Es werden sowohl für den evakuierten sowie den mit der Probensubstanz befüllten Container Korrekturfunktionen für die Streuintensität berechnet. Diese korrigierten Streuintensitäten dienen in einem folgenden Durchgang wiederum als „unkorrigierte Streuintensität“. In einem iterativen Prozeß erhält man so die gesuchten korrigierten Streuintensitäten. In einem letzten Schritt wird die korrigierte Streuung des Containers von der ebenfalls korrigierten Streuung der befüllten Meßzelle subtrahiert, man erhält dadurch die korrigierte Streuintensität der Probe allein.

### Normierung

Bis zu diesem Schritt wurden die Streuintensitäten in willkürlichen Einheiten angegeben. Die weitere Auswertung der Daten macht aber eine Umrechnung der Intensität in Einheiten des differentiellen Streuquerschnittes  $(d\sigma/d\Omega)_P$  notwendig. Hierzu kann die Streuintensität eines Vanadiumstabes (s. Abschnitt 6.2) heran-

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

gezogen werden. Die Streuintensitäten können aber auch ohne Vergleichsmessung normiert werden, da der differentielle Streuquerschnitt für große Streuwinkel um die winkelunabhängigen Selbst-Terme oszilliert.

### Korrektur auf inelastische Effekte

Bei einem Teil der Streuvorgänge kommt es zu Energieübertragungen. Das einfallende Neutron nimmt Energie von der Probe auf oder gibt sie daran ab. Diese Energieübertragung ist im Falle molekularer Flüssigkeiten mit Rotations- und Schwingungsübergängen verbunden. Man spricht hier von inelastischen Vorgängen. Diese sind besonders bei Proben mit leichten Atomen wie Wasserstoff oder Deuterium von großer Bedeutung [18,21]. Diese inelastischen Vorgänge führen zu einer Verfälschung des differentiellen Streuquerschnittes, die insbesondere bei Proben mit leichten Atomen zu einem merklichen Abfall der Streuintensität bei großen Streuwinkeln zu beobachten ist (s. Abbildung 6.3). Um auf diese Effekte zu korrigieren, wurde das Programm *placzneu* benutzt. Es basiert auf einem von Powles [68] entwickeltem Formalismus und wurde schon ausführlich in früheren Arbeiten beschrieben [60, 69, 70]. Das molekulare System wird bei der Korrektur als atomare Flüssigkeit mit einer effektiven Masse  $m_{eff}$  betrachtet, mit der der *Placzek-Selbst-Term*  $(d\sigma/d\Omega)_{Pla}$  berechnet wird. Die Energieabhängigkeit der Detektorempfindlichkeit  $\epsilon(\kappa)$  wird dabei wie folgt berücksichtigt:

$$\epsilon(\kappa) = 1 - e^{-a \frac{k_1}{k_0}}, \quad (6.1)$$

$k_0$  und  $k_1$  sind die Beträge der Wellenvektoren und  $a$  ist eine von der Art des Detektors abhängende Konstante (hier  $a = 2.35$ ). Bei der Korrektur wird die effektive Masse variiert, so daß die Summe der Fehlerquadrate  $\chi^2$  (s. Gleichung 6.2) für große Werte der Impulsänderung  $\kappa$  minimiert wird.

$$\chi^2 = \sum_i \left( \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{P,i} - \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Pla,i} \right)^2 \quad (6.2)$$

Die Korrektur auf inelastische Effekte wird dann mit den kohärenten (Gleichung 2.30) und inkohärenten (s. Gleichung 2.31) Selbst-Termen durchgeführt:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{kor} = \frac{\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P}{\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Pla}} \left( \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{selbst} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ink}^{selbst} \right). \quad (6.3)$$

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

Vom auf diese Weise korrigierten differentiellen Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{kor}$  wird zuletzt noch der inkohärente Selbst-Term abgezogen und damit der korrigierte kohärente differentielle Streuquerschnitt aus Gleichung 2.37 erhalten.

### Umrechnung vom Streuwinkel auf die Impulsänderung

Nach Gleichung 2.24 läßt sich der differentielle Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)$  in eine Funktion der Impulsänderung  $\kappa$  überführen. Der Grenzwert des kohärenten differentiellen Streuquerschnittes ist gegeben durch Gleichung 2.38. Es kann also – unter Kenntnis der isothermen Kompressibilität  $\chi_T$  – diese Funktion auf den Bereich kleiner  $\kappa$ -Werte extrapoliert werden. Dieser Bereich ist experimentell nur durch die Kleinwinkelstreuung zugänglich. Für Umrechnung und Extrapolation kann das Programm *intexneu* verwendet werden.

Abschließend wird vom vollständig korrigierten kohärenten differentiellen Streuquerschnitt noch der kohärente Selbst-Term (s. Gleichung 2.30) subtrahiert. Der weitere Fortgang der Auswertung des resultierenden Distinct-Terms wird in Abschnitt 6.3 behandelt.

## 6.2 Auswertung der time-of-flight Beugungsexperimente (SANDALS, ISIS)

Abbildung 6.2 zeigt schematisch den Auswertungsablauf der in *ISIS* gewonnenen *time-of-flight* Daten. Die darauf folgenden Auswertungsschritte werden im Abschnitt 6.3 beschrieben.

Die vollständige Auswertung bis zum Erhalt des Distinct-Terms wurde mit der instrumenteneigenen Software des Diffraktometers *SANDALS* von *ISIS*, *ATLAS*, durchgeführt. Da die einzelnen Auswertungsschritte und die zugehörigen Programme ausführlich im Handbuch für *time-of-flight* Neutronenbeugungsexperimente [71] sowie in früheren Arbeiten [60, 72] beschrieben sind, werden hier nur die durchgeführten Korrekturen aufgeführt. Bei *time-of-flight* Beugungsexperimenten wird die Streuintensität als Funktion der Flugzeit  $t_{TOF}$  gemessen. Mit dem Abstand der fest installierten Detektorbänke (s. Abbildung 5.2) von der Probe kann somit die kinetische Energie, daraus die Wellenlänge  $\lambda$  des Neutrons und schließlich die Impulsänderung  $\kappa$  berechnet werden. Der Betrag von  $\kappa$  ist

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

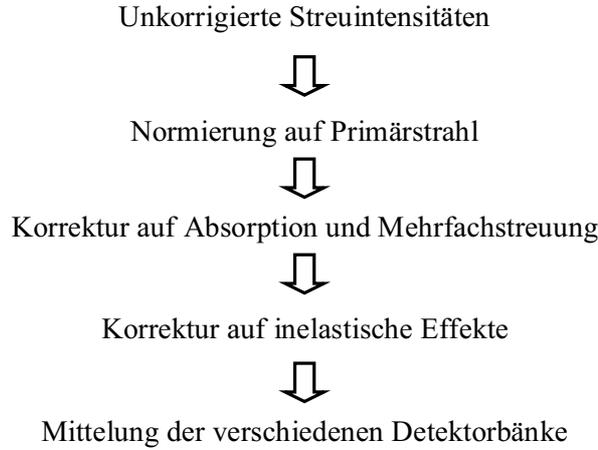


Abbildung 6.2: Schematischer Ablauf der Auswertung der experimentellen Daten des Diffraktometers *SANDALS*, *ISIS*.

gegeben durch:

$$\kappa = \frac{4\pi m_n(L_1 + L_2)}{h t_{TOF}} \sin\Theta \quad (6.4)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m_n$  die Masse eines Neutrons und  $2\Theta$  der Streuwinkel sind.  $L_1$  ist der Abstand vom Moderator zur Probe und  $L_2$  der Abstand der Probe zum Detektor.

### Totzeitkorrektur und Normierung auf das Primärstrahlspektrum

Die experimentell ermittelten Streuintensitäten werden zunächst auf die Totzeit korrigiert. Unter der Totzeit eines Detektors versteht man die Zeit, während der kein weiteres Neutron registriert werden kann. Die am Diffraktometer *SANDALS* verwendeten Zinksulfid-Detektoren besitzen Totzeiten von 2 - 10  $\mu\text{s}$ . Die Streuintensitäten ergeben sich nach der Korrektur auf die Totzeiten zu:

$$I_{PC}(\kappa) = \Phi(\kappa) \eta_d(\kappa) \Delta\Omega \left[ N_P \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P(\kappa) A_{P,PC}(\kappa) + N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C(\kappa) A_{C,PC}(\kappa) + M_{PC}(\kappa) \right] \quad (6.5)$$

$$I_C(\kappa) = \Phi(\kappa) \eta_d(\kappa) \Delta\Omega \left[ N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C(\kappa) A_{C,C}(\kappa) + M_C(\kappa) \right], \quad (6.6)$$

wobei  $\eta_D(\kappa)$  die energieabhängige Empfindlichkeit des Detektors ist,  $\Phi(\kappa)$  beschreibt die Energieverteilung der einfallenden Neutronen,  $\Delta\Omega$  ist der vom Detektor abgedeckte Raumwinkel und  $N_{P,C}$  ist die Anzahl streuender Teilchen in

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

der Probe bzw. dem Container.  $A_{P,PC}$ ,  $A_{C,PC}$  und  $A_{C,C}$  sind Absorptionsfaktoren berechnet nach einer Näherung von Paalman und Pings [73]. Der erste Subskript bezeichnet den Ort, an dem das Neutron gestreut wurde, der zweite den Ort der Absorption.  $M_{PC}$  und  $M_C$  sind differentielle Mehrfachstreuquerschnitte, die Indizes bezeichnen den Ort der Mehrfachstreuung.

Kleine Schwankungen im Protonenstrahl des Beschleunigers oder Temperaturänderungen des Moderators verursachen Veränderungen im Spektrum  $\Phi(\kappa)$  der einfallenden Neutronen. Um die experimentell ermittelten Streuintensitäten hiervon unabhängig zu machen, wird das Spektrum des Primärstrahls mit einem Monitor ständig detektiert und die Streuintensitäten der einzelnen Detektorbänke mittels einer Division durch dieses Primärstrahlspektrum normiert. Aus den Gleichungen 6.5 und 6.6 erhält man so die normierten, instrumentenunabhängigen Gleichungen 6.7 und 6.8.

$$I_{PC}^{norm}(\kappa) = N_P \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_P(\kappa) A_{P,PC}(\kappa) + N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C(\kappa) A_{C,PC}(\kappa) + M_{PC}(\kappa) \quad (6.7)$$

$$I_C^{norm}(\kappa) = N_C \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C(\kappa) A_{C,C}(\kappa) + M_C(\kappa) \quad (6.8)$$

### Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung

Die experimentell gemessenen Streuintensitäten werden auf Absorptions- und Mehrfachstreuereignisse korrigiert, um den differentiellen Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}$  berechnen zu können (s. Abschnitt 6.1). Aus den auf die Totzeit korrigierten und normierten (s. Abschnitt 6.2) Intensitäten  $I$  kann dann nach den Gleichungen 6.7 und 6.8 der differentielle Streuquerschnitt der evakuierten,  $(d\sigma/d\Omega)_C$ , und der befüllten,  $(d\sigma/d\Omega)_P$ , Druckzelle ermittelt werden. Die in den Gleichungen 6.7 und 6.8 auftretenden, von  $\kappa$  abhängigen Absorptions- und Mehrfachstrefaktoren sind von der Beschaffenheit der Probe und der Geometrie des Streuexperimentes abhängig. Sie können mit einem Algorithmus nach Soper und Egelstaff [74] berechnet werden. Diesem Algorithmus liegt die Annahme isotroper Streuung – was für relativ schwach streuende Systeme gilt – zugrunde. Bei einer festen Wellenlänge  $\lambda$  der Neutronen wird die Streuung als winkelunabhängig angenommen. Aus dem totalen Streuquerschnitt  $\sigma_{abs}$  (s. Gleichung 2.33) der Probe und des Containers werden Streukraft und Absorption berechnet. Der Streuquer-

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

schnitt  $\sigma_S$  ist, vor allem bei leichten Atomen, stark energieabhängig. Er kann deswegen in einen *freien* und einen *gebundenen* Term aufgespalten werden, wobei letzterer energieunabhängig ist. Für die Berechnung des *freien* Anteils ist prinzipiell die Kenntnis von Struktur und Dynamik des Systems notwendig. Er kann allerdings experimentell mit Transmissionsmessungen bestimmt werden.

Der differentielle Streuquerschnitt kann nun aus der normierten Streuintensität und mit Kenntnis der numerisch ermittelten Absorptionsfaktoren und Mehrfachstreuquerschnitte berechnet werden, s. Gleichungen 6.7 und 6.8.

### **Normierung auf Vanadiumvergleichsmessung**

Die instrumenteneigene Software *ATLAS* ermöglicht eine weitgehend automatisierte Ausführung der Arbeitsschritte der Normierung sowie der Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung. Diese werden getrennt für den befüllten und evakuierten Probencontainer sowie in analoger Weise für die ermittelte Streuintensität eines Vanadiumstabes in der Druckzelle durchgeführt. Die Normierung auf die Streuung des Vanadiums erlaubt neben der Kontrolle der Korrekturschritte eine Untergrundkorrektur an den ermittelten differentiellen Streuquerschnitten.

### **Korrektur auf inelastische Effekte**

Der Einfluß inelastischer Effekte wurde bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben. Neben der Normierung auf das Primärstrahlspektrum und der Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung existiert am Diffraktometer *SANDALS* auch ein Programm für die Durchführung von Korrekturen auf inelastische Effekte. Dieses basiert auf der im Abschnitt der Datenauswertung am *ILL* (s. Abschnitt 6.1) beschriebenen Methode.

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

Am Diffraktometer *SANDALS* stehen 18 Detektorbänke zur Verfügung (s. Abschnitt 5.2). Funktionsunfähige Detektoren werden mittels der Instrumentensoftware erkannt und von der Auswertung ausgeschlossen. Da die Detektoren unter unterschiedlichen Streuwinkeln  $2\Theta$  fest installiert sind, liegen somit auch 18 verschiedene Funktionen der Distinct-Terme in unterschiedlichen  $\kappa$ -Bereichen vor. Diese Daten werden vor der weiteren Auswertung gemittelt. Analog zu Abschnitt

6.1 für winkeldispersive Beugungsexperimente können die experimentell ermittelten Distinct-Terme für kleine Impulsänderungen  $\kappa$  extrapoliert werden.

## 6.3 Auswertung des Distinct-Terms

Da die Auswertungsschritte bis zum Erhalten des Distinct-Terms von der verwendeten Beugungsmethode abhängig sind, wurden diese in getrennten Abschnitten für das winkeldispersive und das *time-of-Flight* Experiment behandelt. Im Gegensatz dazu sind die weiteren Schritte bis zum Erhalten der intermolekularen Atompaarkorrelationsfunktion methodenunabhängig und werden deswegen gemeinsam in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 6.3.1 Bestimmung der Molekülstruktur

Aus Gleichung 2.35 ist ersichtlich, daß der Distinct-Term sich aus einem intramolekularen sowie einem intermolekularen Anteil zusammensetzt. Im Bereich großer Impulsänderungen (ab etwa  $\kappa > 5 \text{ \AA}^{-1}$ ) wird der Distinct-Term vom intramolekularen Anteil  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{intra}$  dominiert, wohingegen der intermolekulare Anteil  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{inter}$  nur einen sehr geringen Beitrag leistet. Dadurch ist es möglich, die Molekülstruktur zu ermitteln. Hierzu geht man von einer gegebenen, plausiblen Struktur aus. Von dieser wird dann nach Gleichung 2.36 der intramolekulare differentielle Streuquerschnitt berechnet. Die Parameter der Struktur, namentlich Bindungsabstand und -winkel sowie Debye-Waller-Faktor, werden dann in einer Levenberg-Marquardt-Routine [75] in einem physikalisch sinnvollen Bereich variiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung des berechneten Streuquerschnittes mit dem Distinct-Term erreicht wurde.

Die *time-of-Flight* Experimente liefern Distinct-Terme mit ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis bis zu  $\kappa$ -Werten von ca.  $25 \text{ \AA}^{-1}$ . Dies ist bei den winkeldispersiven Experimenten nur bis  $\kappa$ -Werten von ca.  $15 \text{ \AA}^{-1}$  der Fall. Allerdings ist auch dieser Wert vollkommen ausreichend, um die Molekülgeometrie mit ausreichend hoher Genauigkeit bestimmen zu können.

Der berechnete intramolekulare differentielle Streuquerschnitt der optimierten Molekülstruktur wird nach Gleichung 2.41 fouriertransformiert, und man erhält die intramolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G^{intra}(r)$ . Für die Optimierung der Strukturparameter und die Berechnung des intramolekularen diffe-

rentiellen Streuquerschnittes sowie der intramolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktion wurden die institutseigenen Programme *ges95abst* und *pamos95* verwendet, die bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben sind.

### 6.3.2 Korrektur auf systematische Fehler

Atempaarkorrelationsfunktionen müssen für Abstände, die kleiner als der kürzeste Atomabstand sind, gleich null sein. Dies gilt im Idealfall auch für die hier experimentell bestimmten Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen. Allerdings weisen letztere Oszillationen mit kleiner Periode auf, die besonders im Bereich kleiner  $r$ -Werte zu beobachten sind. Diese Oszillationen stammen von Abbrucheffekten der Fouriertransformation, die wegen des experimentell begrenzten  $\kappa$ -Bereiches auftreten. Die experimentell gewonnenen Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen können darüber hinaus auch andere Fehler enthalten, wie sie z.B. durch ungenau bekannte Teilchendichten oder nicht exakt bekannte Detektorempfindlichkeiten auftreten können.

Um eine Korrektur dieser systematischen Fehler durchführen zu können, wurde das institutseigene Programm *syskor95* verwendet, dessen Algorithmus auf den Arbeiten von Weidner et al. [76] beruhen. Im ersten Schritt wird die Differenz von experimentell ermittelter und idealer Gesamtatempaarkorrelationsfunktion für den Bereich kleiner  $r$  Werte gebildet. Diese Differenzfunktion wird fouriertransformiert und anschließend mit  $\kappa$  gewichtet, wodurch man eine Korrekturfunktion im  $\kappa$ -Raum erhält. Diese wird schließlich vom gewichteten Distinct-Term subtrahiert. Ein iteratives Vorgehen bis zur Selbstkonsistenz liefert so den korrigierten Distinct-Term.

Anschließend wird durch Subtraktion von  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{intra}$  vom Distinct-Term der intermolekulare differentielle Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{inter}$  bestimmt (s. Gleichung 2.35). Dieser wird analog zu Gleichung 2.41 fouriertransformiert, wobei die intermolekulare Gesamtatempaarkorrelationsfunktion  $G^{inter}(r)$  erhalten wird. Die Obergrenze des fouriertransformierten  $\kappa$ -Bereiches sollte hierbei möglichst mit einer Nullstelle des differentiellen intermolekularen Streuquerschnittes zusammenfallen, weil dadurch Abbrucheffekte minimiert werden können. Allerdings darf der gewählte Bereich in  $\kappa$  auch nicht zu klein sein, da dies wiederum Abbrucheffekte verstärkt. Außerdem hat sich die Multiplikation der intermolekularen Streuung mit einer Fensterfunktion *vor* der Fouriertransformation zur Minimie-

rung der Abbruckeffekte bewährt.

## 6.4 Fluorwasserstoff

Die Abbildung 6.3 zeigt die Rohdaten des winkeldispersiven Beugungsexperimentes an deuteriertem Fluorwasserstoff. Aufgrund der geringen Dichte der Gasphase bei den untersuchten Zuständen (s. Tabelle 5.1) sind die Intensitäten der gestreuten Strahlung relativ schwach. Deutlich sind die von der Kupfermeßzelle stammenden Bragg-Reflexe hoher Intensität zu erkennen. Die Korrektur auf Absorption und Mehrfachstreuung, die für Container und Probe durchgeführt wird, und die anschließende Subtraktion der Streuung der Meßzelle eliminieren diese Reflexe allerdings weitgehend. Zur besseren Bestimmung der Molekülgeometrie und des daraus berechneten intramolekularen Anteils des Streusignales wurden die vollständig korrigierten Distinct Terme für  $\kappa > 5.1\text{\AA}^{-1}$  gemittelt.

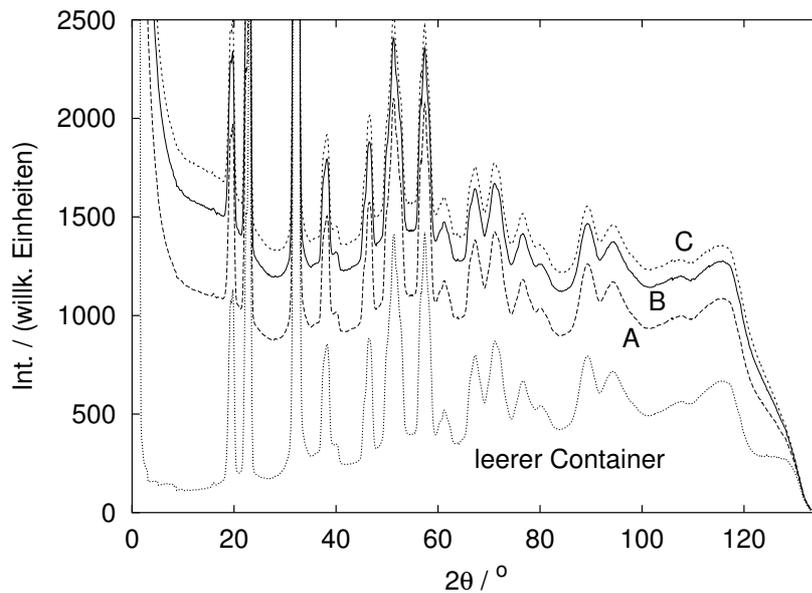


Abbildung 6.3: Unkorrigierte Rohdaten des Neutronenbeugungsexperimentes an gasförmigem DF der untersuchten Zustände (s. Tabelle 5.1) und des leeren Containers. Die Intensität der gestreuten Strahlung nimmt mit der Dichte der Gasphase zu.

Um den Vergleich mit Literaturdaten von Pfeiderer et al. [37] und Deraman et al. [38] zu erleichtern, wurde anstelle der in Abschnitt 6.3.2 vorgestellten

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

systematischen Korrektur mit dem Programm *syskor95* ein anderes Verfahren gewählt. Analog zu dem von *syskor95* verwendetem Verfahren wird in einem ersten Schritt die durch Fouriertransformation aus dem intermolekularen Streuquerschnitt erhaltene unkorrigierte Gesamtatompaarverteilungsfunktion  $G(r)^{inter}$  für Werte von  $r < 1.3\text{\AA}$  zu null gesetzt. Die so korrigierte Gesamtatompaarverteilungsfunktion wird anschließend in den reziproken Raum zurücktransformiert. Auf diese Weise wurde ein einfach korrigierter intermolekularer Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{inter}$  erhalten. Die abschließende Fouriertransformation des korrigierten Streuquerschnitts zur intermolekularen Gesamtatompaarverteilungsfunktion  $G(r)^{inter}$  wurde mit Hilfe einer Fensterfunktion  $M_F(\kappa)$  durchgeführt:

$$G^{inter}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 C (\sum_{\alpha=1}^m b_{koh,\alpha})^2} \int_0^{\kappa_{max}} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh}^{inter} M_F(\kappa) \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \kappa^2 d\kappa. \quad (6.9)$$

Die Fensterfunktion  $M_F(\kappa)$  ist gegeben durch

$$M_F(\kappa) = \kappa_{max} \frac{\sin(\kappa\pi/\kappa_{max})}{\kappa\pi}. \quad (6.10)$$

Der Wert von  $\kappa_{max}$  betrug für alle ermittelten korrigierten intermolekularen Streuquerschnitte  $15.0\text{\AA}^{-1}$ .

## 6.5 Methan

Sämtliche Streufunktionen aller Experimente an Methan ( $\text{CD}_4$ ,  $\text{CH}_4$  und der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung) wurden am Meßplatz *SANDALS* an der Spallationsquelle *ISIS* aufgenommen. Die Auswertung der Rohdaten der 18 Detektorbänke bis zum vollständig korrigierten differentiellen Streuquerschnitt wurde mit der in diesem Abschnitt beschriebenen instrumenteneigenen Software *ATLAS* durchgeführt. Die Abbildung 6.4 zeigt beispielhaft die auf Absorption und Mehrfachstreuung korrigierten und auf den Primärstrahl normierten kohärenten differentiellen Streuquerschnitte von  $\text{CD}_4$  einiger ausgewählter Detektorbänke.

Abhängig vom Streuwinkel  $2\Theta$  decken die Detektorbänke unterschiedliche Wertebereiche der Impulsänderung  $\kappa$  ab. Da die Normierung des Spektrums bis zu diesem Auswertungsschritt nur auf das Primärstrahlspektrum erfolgte, können sich die Streukurven der einzelnen Bänke – wie aus Abbildung 6.4 gut ersichtlich ist – in ihrer Lage durchaus noch unterscheiden. Erst nach der Normierung auf die Vanadiummessung oszilliert der Distinct Term um Atomstreuung. Jedoch ist bei

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

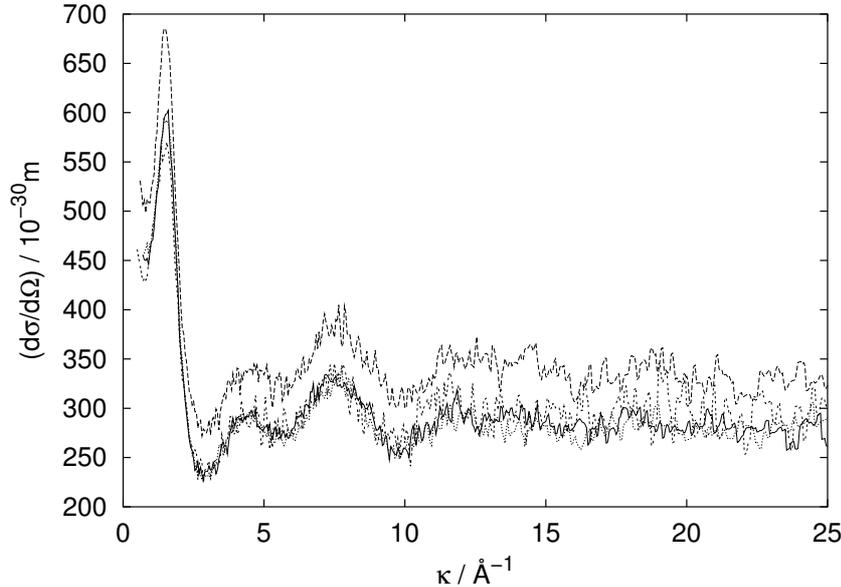


Abbildung 6.4: Auf Absorption und Mehrfachstreuung korrigierte normierte kohärente differentielle Streuquerschnitte von  $\text{CD}_4$  bei Zustand III (s. Tabelle 5.2) für verschiedene Detektorbänke.

allen Detektorbänken die charakteristische Form der Streufunktion gleich. Dies trifft auch auf die Streukurven der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung zu.

Aufgrund der geringen Streueigenschaften der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung wurden die vollständig korrigierten Distinct Terme für  $\kappa > 3.1 \text{ \AA}^{-1}$  gemittelt, um die Molekülgeometrie und die daraus berechnete Molekülstreuung besser bestimmen zu können. Nach Abzug der Molekülstreuung wurde die so gewonnene intermolekulare Streuung einer systematischen Korrektur unterzogen. Um Abbrucheffekte bei der abschließenden Fouriertransformation zu minimieren, wurden die korrigierten intermolekularen Streuquerschnitte mit der in Gleichung 6.9 gegebenen Fensterfunktion multipliziert. Der Wert von  $\kappa_{max}$  betrug für Methan  $\text{CD}_4$   $10.0 \text{ \AA}^{-1}$ , für die  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung  $5.0 \text{ \AA}^{-1}$ .

Ein vollständig anderes Bild bietet die Abbildung 6.5. Sie zeigt die auf Absorption und Mehrfachstreuung korrigierte normierte kohärente differentielle Streuquerschnitte von reinem  $\text{CH}_4$ . Anders als bei den Experimenten an  $\text{CD}_4$  oder der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung zeigen die Streukurven der verschiedenen Detektorbänke allerdings *keine* Übereinstimmung. Der weiße Neutronenstrahl des time-of-flight Experimentes muß energetische Übergänge induzieren, die – in merklichem Aus-

## 6 Auswertung der Neutronenbeugungsdaten

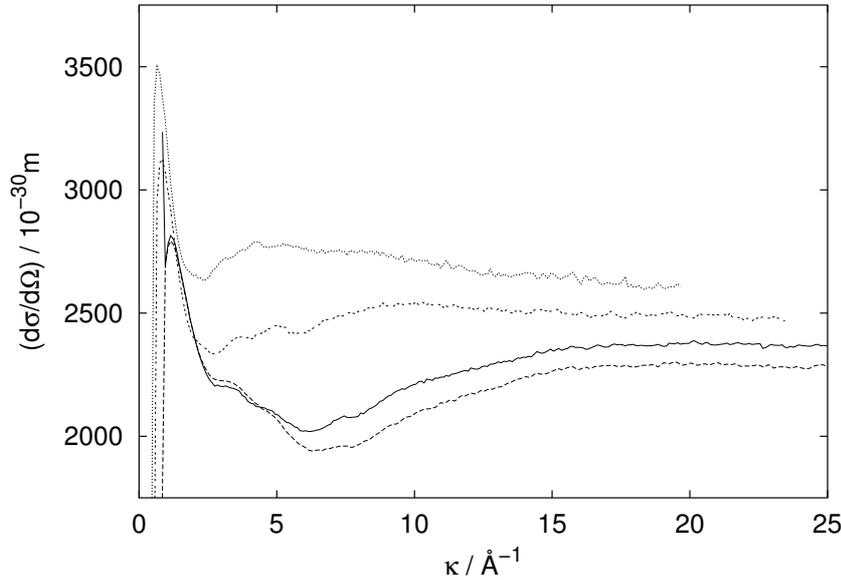


Abbildung 6.5: Auf Absorption und Mehrfachstreuung korrigierte normierte kohärente differentielle Streuquerschnitte von  $\text{CH}_4$  bei Zustand III (s. Tabelle 5.2) für verschiedene Detektorbänke.

maß – nur im reinen Methan zu beobachten sind. Die Impulsänderung  $\kappa$  ist nach Gleichung 2.24 mit der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Streuwinkel  $2\Theta$  verknüpft. Aufgrund der Beziehung von De Broglie ist  $\kappa$  somit direkt proportional der Energie der Neutronen. Nimmt man vereinfachend an, daß sich die Absorptionsprozesse nur bei genau *einer* konstanten Energie abspielen, machen sich diese – bei unterschiedlichen Streuwinkeln  $2\Theta$  der fest installierten Detektoren – bei verschiedenen Werten von  $\kappa$  bemerkbar. Die Resonanz der Neutronen mit dem System scheint bei verschiedenen Detektorbänken somit im  $\kappa$ -Bereich zu *wandern*.

Die Streukurven des Experiments mit Methan  $\text{CH}_4$  zeigen alle einen unterschiedlichen Verlauf, sie konnten deshalb nicht gemittelt werden. Da aus den Streudaten allein nicht geschlossen werden kann, welche der Kurven durch die oben beschriebene Wechselwirkung nicht verfälscht wurden, mußte der Versuch der Auswertung der Daten von Methan  $\text{CH}_4$  deshalb abgebrochen werden.

## 7 Fluorwasserstoff HF

In den letzten Jahrzehnten wurde immer deutlicher, wie groß der Einfluß von Wasserstoffbrücken auf die Struktur der Materie ist. Dies wirkt sich sowohl intramolekular, wie z.B. bei der Tertiärstruktur von Proteinen oder der Helixstruktur der DNA, wie auch intermolekular aus. Die Nahordnung von Flüssigkeiten wie Alkoholen oder Wasser wird stark durch die Ausbildung von dreidimensional vernetzten Wasserstoffbrücken bestimmt. Da Fluorwasserstoff die stärksten bekannten Wasserstoffbrücken ausbildet, ist die Verbindung ein beliebtes und zugleich einfaches Modell für deren Untersuchung geworden.

Wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstante und seines hohen Siedepunktes findet HF als wasserfreies Lösemittel für anorganische Substanzen Verwendung. In der Technik wurde seine wäßrige Lösung, die als *Flußsäure* bezeichnet wird, zum Ätzen von Gläsern verwendet. Wegen der hohen Toxizität von HF weicht man heute allerdings gerne auf andere Prozesse wie Sandstrahlen aus. Einige wichtige physikalischen Größen des reinen Fluorwasserstoffs sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Tabelle 7.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Fluorwasserstoff.

Siedepunkt / K	292.7	[57]
Tripelpunkt Temperatur / K	189.6	[57]
Dichte am Sdp. (flüssig) / $\text{g cm}^{-3}$	0.99	[36]
krit. Temperatur / K	461	[35, 77]
krit. Dichte / $\text{g cm}^{-3}$	0.29	[35, 77]
krit. Druck / bar	63	[35, 77]

## 7.1 Eigenschaften und Motivation der Experimente

Fester Fluorwasserstoff ist aus parallel orientierten, nichtlinearen Zickzack-Ketten aufgebaut [78]. Die Eigenschaften der flüssigen Phase weisen darauf hin, daß diese auch dort noch – zumindest zu einem gewissen Ausmaß – existieren. Hierfür sprechen z.B. die hohe Viskosität oder der hohe Siedepunkt der Flüssigkeit [57]. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten mit dieser hochtoxischen, korrosiven und aggressiven Substanz wurde die Struktur der Flüssigkeit bei Standardbedingungen erst 1985 untersucht. Deraman et al. [38] führten Neutronenbeugungsexperimente am *ILL* durch. Erst kürzlich konnte durch in unserem Arbeitskreis durchgeführte Experimente [37] das Spektrum der Strukturdaten auf einen weiten Bereich thermodynamischer Zustände erweitert werden. Die Daten von Pfeleiderer et al. wurden ebenfalls aus Neutronenbeugungsexperimenten gewonnen.

Während somit für die flüssige Phase und den überkritischen Zustandsbereich des Fluorwasserstoff Strukturdaten aus Beugungsexperimenten vorliegen, ist das bei der Gasphase nicht der Fall. Hier existierten bislang nur Untersuchungen mit IR-Spektroskopie in der Gasphase [79] bzw. am Molekularstrahl [80, 81]. Diese weisen auf die Existenz niedermolekularer Agglomerate, also Oligomere, hin. Besonders das bevorzugte Auftreten von Ringen aus drei bis sechs HF Molekülen wurde nachgewiesen. Genauere Aussagen über die Nahordnung des komplexen Systems sind dadurch aber nicht möglich. Um diese Lücke zu schließen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Neutronenbeugungsexperimente an der Gasphase über der Flüssigkeit – im Zweiphasengebiet des Zustandsdiagramms von Fluorwasserstoff – gemacht.

Die aus Beugungsexperimenten gewonnene Gesamtatompaarkorrelationsfunktion ist zwar grundsätzlich für die Beschreibung und Interpretation der Nahordnung eines Systems geeignet. Allerdings ist es kompliziert und manchmal auch unmöglich, detaillierte Aussagen über die Struktur des Systems zu machen (s. a. Abschnitt 1). Da dies bei Simulationsexperimenten einfach ist, kann z.B. auf relativ einfache Art eine Untersuchung der Kettenlängen des HF durchgeführt werden. Im Gegenzug ist die experimentell ermittelte Gesamtatompaarkorrelationsfunktion ein gutes Werkzeug, um die Qualität der durchgeführten Simulation zu überprüfen, Experiment und Simulation ergänzen sich somit in perfekter Weise.

Tabelle 7.2: Temperatur  $T$ , Teilchendichte  $C$ , Massendichte  $\rho$  und Druck  $p$  der untersuchten thermodynamischen Zustände von Fluorwasserstoff. Die Massendichten beziehen sich auf Deuteriumfluorid und sind den Arbeiten von Franck et al. [35, 36] entnommen.

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

## 7.2 Ergebnisse der *ab initio* Simulationen

In Tabelle 7.2 sind die thermodynamischen Zustände aufgeführt, bei denen Pfeiferer et al. [37] Neutronenbeugungsuntersuchungen an Deuteriumfluorid durchgeführt haben. Die Ergebnisse deuten eine besonders große Änderung der Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Wasserstoffbrücke bei den Zuständen II, III und IV an. Da *ab initio* Simulationen mit sehr hohem rechnerischen Aufwand und ebenfalls hohen Kosten verbunden sind, wurden sie nur für diese drei ausgewählten Zustände durchgeführt. Dort war eine besonders starke Änderung der Nahordnung des Systems zu erwarten.

### 7.2.1 Atomparkorrelationsfunktionen

Die Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G(r)$  des Fluorwasserstoffs, wie sie aus Neutronenbeugungsmessungen erhalten werden kann, ist durch die gewichtete Summe der einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen  $g(r)$  gegeben als

$$G(r) = 0.4966 g_{\text{HF}} + 0.2104 g_{\text{FF}} + 0.2930 g_{\text{HH}}, \quad (7.1)$$

wobei die Koeffizienten Produkte der Streulängen der jeweiligen Atomspesies sind. Ein Vergleich der aus den *ab initio* Simulationen erhaltenen Funktionen  $G(r)$  mit Ergebnissen aus Neutronenbeugungsexperimenten ist in Abbildung 7.1

## 7 Fluorwasserstoff HF

dargestellt. Um die Details besser erkennen zu können, wird – wie im folgenden immer – nur der intermolekulare Teil der Korrelationsfunktionen abgebildet.

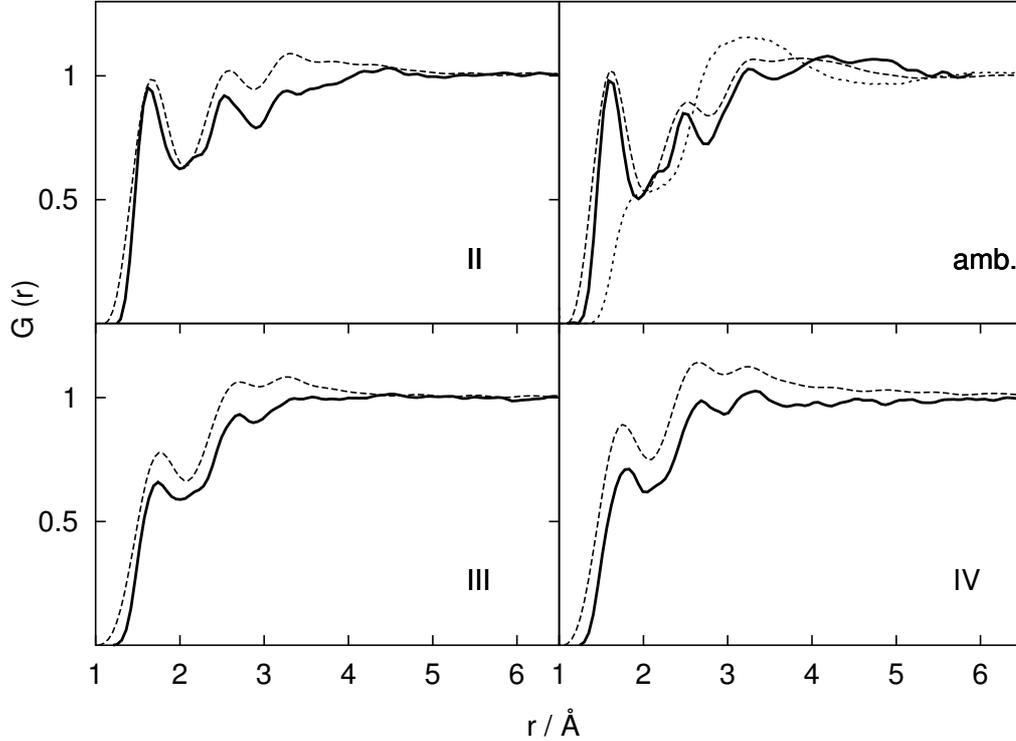


Abbildung 7.1: Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der Zustände II, III und IV; s. Tabelle 7.2 für deren Beschreibung. Die durchgezogenen Linien stammen von den *ab initio* Simulationen, die gestrichelten von Neutronenbeugungsexperimenten [37]. Zur Veranschaulichung werden darüberhinaus noch die Verteilungsfunktionen bei Standarddruck und -temperatur gezeigt [38, 54], die gepunktete Linie stammt aus einer *force field* Simulation [33].

In der gleichen Abbildung sind außerdem noch die Ergebnisse einer von Röhliberger et al. [54] publizierten *ab initio* Simulation [54], einer *force field* Simulation (von Della Valle und Gazillo [33]) und den entsprechenden Neutronenbeugungsdaten [37] bei Standardtemperatur und -druck zu sehen. Es ist klar ersichtlich, daß die *force field* Simulation die Struktur des Systems äußerst unbefriedigend beschreibt, wohingegen die Ergebnisse der *ab initio* Simulation – bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen – die experimentell ermittelte  $G(r)$  zuverlässig wiedergeben. Es gelingt den *ab initio* Simulationen somit, die Ände-

rungen der Korrelationsfunktion mit Temperatur und Dichte nachzuvollziehen.

Multipliziert man die Gesamtoppaarkorrelationsfunktion mit  $4\pi r^2 C$ , wobei  $C$  die Teilchendichte des betrachteten Systems ist, erhält man eine Funktion, die man zur Berechnung der Koordinationszahl sowie der Stärke der Wasserstoffbindung verwenden kann. Von diesen Funktionen wurde eine abnehmende Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Wasserstoffbrücke bei zunehmender Temperatur (vgl. Zustände II und III) oder abnehmender Dichte (vgl. Zustände III und IV) abgeleitet [37]. Die in Abbildung 7.2 aus den Simulationsdaten gewonnenen Funktionen  $4\pi r^2 C G(r)$  sind in Form und Verlauf in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [37].

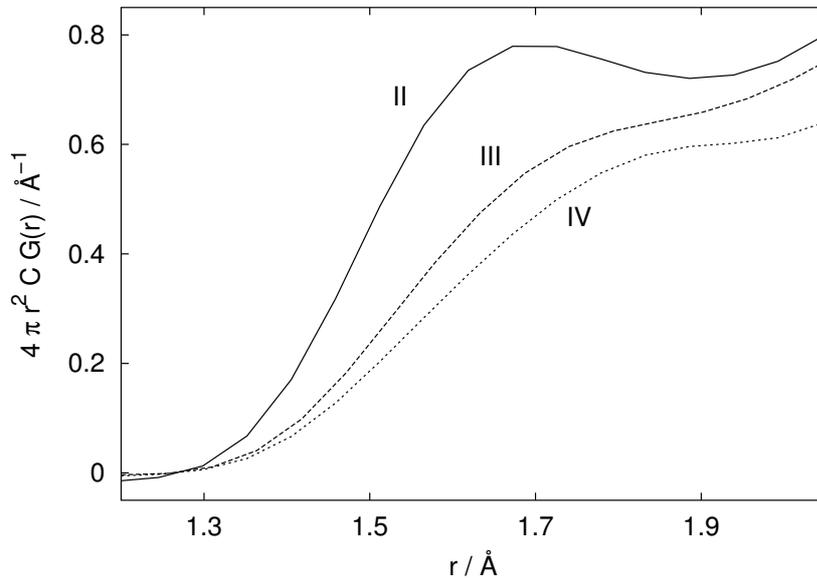


Abbildung 7.2: Intermolekularer Anteil der Gesamtoppaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  multipliziert mit  $4\pi r^2$  und der Teilchendichte  $C$ . Die durchgezogene Linie stellt Zustand II dar, die gestrichelte Zustand III und die gepunktete Zustand IV.

Die durch die Paarkorrelationsfunktionen erwiesene Verlässlichkeit des Modells erlaubt, den Ursprung der Form der Korrelationsfunktionen genauer zu untersuchen. Wie schon im Abschnitt 1 und 3 dargelegt, ist es bei Simulationen – im Gegensatz zum Experiment – sehr einfach, die drei einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen zu erhalten; diese sind in Abbildung 7.3 zu sehen. Wie zu erwarten war, stammt das erste Maximum der Gesamtkorrelationsfunktion  $G(r)$  bei ca.

## 7 Fluorwasserstoff HF

1.7 Å von  $g_{\text{HF}}(r)$ , wobei auch noch  $g_{\text{HH}}(r)$  zu einem kleinen Teil beiträgt.

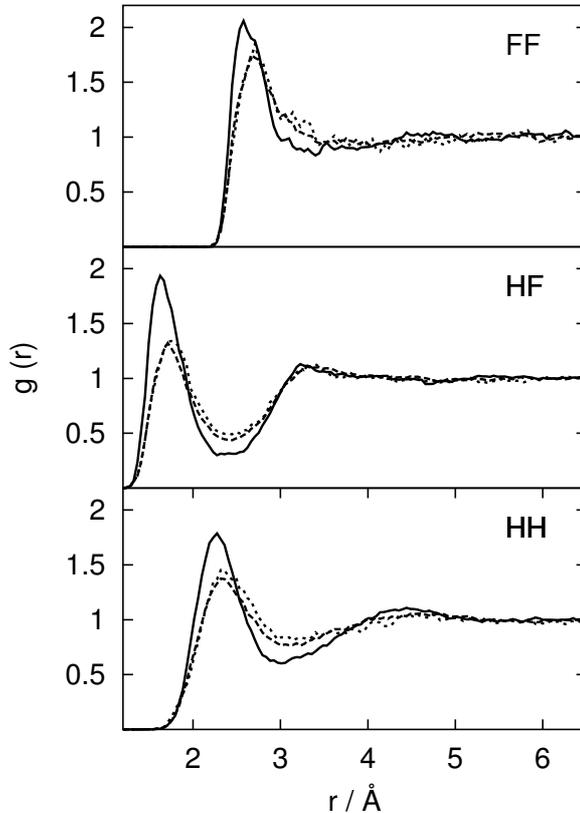


Abbildung 7.3: Radiale Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{\text{FF}}$ ,  $g_{\text{HF}}$  und  $g_{\text{HH}}$ . Die durchgezogene Linie stellt Zustand II dar, die gestrichelte Zustand III und die gepunktete Zustand IV.

Da  $g_{\text{HF}}(r)$  die Bildung von Wasserstoffbrücken direkt widerspiegelt, ist die abnehmende Höhe des Maximums ein direkter Hinweis auf die abnehmende Zahl von Wasserstoffbrücken im System, wie es bereits von Pfeiderer et al. so interpretiert wurde.

### 7.2.2 Untersuchung der Molekülassoziate

Die gewundenen Zick-Zack-Ketten der linearen Moleküle sind das Auffälligste an der Struktur flüssigen wie auch festen Fluorwasserstoffs. Bei allen hier untersuchten Zuständen konnte dieses charakteristische Strukturmerkmal beobachtet werden, wobei die Abbildung 7.4 einen qualitativen Eindruck für die gebogenen, verzweigten und ineinander verschlungenen Ketten geben kann.

Da Fluorwasserstoff eine sehr starke Neigung zur Bildung von Molekülassoziaten hat, wurden verschiedene Wege zur Aufklärung der Struktur besprochen. Dies ermöglichte uns, ein detaillierteres Bild der Struktur zu gewinnen. Dies ist viel aufschlußreicher, als es Interpretationen der Atomparkorrelationsfunktionen

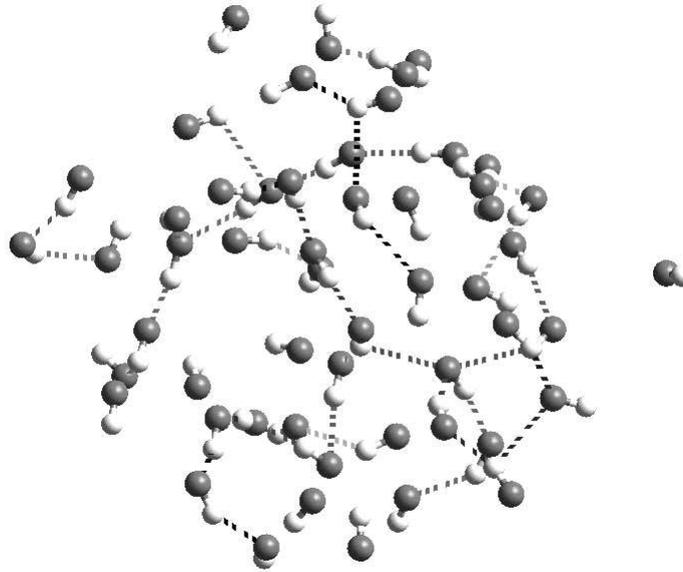


Abbildung 7.4: Momentaufnahme der Nahordnung von HF.

allein zulassen. Hierzu wenden wir uns einer an den Molekülen orientierten Sicht der Dinge zu.

### Wasserstoffbrücken pro Molekül

Eine wichtige Eigenschaft des Systems ist die schon mehrfach erwähnte Anzahl von Wasserstoffbrücken, die von einem Wasserstoff- bzw. Fluoratom gebildet werden. Diese hängt von  $r_{max}$  ab, dem Abstand, bei dem ein intermolekularer Abstand zwischen H und F noch als Wasserstoffbrückenbindung betrachtet wird. Die Abbildung 7.5 zeigt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung *einer* Wasserstoffbrücke pro Wasserstoff bzw. Fluor in Abhängigkeit von  $r_{max}$ . In Abbildung 7.6 ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von *zwei* Bindungen dargestellt. Es wurde im übrigen bei allen *ab initio* Simulationen nie mehr als zwei Wasserstoffbrücken pro Teilchen gefunden.

Aus Abbildung 7.5 sieht man deutlich, daß die Wahrscheinlichkeit einer Wasserstoffbrückenbildung mit Zunahme des Abstandes  $r_{max}$  ein bestimmtes Niveau anstrebt, das bei ungefähr  $2.2 \text{ \AA}$  erreicht ist. Bei genau diesem Abstand befindet sich auch das erste Minimum der Atomparkorrelationsfunktion  $g_{HF}(r)$ , dieses kann somit als Abschluß der ersten Koordinationssphäre interpretiert werden.

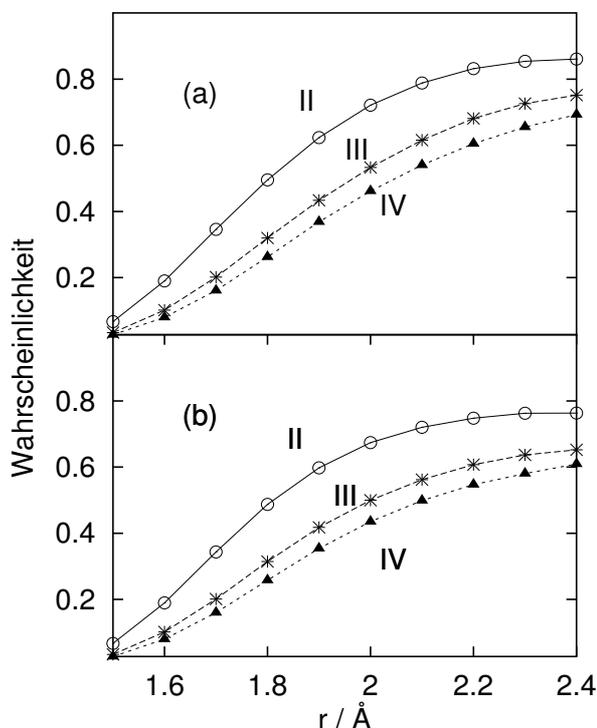


Abbildung 7.5: Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Wasserstoffbrücke pro Teilchen, (a) Wasserstoff, (b) Fluor. Die Kreise stellen Zustand II dar, die Sterne Zustand III und die Dreiecke Zustand IV.

Die Abbildungen 7.5 und 7.6 zeigen, daß es von Zustand II über III zu Zustand IV eine abnehmende Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung gibt. Die stärkste Abnahme wird durch die Temperatur verursacht, wie aus dem Vergleich der Graphen der Zustände II und III ersichtlich ist. Der Einfluß der Dichte ist weniger stark, s. isotherme Zustände III und IV. Diese Beobachtung ist in vollkommener Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen aus den radialen Atomparkorrelationsfunktionen aus dem vorhergehenden Abschnitt.

Bei Zustand II liegt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung bei 80 % für Fluor und 84 % für Wasserstoff, wenn man eine maximale Länge von 2,2 Å für eine Wasserstoffbrückenbindung annimmt. Bei Zustand III betragen die Wahrscheinlichkeiten 66 % bzw. 69 % und bei Zustand IV schließlich nur noch 58 % bzw. 61 % (Prozentwerte jeweils für Fluor bzw. Wasserstoff). Die abnehmende Differenz der Werte der Bildungswahrscheinlichkeit der H-Brücken für Fluor und Wasserstoff stammt von der gleichzeitig abnehmenden Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Verzweigungsstellen in den Fluorwasserstoffketten. Beim Zustand II treten bei ungefähr 5 % aller Fluoratome solche Verzweigungen auf, wohingegen es bei den Zuständen III und IV nur noch

## 7 Fluorwasserstoff HF

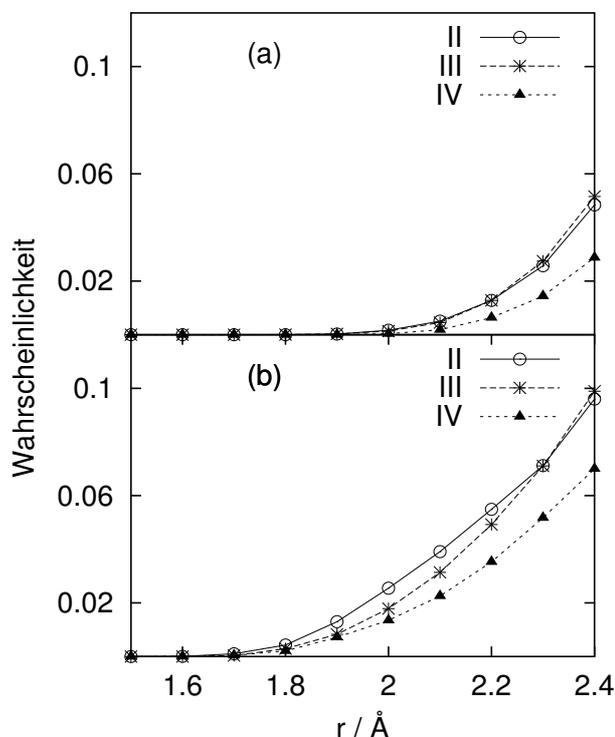


Abbildung 7.6: Wie Abbildung 7.5, mit dem Unterschied, daß hier die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von zwei Wasserstoffbrücken dargestellt ist.

gerade 4% sind. Beim Wasserstoff tritt nur bei ca. 1% eine solche Verzweigung auf, und die Abnahme mit Temperatur und Dichte ist sehr viel schwächer als beim Fluor. Die Wahrscheinlichkeit einer Kettenverzweigung an einem Fluoratom ist sehr viel höher, als dies bei Wasserstoff der Fall ist. Diese schon früher gemachte Beobachtung [54] wird mit geometrischen Überlegungen erklärt: Fluor ist viel größer. Für eine Verzweigung an einem Wasserstoffatom ist einfach sehr wenig Raum vorhanden, die Ausbildung von gleichzeitig zwei Wasserstoffbrücken ist somit sehr unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zu Abb. 7.5 existiert bei der Abbildung 7.6 kein Plateau, die Verzweigungen nehmen mit zunehmendem Wert von  $r_{max}$  weiter zu. Somit sind also – nach dem ersten H-Brückenbindungspartner – weitere HF Moleküle in wachsendem Abstand zu finden. Als Verzweigung einer Kette werden in der weiteren Analyse deshalb nur zwei H-Brückenbindungspartner im Abstand kleiner  $r_{max} = 2.2\text{Å}$  betrachtet.

In Abbildung 7.7 ist eine Verzweigungsstelle einer Fluorwasserstoffkette zu sehen. Die hellen Kugeln symbolisieren die Zentren von Wannier-Funktionen des zentralen Moleküls. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigen diese Ladungszentren

## 7 Fluorwasserstoff HF

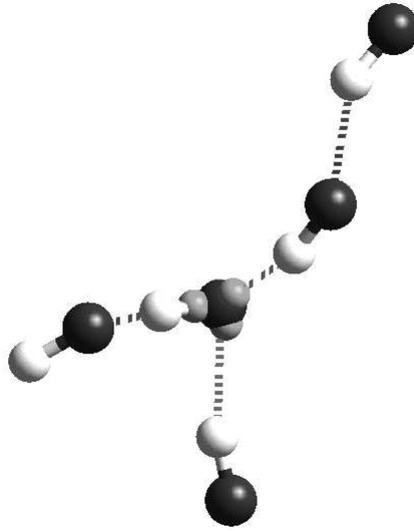


Abbildung 7.7: Verzweigungsstelle einer Fluorwasserstoffkette. Die Zentren der Wannier-Funktionen des Moleküls in der Mitte sind als helle Kugeln dargestellt. Sie zeigen in die Richtung der Atome, die mit einer Wasserstoffbrücke verbunden sind.

(s. hierzu Abschnitt 4.5) in Richtung des Atoms, das über eine Wasserstoffbrücke verbunden ist.

Die Analyse der Lage des Ladungsschwerpunktes eines Orbitals, also des Zentrums  $X$  der lokalisierten Wannier-Funktion, ergibt ein etwas noch detaillierteres Bild der Wasserstoffbrückenbindung. Es sei  $\beta$  der Winkel  $\angle HFX$ , der von zwei mit einer Wasserstoffbrücke verbundenen Atomen H und F mit dem Ladungsschwerpunkt  $X$  des beteiligten Orbitals gebildet wird. Die Verteilungsfunktion des Winkels  $\beta$  für Zustand II ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Sie zeigt ein breites Maximum um  $10^\circ$ , das bei halber Höhe von  $2.0^\circ$  bis  $22.5^\circ$  ausgedehnt ist und dann langsam abfällt. Da sich die Verteilungsfunktionen der Zustände III und IV im Rahmen des angenommenen Fehlers nicht merklich unterscheiden, sind diese der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

Außerdem ist ein Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung auf die beteiligten Orbitale nachweisbar. Betrachtet man den Abstand  $r_{XF}$  des Ladungsschwerpunktes der drei lokalisierten, nichtbindenden Orbitale vom Fluoratom, so bestehen signifikante Unterschiede zwischen denen, die an einer Wasserstoffbrücke beteiligt

## 7 Fluorwasserstoff HF

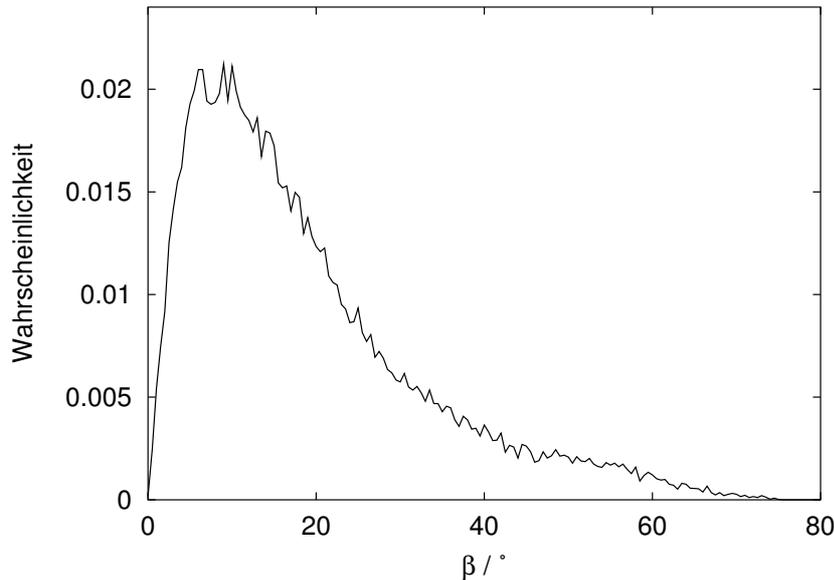


Abbildung 7.8: Verteilung des Winkels  $\beta$ , der von zwei wasserstoffverbrückten Atomen mit dem Ladungsschwerpunkt des beteiligten Molekülorbitals gebildet wird.

sind,  $r_{\text{XF}}^{\text{H-Bond}}$ , und denen, die es nicht sind,  $r_{\text{XF}}^{\text{free}}$ . Der Abstand, der sich aus dem Mittelwert der Ladungsschwerpunkte von *allen* nichtbindenden Orbitalen zum zentralen Fluoratom ergibt, ist deutlich kleiner als der Abstand von Orbitalen, die an einer Wasserstoffbrücke beteiligt sind. Dies ist einfach durch das zusätzliche räumlich nahe Potential des Protons, das auf das Orbital wirkt, zu erklären. Die berechneten Abstände für  $r_{\text{XF}}^{\text{free}}$  und  $r_{\text{XF}}^{\text{H-Bond}}$  sind für alle simulierten thermodynamischen Zustände in Tabelle 7.3 angegeben. Auffallend ist die Übereinstimmung der Werte der isothermen Zustände III und IV sowie eine allgemeine Abnahme der Abstände mit der Temperatur. Diese kann eventuell auf die verringerte Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Agglomeraten zurückgeführt werden. Der größere Wert der statistischen Ungenauigkeit von  $r_{\text{XF}}^{\text{H-Bond}}$  im Vergleich zu  $r_{\text{XF}}^{\text{free}}$  liegt an der – etwa um den Faktor drei – geringeren Zahl von Orbitalen, die an H-Brücken beteiligt sind.

### Analyse der Agglomerate

Alle bisher durchgeführten MD Simulationen sagen aus, daß Ketten bei weitem die wichtigste Anordnung von HF Molekülen sind. Deswegen wurden die Kon-

## 7 Fluorwasserstoff HF

Tabelle 7.3: Abstände der Ladungsschwerpunkte  $X$  zum Fluoratom  $r_{\text{XF}}^{H-Bond}$  und  $r_{\text{XF}}^{free}$ , mit und ohne Beteiligung an einer Wasserstoffbrückenbindung.

Zustand	$r_{\text{XF}}^{free} / \text{\AA}$	$r_{\text{XF}}^{H-Bond} / \text{\AA}$
II	0.279( $\pm 1$ )	0.300( $\pm 3$ )
III	0.276( $\pm 1$ )	0.294( $\pm 3$ )
IV	0.276( $\pm 1$ )	0.294( $\pm 3$ )

figurationen mit einem Algorithmus untersucht (s. Abschnitt 4.4), der fähig ist, Ketten zu entdecken und deren Länge zu bestimmen. Der Algorithmus greift ein zufälliges Atom der Konfiguration heraus und geht zu beiden Enden der Fluorwasserstoffkette, in der sich das betreffende Atom befindet. Bei Verzweigungen setzt er seinen Weg bei der stärkeren Wasserstoffbrücke fort – als diese wird diejenige mit dem kürzeren Bindungsabstand betrachtet.

Diese Untersuchung wurde für verschiedene Werte des maximal noch als Bindung zu betrachteten Wertes  $r_{max}$  durchgeführt, ebenso wie bei den Untersuchungen für die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Wasserstoffbrücke. Auch hier zeigen die Ergebnisse für die Werte von  $r_{max}$  von 2.0 Å bis 2.4 Å große Übereinstimmung, wie dies nach den Resultaten der vorhergehenden Abschnitte zu erwarten ist. Aus diesem Grund wurde wiederum der Wert von  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$  als Referenz gewählt.

Die Abbildung 7.9 zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Auftreten von Ketten der Länge  $n$ . Vergleicht man die Zustände II und III, erkennt man eine allgemein abnehmende Kettenlänge bei zunehmender Temperatur. Das gleiche Phänomen tritt auch bei abnehmender Dichte auf, wie sich aus den isothermen Zuständen III und IV sehen läßt. Allerdings ist hier der Effekt geringer ausgeprägt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Ergebnissen der Wahrscheinlichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken im Abschnitt 7.2.2.

Der erste Eindruck, den man aus Abbildung 7.9 gewinnt, kann zu der Annahme verleiten, daß kurze Ketten und Monomere die Struktur flüssigen Fluorwasserstoffs dominieren. Multipliziert man allerdings die in der Abbildung 7.9 dargestellten Wahrscheinlichkeiten mit  $n$ , der Zahl der Kettenglieder, so erhält man ein anderes Bild. Anders als vorher handelt es sich nun nicht mehr um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung von HF Ketten, sondern um die Verteilung der HF

## 7 Fluorwasserstoff HF

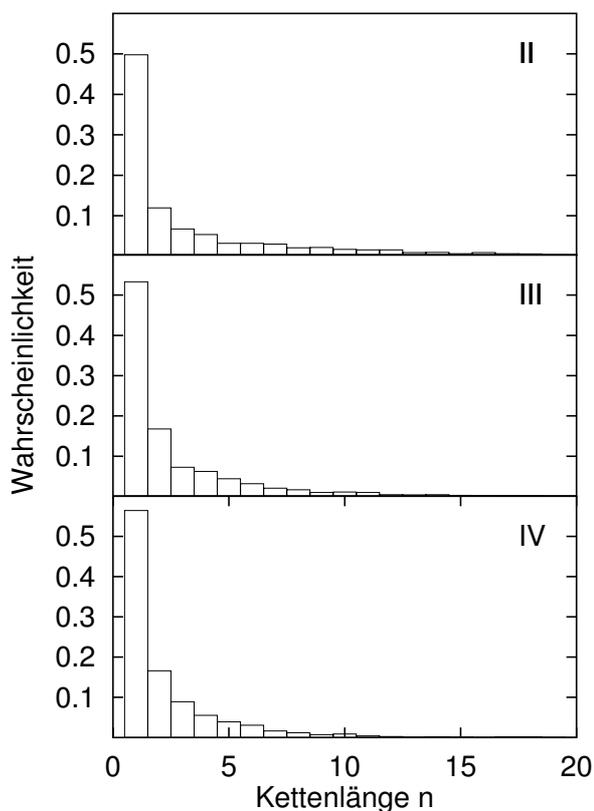


Abbildung 7.9: Verteilung der Kettenlängen bei einer max. Wasserstoffbindungslänge  $r_{\max}$  von  $2.2 \text{ \AA}$ . Zustand II oben, III in der Mitte und IV unten.

Moleküle auf Ketten der Länge  $n$ . Deutlich erkennt man eine eher gleichförmige Verteilung für den Zustand II, die Verteilung der Zustände III und IV zeigt eine eher exponentiell abklingende Form. Die aus Abbildung 7.9 gewonnene Erkenntnis des verstärkten Auftretens kürzerer Ketten bei höherer Temperatur und verringerter Dichte wird somit bestätigt.

Der Anteil freier Monomere – bestimmt aus der Analyse der Kettenlängen, man beachte hierzu die Bemerkungen in Abschnitt 7.3.2 – beträgt 12% bei Zustand II und steigt bei den Zuständen III und IV weiter auf 20% bzw. 25% stark an. Mit steigender Temperatur wird das Auftreten isolierter Moleküle, die keine Wasserstoffbrücken bilden, wahrscheinlicher. Dies gilt ebenfalls, wenn die Dichte bei konstanter Temperatur erniedrigt wird. Der Anteil freier Monomere bei allen drei untersuchten Zuständen ist sehr viel höher, als bei Standardtemperatur und -druck. Dort beträgt der Anteil nur 6% [54]. Der Algorithmus, mit dem diese Untersuchungen durchgeführt worden sind, ist darüberhinaus in der Lage, Ringe und scheinbar unendliche Ketten (ein Artefakt der *periodic boundary conditions* und der relativ kleinen Zahl simulierter Moleküle) zu entdecken. Mit Abnahme der Dichte zwischen den Zuständen II und IV nahm die Zahl der

## 7 Fluorwasserstoff HF

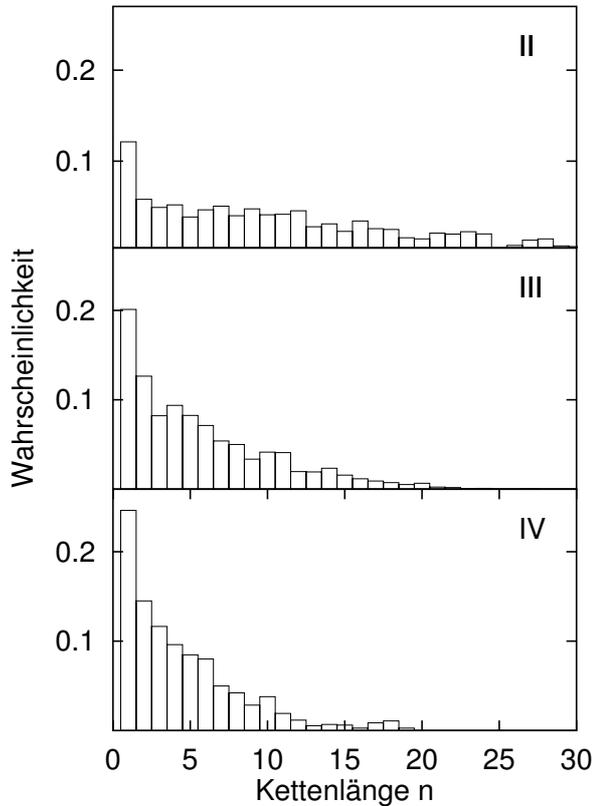


Abbildung 7.10: Verteilung der HF Moleküle auf Ketten der Länge  $n$  bei einer max. Wasserstoffbindungslänge  $r_{\max}$  von  $2.2 \text{ \AA}$ . Zustand II oben, III in der Mitte und IV unten.

gefundenen unendlichen Ketten stark ab. Tatsächlich wurden bei Zustand IV nur drei kurzlebige unendliche Ketten entdeckt, was auf die allgemeine Verkürzung der durchschnittlichen Kettenlänge zurückzuführen ist. Dagegen scheint die Anzahl der Ringe unabhängig von Temperatur und Dichte zu sein. Die Ringe sind meist an eine längere Kette gebunden und treten nicht isoliert auf. Ihre Zahl ist sehr klein und für die Beschreibung des Systems prinzipiell vernachlässigbar. Bei den überkritischen Zuständen III und IV wurden vor allem Ringe mit 4 und insbesondere 6 Gliedern gefunden, welche somit sehr viel stabiler als Ringe mit anderer Gliederzahl scheinen. Dahingegen sind beim flüssigen Zustand II Ringe mit 7 und 8 Molekülen bevorzugt. Dies wurde bereits bei der Untersuchung der Flüssigkeit bei Standardbedingungen beobachtet [54].

Neben der Länge der Molekülketten ist der Winkel, der von benachbarten Molekülen gebildet wird, eine charakteristische Größe für die Beschreibung der Ketten. Deswegen wurde die Verteilung des Auftretens des Winkels  $\alpha$ , der von zwei mit einer Wasserstoffbrücke verbundenen HF Molekülen gebildet wird, analysiert. In Abbildung 7.11 ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Winkels  $\alpha$  für den Zustand II zu sehen. Im Gegensatz zu der Wahrscheinlichkeit für die Bildung

## 7 Fluorwasserstoff HF

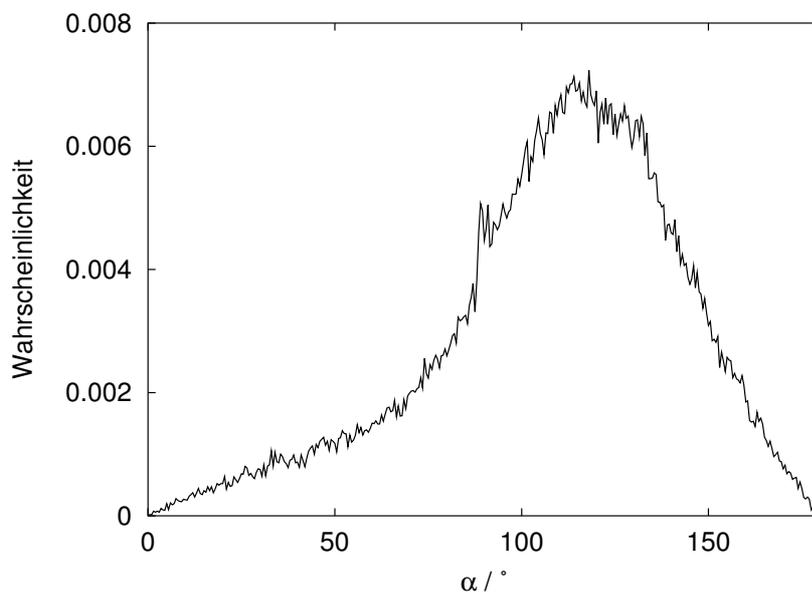


Abbildung 7.11: Verteilung des Winkels  $\alpha$ , der von zwei wasserstoffverbrückten HF Molekülen gebildet wird.

einer Wasserstoffbrücke zeigt der Winkel keine deutlich erkennbare Abhängigkeit von Druck und Temperatur, so daß hier stellvertretend und der Übersichtlichkeit wegen nur die Verteilung für Zustand II dargestellt ist. Der arithmetische Mittelwert von  $\alpha$  ergibt sich zu  $109^\circ$ , das breite Maximum der Verteilung liegt irgendwo im Bereich von  $115^\circ$  und  $120^\circ$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem für den Festkörper ermittelten Wert von  $120.1^\circ$  [78, 82].

### 7.2.3 Weitere statische Eigenschaften

Aus den Abständen miteinander kovalent gebundener Atome der Konfigurationen wurde die mittlere Bindungslänge des Moleküls berechnet. Die Werte sind in Tabelle 7.4 angegeben, bei allen Simulationen ergibt sich ein Wert von ca.  $r_{\text{HF}} \approx 0.95 \text{ \AA}$ . Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit Werten aus Beugungsexperimenten [37]. Dort wurde ein mittlerer – von Druck und Temperatur nur gering beeinflusster – Wert von  $r_{\text{HF}} = 0.93 \text{ \AA}$  festgestellt, der mit steigender Temperatur leicht abnimmt. Verwendet man Dichtefunktionalmethoden, wie sie ebenfalls bei den *ab initio* Simulationen dieser Arbeit verwendet wurden, um den Gleichgewichtsabstand des isolierten Moleküls zu berechnen, erhält man sehr viel kleinere Werte als die bei den Simulationen des Fluids ermittelten. Der Bindungs-

## 7 Fluorwasserstoff HF

abstand des isolierten Moleküls wird zu  $r_{\text{HF}} = 0.933 \text{ \AA}$  angegeben [54], experimentelle Ergebnisse (s. Ref. [47] und weitere Referenzen in dieser Veröffentlichung) geben einen noch kleineren Abstand von  $r_{\text{HF}} = 0.917 \text{ \AA}$  an. Die Aufweitung des Bindungsabstands im kondensierten Zustand läßt sich durch die Wechselwirkung nichtbindender Molekülorbitale mit nichtbesetzten antibindenden Orbitalen erklären.

Bei allen simulierten Zuständen wurden für das System auch lokalisierte Wannier-Funktionen für einen Zeitraum von ca. 1 ps berechnet. Diese ermöglichen u.a. die Ermittlung der Zentren lokalisierter Molekülorbitale. Setzt man die Zentren der Orbitale mit den Ladungsschwerpunkten gleich, so ist es – unter gleichzeitiger Kenntnis der Kernorte – möglich, das Dipolmoment zu berechnen. Die so ermittelten Werte sind ebenfalls in Tabelle 7.4 angegeben.

Tabelle 7.4: Zustand, Bindungslänge  $r_{\text{HF}}$ , Dipolmoment  $\mu$  und Diffusionskoeffizient  $D$  von Fluorwasserstoff.

Zustand	$b/\text{\AA}$	$\mu/D$	$D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} 10^{-5}$
II	0.955( $\pm 4$ )	2.49( $\pm 5$ )	33( $\pm 5$ )
III	0.950( $\pm 4$ )	2.29( $\pm 5$ )	67( $\pm 5$ )
IV	0.949( $\pm 5$ )	2.29( $\pm 4$ )	83( $\pm 5$ )

Das Dipolmoment von HF in der Gasphase beträgt  $\mu = 1.91 D$  [83]. Quantenmechanische Rechnungen, die ebenfalls auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt wurden [54], ergeben einen Wert des isolierten Moleküls von  $\mu = 1.8 D$ . Wie von Briegleb [84] bereits prognostiziert wurde, sollte der Wert von fluiden HF um ca. 10 % größer sein, somit also  $\mu = 2.2 D$ . Die aus den Simulationen ermittelten Werte des Dipolmoments sind somit in sehr guter Übereinstimmung mit dieser Voraussage. Auch beim Wasser wurde eine starke Erhöhung des Dipolmoments in der kondensierten Phase beobachtet und durch Simulationen von Silvestrelli et al. [85] belegt. Dadurch läßt sich der Wert des Dipolmoments gewissermaßen als Maß für den Grad der Aggregation der HF Moleküle verwenden. In dieses Bild paßt sehr gut, daß das Dipolmoment des Zustands III, welcher im Schnitt kleinere Assoziate als Zustand II aufweist, (s. Abschnitt 7.2.2 und 7.2.2), einen deutlich kleineren Wert als das des Zustands II besitzt.

Daraus läßt sich schließen, daß die elektronische Dichteverteilung der HF Moleküle – im Gegensatz z.B. zum Bindungsabstand des Moleküls – sich stark mit Druck und Temperatur ändern. Dies wiederum hat Auswirkungen auf Art und Größe der Agglomerate, die von den Molekülen gebildet werden. So ändert sich u.a. die Verteilung der Kettenlängen, wie in Abschnitt 7.2.2 dargestellt wird.

### 7.2.4 Dynamische Eigenschaften

#### Protonentransfer

Sämtliche aus den *ab initio* Simulationen erhaltenen Konfigurationen wurden auf Protonentransferprozesse untersucht. Diese würden in der Bildung protonierter Spezies wie  $\text{HFH}^+$  und  $\text{FHF}^-$  resultieren. Die Untersuchungen der kovalent gebundenen HF Moleküle ergab jedoch, daß während sämtlicher Simulationen kein Bindungsbruch auftrat. Trotz des relativ hohen Autoionisationskonstante des Fluorwasserstoff waren Simulationsdauer und Größe des simulierten Systems zu klein, um das – für MD Simulationen – seltene Ereignis eines Protonentransfers zu beobachten. Dies konnte bisher nur für ein speziell konditioniertes wäßriges System beobachtet werden, s. Ref. [86].

Aus der Steigung des mittleren Verschiebungsquadrates wurden für Fluor und Wasserstoff jeweils getrennt die Diffusionskoeffizienten  $D$  berechnet und anschließend gemittelt. Bei allen Zuständen sind die in Tabelle 7.4 angegebenen Werte der Atomspezies im Rahmen des geschätzten Fehlers gleich groß. Gegenüber dem Wert, der für HF bei Standarddruck und Raumtemperatur ermittelt wurde ( $D = 7 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ , s. Ref. [87]) erhöht sich der Diffusionskoeffizient bei 373 K ungefähr um einen Faktor von 4. Eine nochmalige Temperaturerhöhung auf 473 K (Zustand III) führt zu einer weiteren Verdopplung des Diffusionskoeffizienten. Bei abnehmender Dichte (s. Zustand IV) nimmt der Diffusionskoeffizient nochmals zu.

#### Power-Spektrum

Der große Unterschied in der Masse von Wasserstoff und Fluor führt zu einer starken Separation von Moden mit hoher und tiefer Frequenz. Hochfrequenzmoden sind mit der Bewegung von Wasserstoff verbunden, wohingegen Moden mit tiefer Frequenz mit der Bewegung von Fluor bzw. des gesamten Moleküls zu-

## 7 Fluorwasserstoff HF

sammenhängen. Deshalb sind die Beiträge der verschiedenen Atomspezies zum Power-Spektrum in Abbildung 7.12 separat dargestellt. Um die Abbildung übersichtlicher zu gestalten, sind nur die Spektren der Zustände II und IV dargestellt. Die Spektren wurden durch Fouriertransformation der normalisierten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen  $\Psi(t)$  erhalten (s. Abschnitt 4.2). Die Funktion  $\Psi(t)$  des Wasserstoffs ist in Abbildung 7.13 zu sehen. Aus der Abbildung ist klar ersichtlich, daß die schnelle, vibratorische Bewegung des Wasserstoffs sich in periodischen Änderungen in der Korrelationsfunktion  $\Psi(t)$  widerspiegelt.

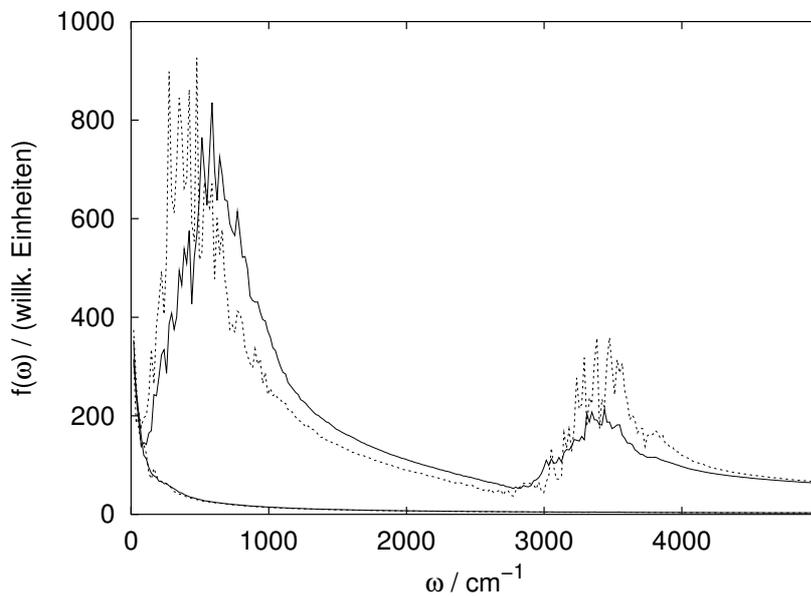


Abbildung 7.12: Power-Spektrum von Fluorwasserstoff, die Beiträge von Wasserstoff und Fluor werden separat dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt Zustand II dar, die gestrichelte Zustand IV.

Das mit zunehmender Frequenz schnell abklingende Spektrum des Fluors ist größtenteils mit intermolekularen Translationsprozessen verbunden. Dagegen zeigt das Spektrum des Wasserstoffs eine detailliertere Struktur. Zwei Banden können bei allen Zuständen beobachtet werden, eine Hochfrequenzmode um  $3300 \text{ cm}^{-1}$  und eine Bande bei  $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ . Die hochfrequente Bande, die von der intramolekularen Schwingung des Wasserstoffs stammt, ändert ihre Lage und Struktur nur wenig mit Temperatur und Dichte. Sie ist auch in guter Übereinstimmung mit Raman und IR Experimenten [88], welche eine breite Absorptionsbande zwischen  $3000 \text{ cm}^{-1}$  und  $3600 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Maximum der Absorption

## 7 Fluorwasserstoff HF

bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  zeigen. Dies zeigt wiederum die gute Reproduktion molekularer Eigenschaften durch die Simulationen. Außerdem sieht man, daß die Eigenschaften des Moleküls nur schwach von Druck und Temperatur beeinflusst werden.

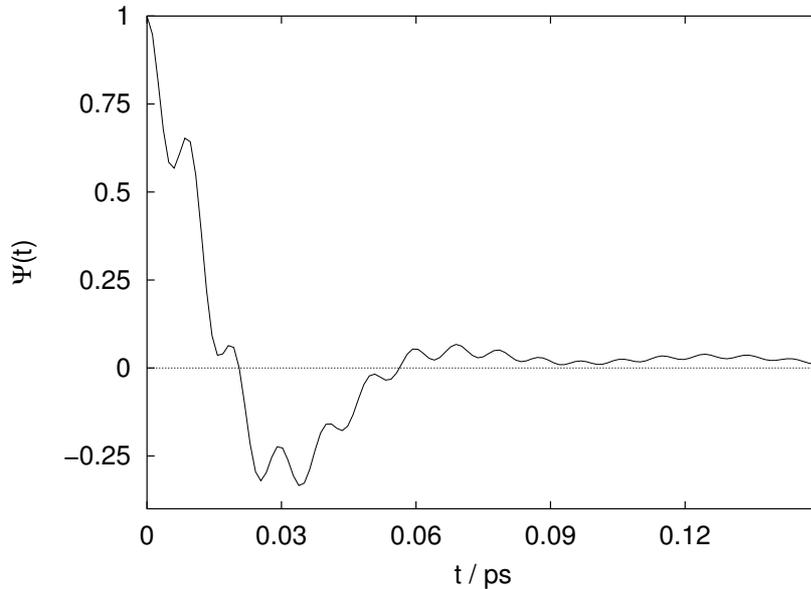


Abbildung 7.13: Ausschnitt der normalisierten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion von Wasserstoff bei Zustand IV.

Dagegen wandert das Zentrum der zweiten, niederfrequenteren Absorptionsbande mit abnehmender Dichte zu niedrigeren Frequenzen. Diese Bande stammt von den intermolekularen  $\text{HF}\cdots\text{H}$  Streckschwingungen und ihre Verschiebung kann als Abnahme der mit ihr verbundenen Kraftkonstante gedeutet werden. Diese Interpretation ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte, die zeigten, daß die Wasserstoffbrücken des Fluorwasserstoff bei abnehmender Dichte und zunehmender Temperatur schwächer werden.

### 7.3 Ergebnisse der NVT force field Simulationen

Im Gegensatz zu den *ab initio* Simulationen wurden für alle in der Tabelle 7.2 aufgeführten thermodynamischen Zustände *force field* Simulationen durchgeführt. Aufgrund des sehr viel kürzeren Rechenzeitbedarfs von *force field* Simulationen war dies leicht möglich. Hierbei kamen die in Abschnitt 3.2 vorgestellten Po-

tentiale zum Einsatz. Die so gewonnenen Strukturdaten werden – wie im vorangegangenen Abschnitt mit den Daten der *ab initio* Simulationen geschehen – mit experimentellen Daten aus Neutronenbeugungsmessungen [37] verglichen. Darüber hinaus werden noch Vergleiche der Resultate aus den *force field* Simulationen mit Ergebnissen aus den *ab initio* Simulationen angestellt, wobei letztere als *Benchmark* dienen.

### 7.3.1 Atomparkorrelationsfunktionen

Die Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der untersuchten thermodynamischen Zustände wurden nach der in Abschnitt 4.1 erläuterten Methode berechnet. Die Abbildung 7.14 zeigt die ermittelten Funktionen für das Potential von Jedlovsky, HF-J [32]. Zum Vergleich der Simulationsergebnisse sind auch die aus Neutronenbeugungsmessungen stammenden Gesamtatomparkorrelationsfunktionen abgebildet.

Auffallend sind die ausgeprägten Extrema, die sich aus den Simulationen ergeben. Dies ist besonders an den Zuständen I, II, IV und VI deutlich zu erkennen. Der ausgeprägte Verlauf weist auf Koordinationssphären hin, die im Vergleich zum Experiment eine zu geringe Verbreiterung zeigen. Bei den Zustände III und V geben die Simulationsdaten die experimentellen Ergebnisse am besten wieder. Allerdings zeigen auch diese Kurven ein Merkmal aller mit dem Potential HF-J ermittelten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen: Die Maxima der Funktionen sind zu kleineren Werten des Abstandes  $r$  verschoben. Im Gegensatz zu den experimentell ermittelten Funktionen zeigen die Simulationsdaten allesamt kein drittes Maximum. Dagegen tritt bei den Zuständen I, III und IV eine Schulter im ersten Maximum auf, die von den Neutronenbeugungsdaten nicht bestätigt wird.

In Abbildung 7.15 sind die Ergebnisse der Simulationen mit dem adaptierten Potential von Jedlovsky, HF-JA, (s. hierzu Abschnitt 3.2) abgebildet. Auch hier sind die aus Neutronenbeugungsmessungen ermittelten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen als Vergleich gegeben.

Die auffälligste Änderung der Kurven besteht in der Höhe der Maxima. Die Simulationsdaten geben die experimentell ermittelten Strukturdaten mit höherer Genauigkeit wieder, als dies beim Potential HF-J der Fall ist. Die flacheren Maxima deuten auf eine größere Flexibilität in Bezug auf die molekulare Anordnung hin, als dies beim Potential von Jedlovsky der Fall war (vergleiche hierzu

## 7 Fluorwasserstoff HF

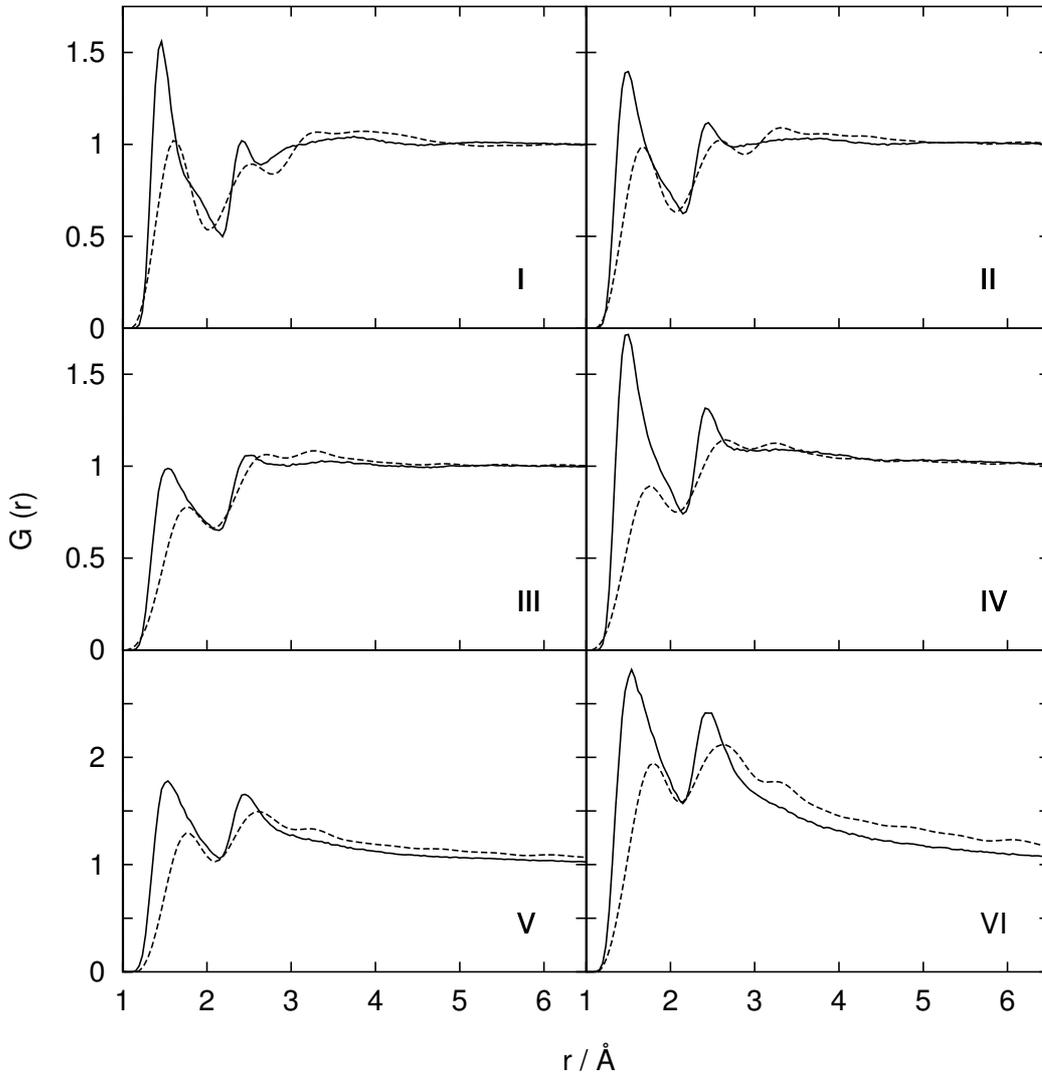


Abbildung 7.14: Gesamtatompaarkorrelationsfunktionen des Fluorwasserstoffs für die thermodynamischen Zustände I-VI ermittelt mit dem Potential HF-J [32]; s. Tabelle 7.2 zur Spezifikation der Zustände. Die durchgezogenen Linien stammen von den NVT-Simulationen, die gestrichelten von Neutronenbeugungsexperimenten [37].

mit Abbildung 7.14). Allerdings zeigen auch diese Gesamtatompaarkorrelationsfunktionen allesamt Maxima, die gegenüber den experimentellen Ergebnissen zu kleineren Abständen  $r$  verschoben sind. Auch bezüglich des nicht vorhandenen dritten Maximums unterscheiden sich die Kurven nicht von denen in Abbildung

## 7 Fluorwasserstoff HF

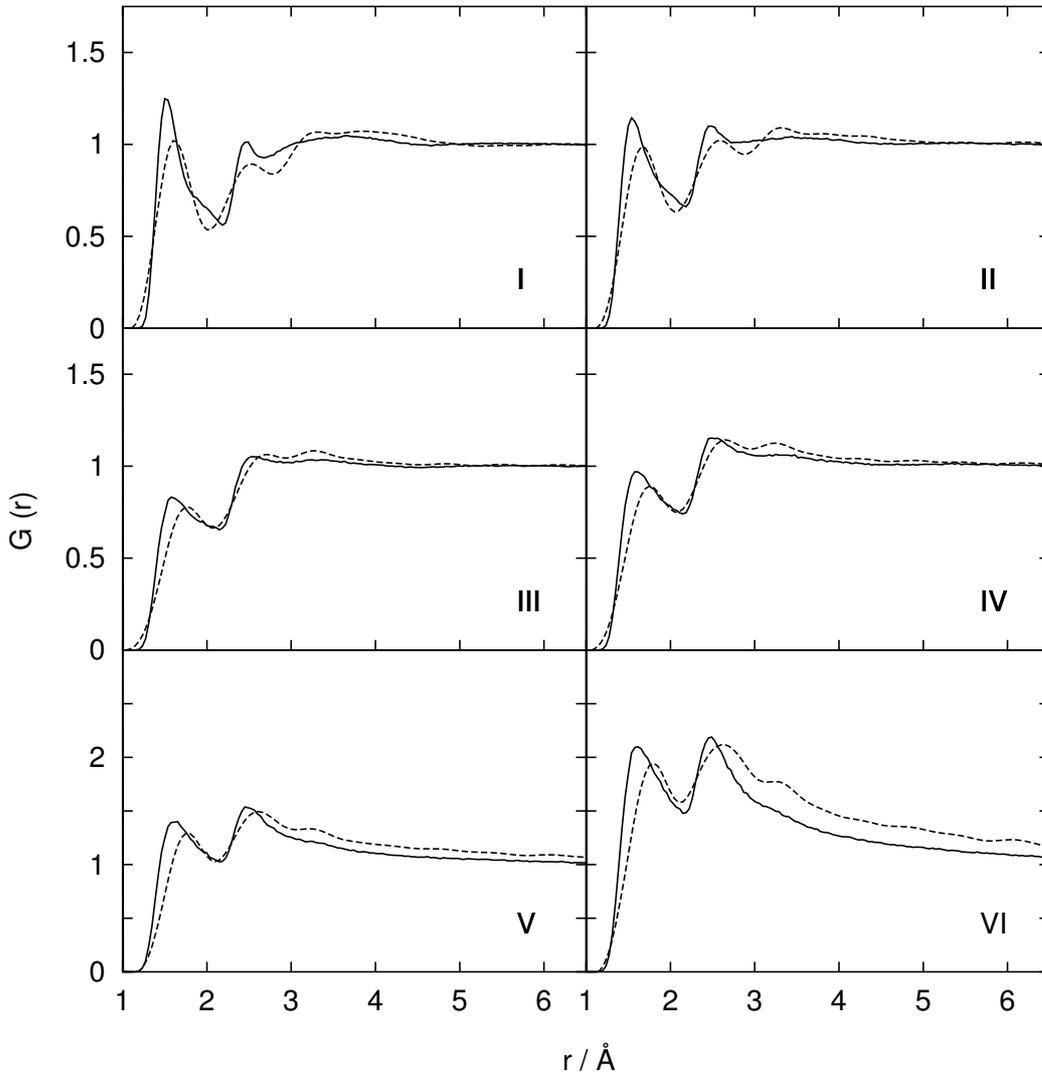


Abbildung 7.15: Gesamtatomparkorrelationsfunktionen des Fluorwasserstoffs für die thermodynamischen Zustände I-VI ermittelt mit dem Potential HF-JA (diese Arbeit); s. Tabelle 7.2 zur Spezifikation der Zustände. Die durchgezogenen Linien stammen von den NVT-Simulationen, die gestrichelten von Neutronenbeugungsexperimenten [37].

7.14 dargestellt. Da dem Potential keine neuen Wechselwirkungsterme hinzugefügt wurden, sondern nur der feste Molekülabstand variiert wurde, ist dieses gleichartige Verhalten leicht zu verstehen.

Die Abbildung 7.16 ermöglicht einen direkten Vergleich der mit dem Potentia-

## 7 Fluorwasserstoff HF

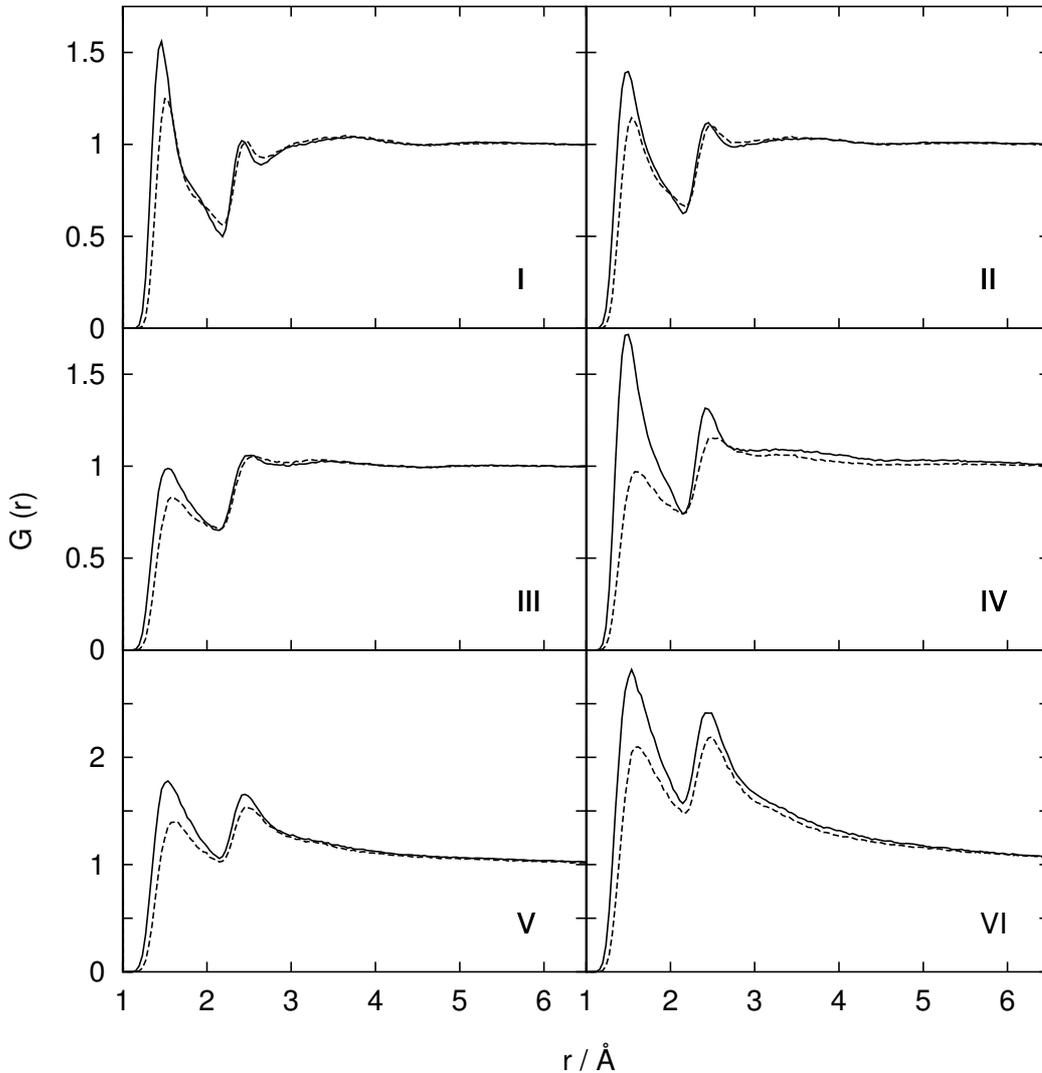


Abbildung 7.16: Gesamtatomparkorrelationsfunktionen des Fluorwasserstoffs für die thermodynamischen Zustände I-VI ermittelt mit dem Potentialen HF-J [32] und HF-JA (diese Arbeit) ; s. Tabelle 7.2 zur Spezifikation der Zustände. Die durchgezogenen Linien stammen vom Potential HF-J, die gestrichelten HF-JA.

len HF-J und HF-JA ermittelten Simulationsergebnisse. Das weniger markante, abgeflachtere Erscheinungsbild besonders des ersten Maximums ist bei Zustand IV besonders gut zu erkennen. Weiterhin zeichnet sich bei den Zuständen I und II beim Modell HF-JA eine leichte Verschiebung des ersten Maximums zu größeren Werten von  $r$  ab, womit sie besser mit der Lage der experimentellen Strukturda-

ten übereinstimmen.

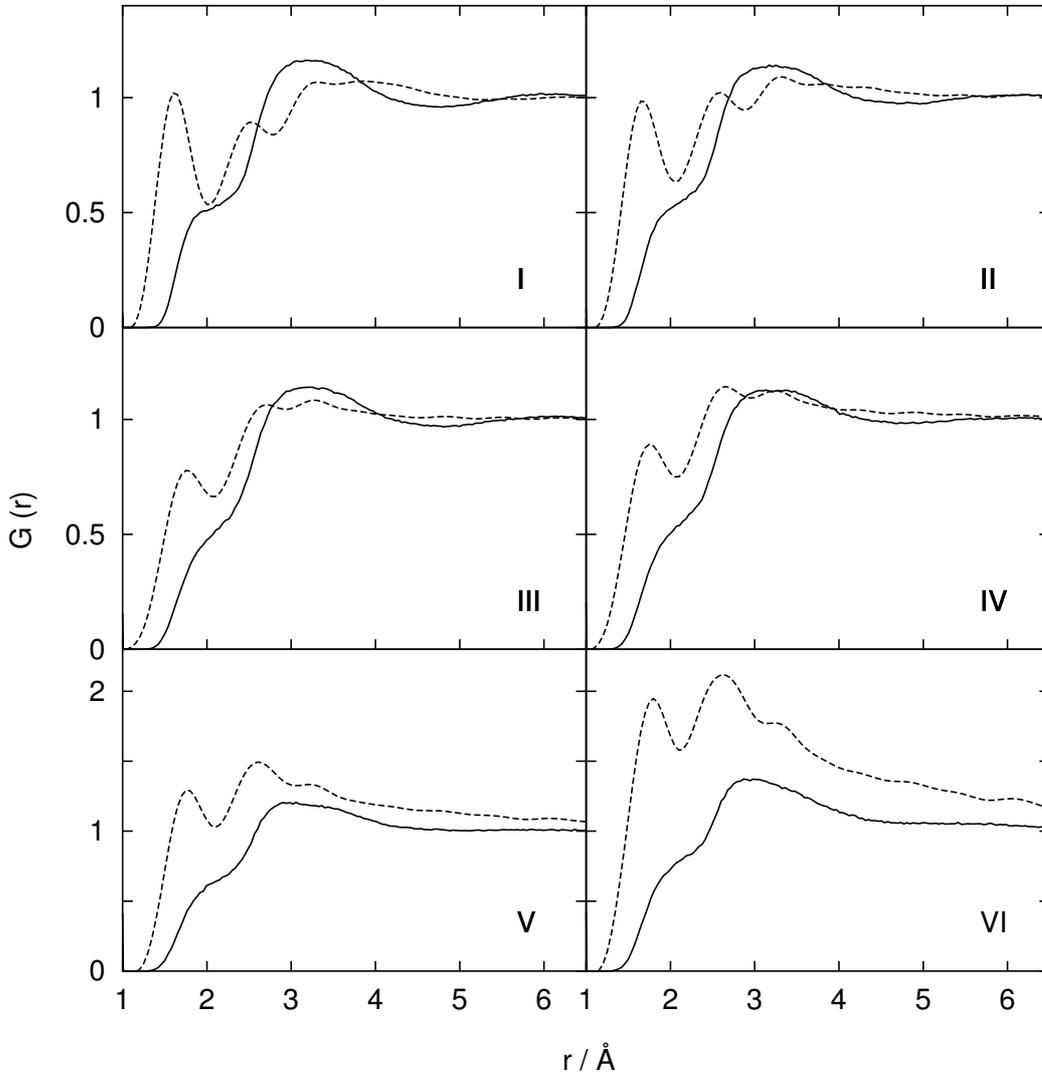


Abbildung 7.17: Gesamtatomparkorrelationsfunktionen des Fluorwasserstoffs für die thermodynamischen Zustände I-VI ermittelt mit dem Potential HF-DV [33]; s. Tabelle 7.2 zur Spezifikation der Zustände. Die durchgezogenen Linien stammen von den NVT-Simulationen, die gestrichelten von Neutronenbeugungsexperimenten [37].

Obleich sich die Modellpotentiale von Jedlovsky [32] und Della Valle et al. [33] in ihrem Aufbau stark ähneln, zeigen sie bezüglich der ermittelten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen starke Unterschiede. Die mit dem Potential

## 7 Fluorwasserstoff HF

von Della Valle et al. berechneten Funktionen sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Die bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen auftretenden drei Maxima in der experimentell ermittelten Gesamtatomparkorrelationsfunktion werden durch dieses Potential überhaupt nicht wiedergegeben. Statt dessen ergeben die Simulationsdaten einen ziemlich uncharakteristischen, wenig ausgeprägten Verlauf der Korrelationsfunktionen. Im Gegensatz zu den *force field* Simulationen mit dem Potentialen HF-J und HF-JA zeigen die berechneten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen keine ausgeprägte Änderung mit der Dichte des Systems.

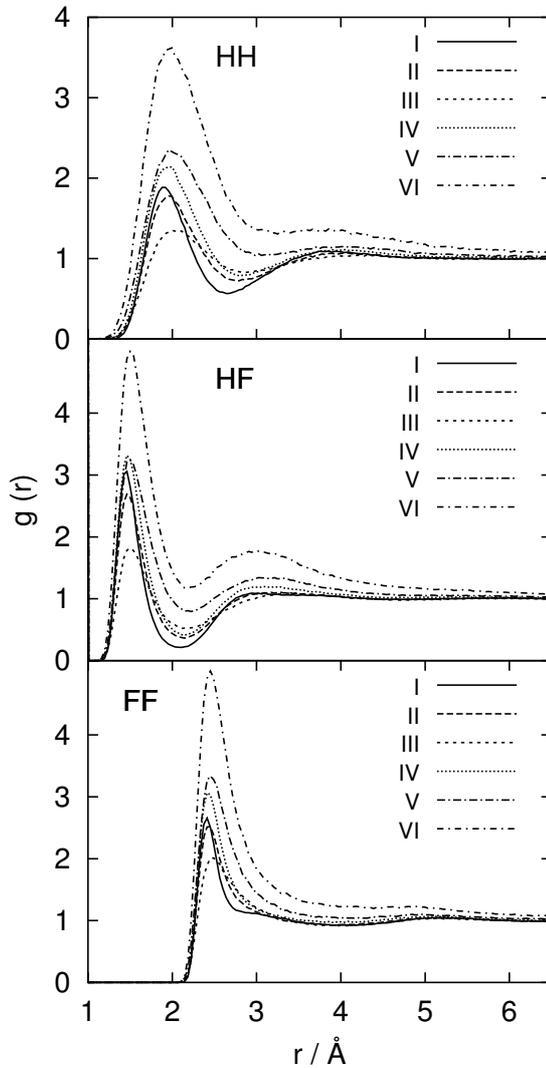


Abbildung 7.18: Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{FF}$ ,  $g_{HF}$  und  $g_{HH}$  des HF für die thermodynamischen Zustände I-VI ermittelt mit dem Potential HF-J [32]; s. Tabelle 7.2 zur Spezifikation der Zustände.

Um die Unterschiede in den berechneten Gesamtatomparkorrelationsfunktio-

## 7 Fluorwasserstoff HF

nen besser verstehen zu können, ist es hilfreich, einen Blick auf die einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen zu werfen. In Abbildung 7.18 sind die Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{FF}$ ,  $g_{HF}$  und  $g_{HH}$  für die Simulationen mit dem Potential von Jedlovszky, HF-J, dargestellt.

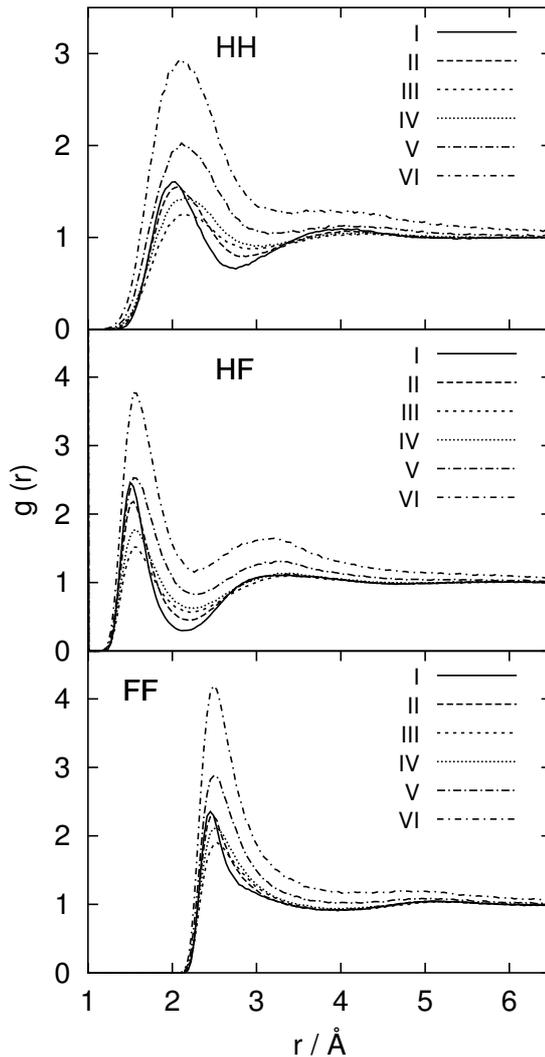


Abbildung 7.19: Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{FF}$ ,  $g_{HF}$  und  $g_{HH}$  des HF für die thermodynamischen Zustände I-VI ermittelt mit dem Potential HF-JA (diese Arbeit); s. Tabelle 7.2 zur Spezifikation der Zustände.

Aus den einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen ist deutlich ersichtlich, daß das erste Maximum der Gesamtatomparkorrelationsfunktionen aus der Funktion  $g_{HF}$  hervorgeht. Es sei vorweggenommen, daß dies für alle in dieser Arbeit untersuchten *force field* Potentiale gilt. Alle mit dem Potential HF-J ermittelten Atomparkorrelationsfunktionen zeigen im Verlauf von Zustand I hin zu Zustand VI – also mit abnehmender Dichte – eine Verschiebung des ersten Maximums zu

## 7 Fluorwasserstoff HF

größeren Werten von  $r$ . Dies spiegelt direkt die Zunahme der Teilchenabstände mit abnehmender Dichte wieder. Vergleicht man die Zustände II und III, so ist die starke Verbreiterung der Maxima auffallend. Da diese Zustände die gleiche Dichte  $\rho$  besitzen, ist dies allein auf die Temperaturerhöhung zurückzuführen. Z.B. führt dies bei der Atomparkorrelationsfunktion  $g_{\text{FF}}$  zu einer Verschiebung des Maximums von 2.41 Å bei Zustand I auf 2.46 Å bei Zustand VI. Es läßt sich daraus die Schlußfolgerung ziehen, daß die Koordinationssphären des System somit mit zunehmender Temperatur flexibler und weicher sind. Die Funktionen der isothermen Zustände III bis VI zeigen einen starken Anstieg in der Höhe der Maxima. Dies deutet auf ein größeres Gewicht kurzer Abstände hin. Schalen mit kurzem Abstand besitzen – verglichen mit weiter entfernten Schalen – einen *relativ* höheren Besetzungsgrad. Das Minimum in der Atomparkorrelationsfunktion  $g_{\text{HF}}$  bei ca. 2.2 Å deutet auf den Abschluß der ersten Koordinationssphäre hin. Dieser Abstand ist somit – wie bereits bei den *ab initio* Simulationen zu sehen war – als gutes Kriterium für die maximale Länge einer Wasserstoffbrückenbindung geeignet.

Die Atomparkorrelationsfunktionen, die mit dem Potential HF-JA erhalten wurden, sind in Abbildung 7.19 dargestellt. Wie auch schon im Fall der Gesamtoparkorrelationsfunktionen zeigen die Ergebnisse im allgemeinen große Übereinstimmung mit denen des Potentials HF-J. Auch die Atomparkorrelationsfunktionen des Modells HF-JA zeigen die gleichen charakteristischen Veränderungen des Funktionsverlaufes mit Temperatur und Dichte, wie sie bereits für das Potential HF-J detailliert beschrieben wurden. Allerdings sind hier die Maxima der Funktionen breiter und weniger stark ausgeprägt. Dies ist der Grund für den glatteren Verlauf der Gesamtoparkorrelationsfunktion des Potentials HF-JA (s. Abbildung 7.16).

Da die Gesamtoparkorrelationsfunktion  $G(r)$  die gewichtete Summe der einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen ist, liegt der Grund für die starke Abweichung der mit dem Potential HF-DV ermittelten Ergebnisse der Kurven der  $G(r)$  selbstverständlich in den einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen. Abbildung 7.20 zeigt die mit dem Potential von Della Valle et al. [33] ermittelten Funktionen.

Schon auf den ersten Blick fällt der – im Vergleich zu den Ergebnissen mit den Potentialen HF-J und HF-JA – weniger charakteristische Verlauf der Funktionen auf. Vergleicht man z.B. die Graphen der Funktionen  $g_{\text{FF}}$ , so verläuft das Ma-

## 7 Fluorwasserstoff HF

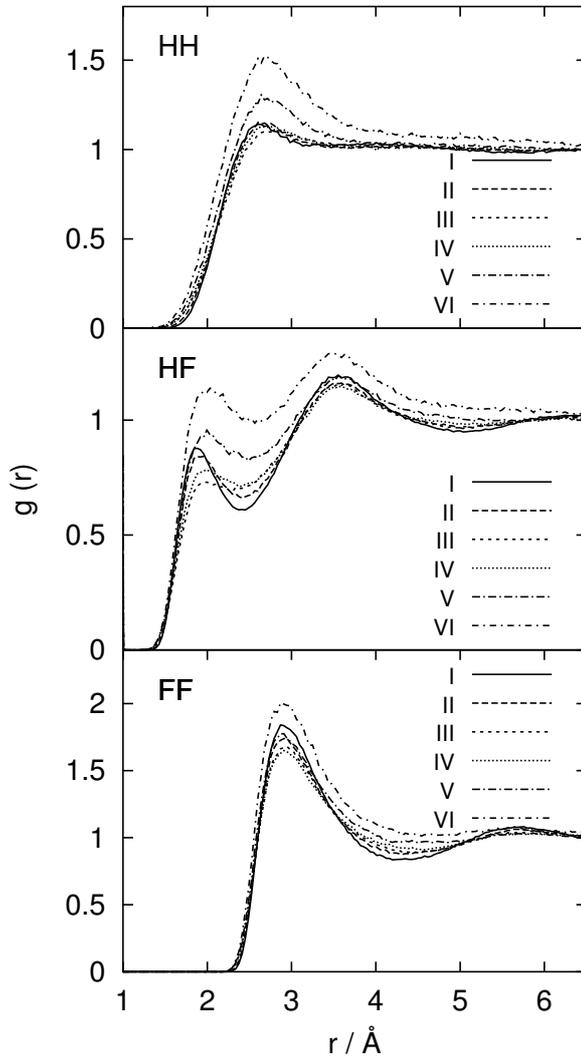


Abbildung 7.20: Atompaar-korrelationsfunktionen  $g_{FF}$ ,  $g_{HF}$  und  $g_{HH}$  des Fluorwasserstoffs für die thermodynamischen Zustände I-VI ermittelt mit dem Potential HF-DV [33]; s. Tabelle 7.2 zur Spezifikation der Zustände.

ximum der Funktion hier sehr viel flacher als im Falle der bereits vorgestellten Kurven. Allerdings zeigt  $g_{FF}$  im Gegensatz zu den mit den Potentialen HF-J und HF-JA ermittelten Funktionen für große Dichten ein zweites Maximum zwischen 5 und 6 Å. Offensichtlich stammt dieses vom Williams-Potential, das die Fluor-Fluor-Wechselwirkungen beschreibt. Besonders starke Unterschiede zeigen sich auch im Verlauf der Graphen der Funktionen  $g_{HF}$ . Ganz im Gegensatz zu allen anderen Potentialen ist hier bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen das zweite Maximum höher als das erste. Dies sorgt dafür, daß die Gesamtatomparkorrelationsfunktionen dieses Potentials *kein* ausgeprägtes erstes Maximum zeigen (s. Abbildung 7.17). Weiterhin ist das Maximum der Funktion  $g_{HH}$  beson-

ders schwach ausgebildet und verschwindet mit abnehmender Dichte zunehmend. Bezüglich der H-H-Abstände ist damit kaum noch eine Strukturierung des Systems zu erkennen. Insgesamt liefert das Modell wenig ausgeprägte Koordinationsphären. In Abschnitt 3.2.1 wurde dargestellt, daß der größte Unterschied in den Potentialen von Jedlovsky und Della Valle et al. in der Berücksichtigung eines intramolekularen Freiheitsgrades ist. Allerdings scheint das zur Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen benutzte Morse-Potential die intermolekulare Struktur sehr stark zu beeinträchtigen, da das Potential von Jedlovsky mit starrem H-F-Abstand hier die eindeutig besseren Ergebnisse liefert.

### 7.3.2 Molekülassoziate

#### Wasserstoffbrücken pro Molekül

Einer der wichtigsten Eigenschaften zur Beschreibung der Nahordnung von Fluorwasserstoff ist die Wahrscheinlichkeit zu Bildung – mindestens einer – Wasserstoffbrücke als Funktion des Abstandes  $r_{max}$  der beiden verbrückten Atome. Die Abbildung 7.21 zeigt die mit dem Potential HF-J [32] berechneten Wahrscheinlichkeiten. Dasselbe ist in den Abbildungen 7.22 und 7.23 für das Potential HF-JA (s. Abschnitt 3.2.1 dieser Arbeit) sowie das Potential HF-DV [33] dargestellt.

Die Simulationen mit den *force field* Potentialen ergeben bei allen simulierten thermodynamischen Zuständen durchweg eine höhere Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung am Wasserstoff als am Fluor. Dies macht sich allerdings erst bei größeren Werten von  $r_{max}$  sichtlich bemerkbar. Darüber hinaus zeigen die mit den Potentialen HF-J und HF-JA ermittelten Werte große Ähnlichkeit. Wie auch schon bei den *ab initio* Simulationen gesehen werden konnte (s. Abbildung 7.2.1) erreicht die Wahrscheinlichkeit der Bindungsbildung in Abhängigkeit von  $r_{max}$  ein gewisses Niveau, daß dann nur noch sehr schwach mit  $r_{max}$  ansteigt. Dieses wird bei  $r_{max} = 2.2\text{\AA}$  erreicht. Dieser Wert entspricht in etwa dem ersten Minimum der Atumpaarkorrelationsfunktion  $g_{HF}$ , wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt wurde.

Ein Vergleich der mit den Potentialen HF-J und HF-JA ermittelten Ergebnisse bestätigt weitgehend die aus dem Vergleich der Atumpaarkorrelationsfunktion  $g_{HF}$  gewonnenen Erkenntnisse. Bei allen untersuchten Zuständen liegen die mit dem Potential HF-JA ermittelten Wahrscheinlichkeiten einer Wasserstoffbrückenbindung unterhalb der mit dem Potential HF-J ermittelten Werte. Dies

## 7 Fluorwasserstoff HF

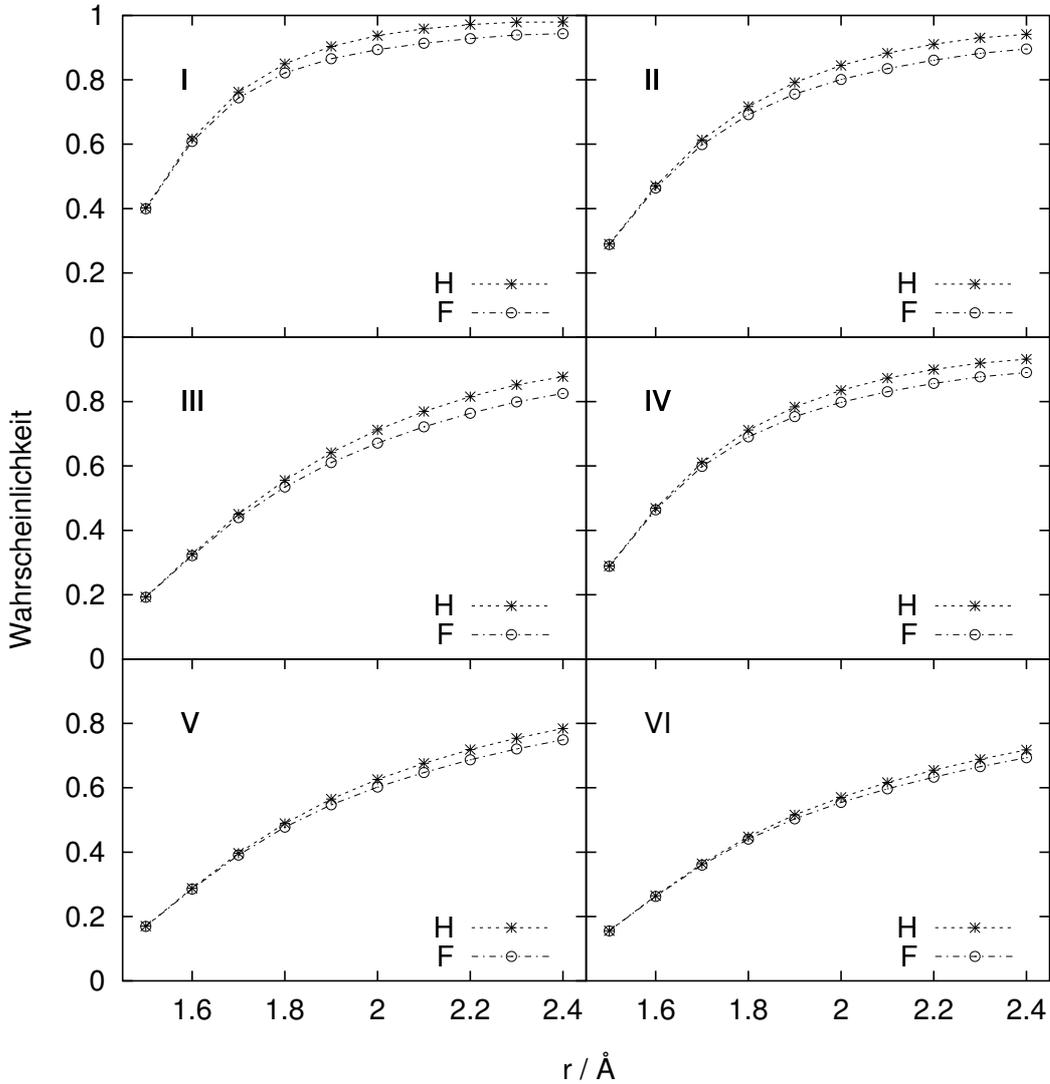


Abbildung 7.21: Wahrscheinlichkeit für die Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung in Abhängigkeit des Abstandes  $r_{max}$  der verbrückten Atome. Die Abbildung zeigt die mit dem Potential HF-J [32] ermittelten Werte.

ist in vollständigem Einklang mit den weniger stark ausgeprägten Maxima der Funktion  $g_{HF}$  des Potentials HF-JA. Besonders stark – wie auch bei den Korrelationsfunktionen zu sehen – ist auch hier der Unterschied für den Zustand IV. Im Falle des Potentials HF-JA ist hier der Anstieg der Wahrscheinlichkeit mit  $r_{max}$  sehr viel geringer, und auch die Absolutwerte liegen weit unter denen des Potentials HF-J.

## 7 Fluorwasserstoff HF

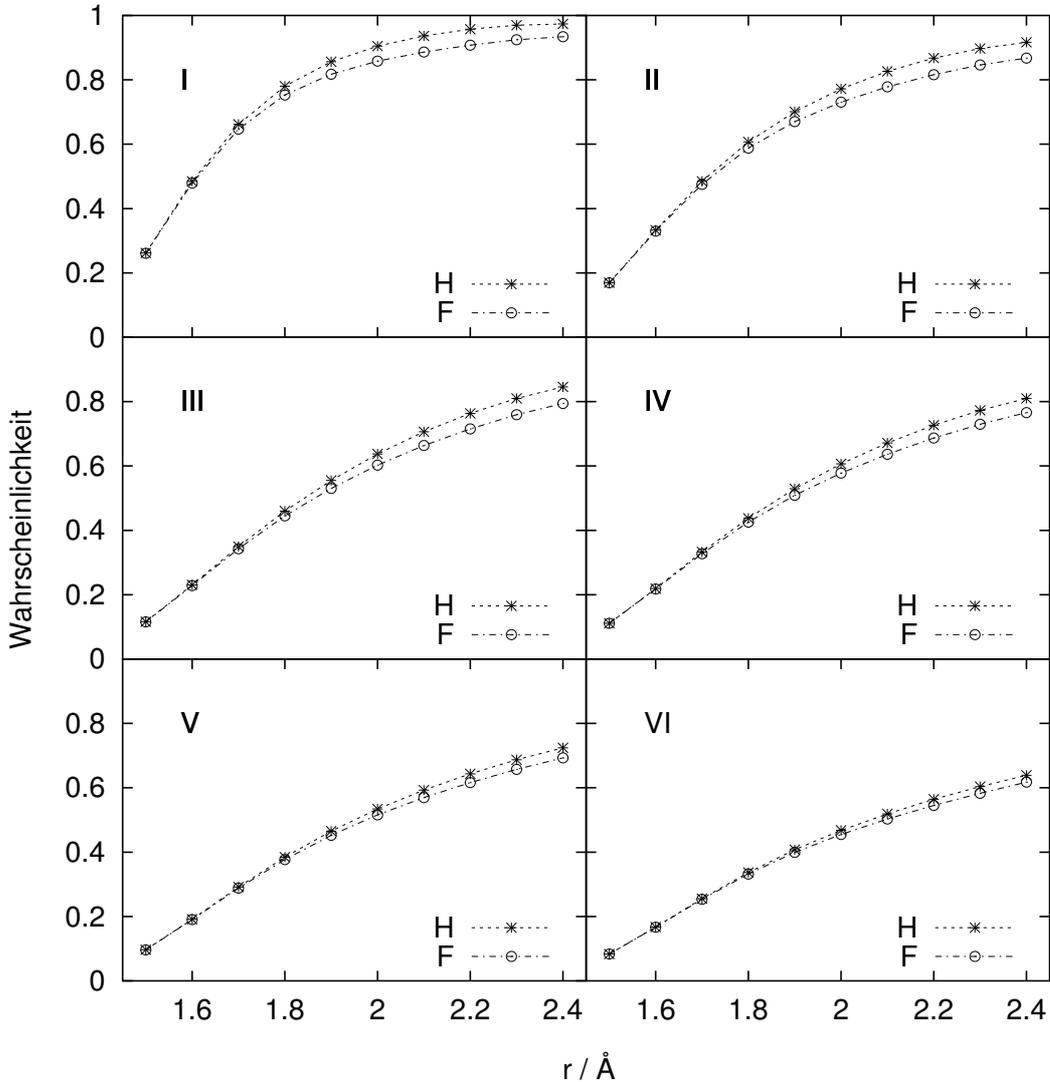


Abbildung 7.22: Wahrscheinlichkeit für die Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung in Abhängigkeit des Abstandes  $r_{max}$  der Atome. Die Abbildung zeigt die mit dem Potential HF-JA (diese Arbeit) ermittelten Werte.

Das Bild, das sich aus den Resultaten der mit dem Potential HF-DV berechneten Werte ergibt, ist dagegen ein ganz anderes. Zuerst fällt die – verglichen mit den anderen Ergebnissen aus *force field* Simulationen – sehr viel geringere Bindungswahrscheinlichkeit bei kleinen Werten von  $r_{max}$  auf. Diese steigt zwar dann stärker als bei den Potentialen HF-J und HF-JA mit  $r_{max}$  an, erreicht aber deren Absolutwerte nicht. Insgesamt ist die Bildung einer Wasserstoffbrücke bei diesem

## 7 Fluorwasserstoff HF

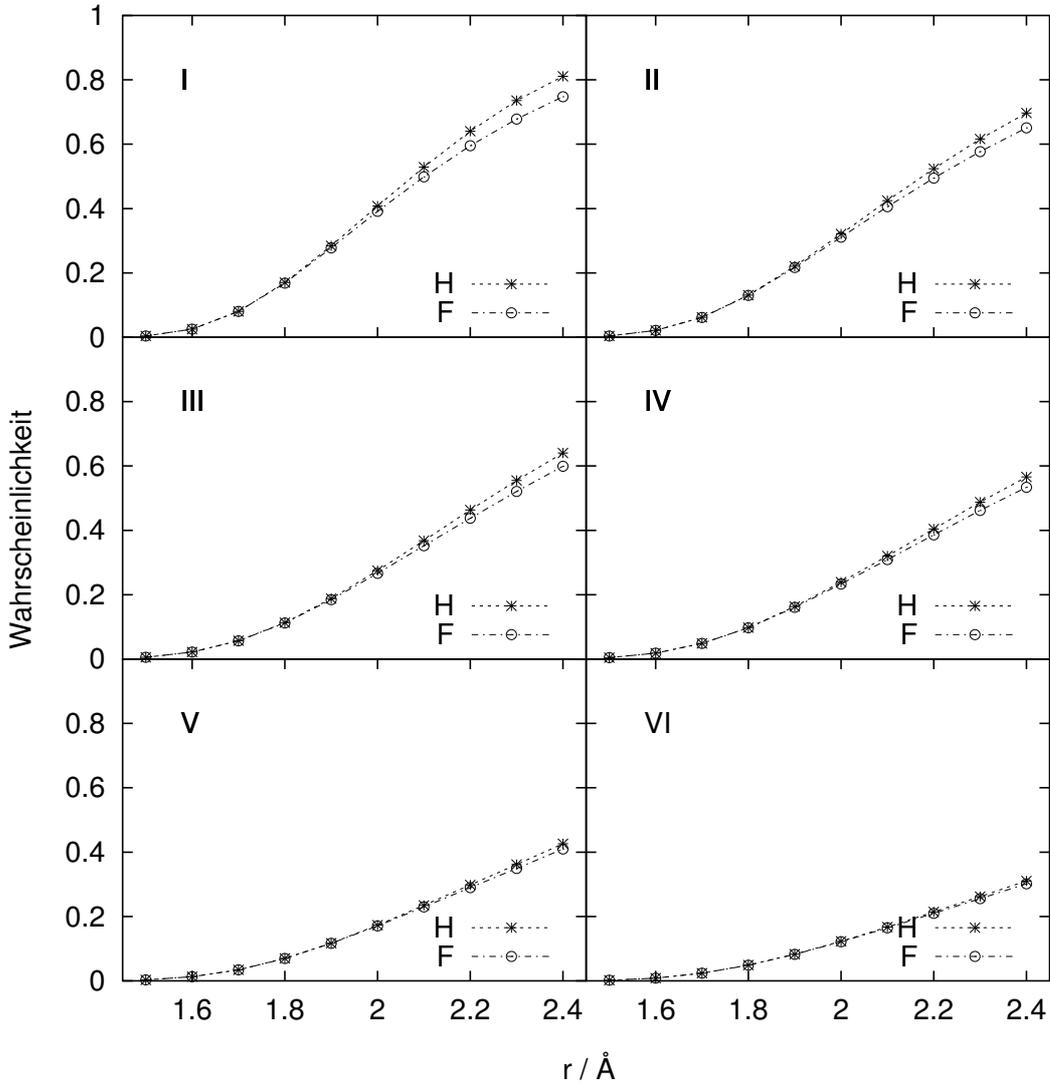


Abbildung 7.23: Wahrscheinlichkeit für die Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung in Abhängigkeit des Abstandes  $r_{max}$  der Atome. Die Abbildung zeigt die mit dem Potential HF-DV [33] ermittelten Werte.

Potential somit stark erniedrigt, was sich auch in der Atomparkorrelationsfunktion  $g_{HF}$  so abzeichnet, s. Abb. 7.20. Die Werte der Bindungswahrscheinlichkeit steigen mit  $r_{max}$  kontinuierlich weiter an und zeigen damit *nicht* das Verhalten der anderen diskutierten Potentiale. Deren Bindungswahrscheinlichkeit bleibt bei Erreichen eines gewissen Wertes von  $r_{max}$  nahezu konstant. Dies verstärkt das im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Bild einer viel geringeren Koordination, die

für das Potential HF-DV typisch ist. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Ergebnisse der Potentiale HF-J und HF-JA sich stark gleichen. Die experimentell ermittelte Atomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  werden allerdings besser vom Potential HF-JA wiedergegeben. Die mit dem Potential HF-JA berechneten Bildungswahrscheinlichkeiten stimmen darüber hinaus am besten mit den aus den *ab initio* Simulationen gewonnenen Daten überein. Dagegen fallen die Resultate des Potentials HF-DV gegenüber den anderen Potentialen stark aus dem Rahmen, und sie reproduzieren die experimentellen Daten nicht im Ansatz.

Die Tabelle 7.5 zeigen auf einen Blick die Wahrscheinlichkeit für die Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung bei einem maximalen Abstand von  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$  jeweils für den Wasserstoff bzw. das Fluor. Neben den Ergebnissen der *force field* Potentiale sind außerdem noch die Resultate der *ab initio* Simulationen angeführt. Die Änderungen der Bindungsbildungswahrscheinlichkeiten der (starrten) Potentiale – der Potentiale HF-J [32] sowie HF-JA (diese Arbeit) – zeigen große Übereinstimmung bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen. Bei den Zuständen I und II, dort liegt Fluorwasserstoff als Flüssigkeit vor, sind die Werte dieser *force field* Potentiale auch noch sehr nahe bei den in den *ab initio* Simulationen ermittelten Werten. Die mit den *force field* Potentialen ermittelte Wahrscheinlichkeit aller weiteren thermodynamischen Zustände ist durchweg erheblich höher als die *ab initio* Werte. Völlig anders sehen dagegen die mit dem Potential HF-DV ermittelten Ergebnisse aus. Deren Werte für die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung liegen bei allen Zuständen durchweg weit unter den Werten der anderen *force field* Potentiale und den Werten aus *ab initio* Simulationen. Die Werte aus der Tabelle 7.5 lassen sich einfach aus den im vorigen Abschnitt vorgestellten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  sowie der Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{HF}$  erklären. Die mit dem Potential HF-J berechneten Funktionen sind, besonders im Bereich bis  $2.2 \text{ \AA}$ , alle weit über den mit Neutronenbeugungsdaten [37] ermittelten Referenzwerten. Im Falle der mit dem Potential HF-DV ermittelten Funktionen liegen diese Funktionen alle weit unterhalb der Referenzdaten. Somit überschätzen die ersten beiden Potentiale – in unterschiedlichem Ausmaß – die durchschnittliche Zahl der Teilchen in der ersten Koordinationssphäre, wohingegen das letztere diese Zahl deutlich unterschätzt. Die deutlich beste Beschreibung der Nahordnung des Systems bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen gelingt allerdings den potentialfreien *ab initio* Simulationen. Allerdings ergeben auch die-

## 7 Fluorwasserstoff HF

se nach den Atumpaarkorrelationsfunktionen (s. Abschnitt 7.2.1) eine etwas zu geringe Zahl der Teilchen in der ersten Koordinationssphäre.

Tabelle 7.5: Wahrscheinlichkeit (in Prozent) für die Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung an Wasserstoff und Fluor bei einem maximalen Abstand von  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$  aus den *force field* Simulationen. Zum Vergleich sind auch die Werte der *ab initio* Simulationen gegeben, der mit dem Stern \* gekennzeichnete Wert ist der Literatur [54] entnommen.

	Zustand	HF-J / %	HF-JA / %	HF-DV / %	<i>ab initio</i> / %
H	I	96	95	64	91*
	II	87	87	52	84
	III	76	76	46	69
	IV	73	73	40	61
	V	64	64	30	–
	VI	56	56	21	–
F	I	91	90	60	86*
	II	82	82	49	80
	III	72	72	44	66
	IV	69	68	39	58
	V	62	62	29	–
	VI	55	52	21	–

Fluorwasserstoff wird besonders durch seine langen Ketten aus HF Molekülen charakterisiert. Diese werden im folgenden Abschnitt eingehender untersucht. In der Regel treten bei diesen Ketten Verzweigungen auf, d.h. es kommt zur Bildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen an einem einzigen Atom. Die Tabelle 7.6 führt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer solchen Verzweigungsstelle mit zwei Wasserstoffbrücken für die Simulationen mit den *force field* Potentialen auf. Der Vollständigkeit wegen sind noch die jeweiligen Resultate der *ab initio* Simulationen – sofern vorhanden – aufgelistet. Da die Genauigkeit der Ergebnisse schwer abzuschätzen ist und die Ergebnisse nicht überinterpretiert werden sollen, wurde auf ganze Prozentpunkte gerundet.

Alle Simulationen zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Verzweigung in den HF-Ketten nur in geringem Ausmaß von der Temperatur beein-

flußt zu sein scheint. Einen viel größeren Einfluß spielt dagegen die Dichte des Systems. Mit abnehmender Dichte nimmt auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von zwei Wasserstoffbrücken an einem Atom ab. Auch das schon von den *ab initio* Simulationen bekannte Bild, daß sich viel mehr Verzweigungsstellen an den Fluoratomen als an den Wasserstoffatomen befinden, wird von allen Modellen bekräftigt. Besonders auffallend ist die beinahe vollständige Übereinstimmung der Ergebnisse der Potentiale HF-J und HF-JA. Bei fast allen untersuchten thermodynamische Zuständen ist der Wert für die Wahrscheinlichkeit einer Verzweigung einer HF-Kette bei beiden Potentialen identisch. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Verzweigungsstelle an den Fluoratomen ist bei diesen Modellen allerdings rund zweimal so groß, wie die aus den *ab initio* Simulationen ermittelte. Bei den Verzweigungen an Wasserstoffatomen steigt dieser Unterschied sogar noch, die Wahrscheinlichkeit ist in etwa um den Faktor fünf höher. Darüber hinaus fällt der Unterschied zwischen den Verzweigungswahrscheinlichkeiten an den Fluor- und Wasserstoffatomen sehr viel geringer als bei den *ab initio* Simulationen aus.

Auch wenn die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke mit dem Potential von Della Valle et al. sich als viel zu gering herausstellt, so scheint das Potential die Zahl der Verzweigungsstellen besser wiederzugeben. Sämtliche Werte liegen in der von den *ab initio* Simulationen vorgegebenen Größenordnung, und auch das Verhältnis der Verzweigungsstellen an Fluor- bzw. Wasserstoffatomen von drei zu eins kommt den *ab initio* Simulationen sehr nahe.

### Analyse der Assoziante

Auch die aus den *force field* NVT-Simulationen gewonnenen Konfigurationen wurden hinsichtlich der vom Fluorwasserstoff gebildeten Ketten untersucht. Hierzu wurde ebenfalls der in Abschnitt 4.4 erläuterten Algorithmus verwendet. Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, besitzen die mit dem Potential HF-J [32] sowie dem Potential HF-JA (diese Arbeit) ermittelten Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{\text{HF}}$  – ebenso wie die aus den *ab initio* Simulationen erhaltenen Verteilungsfunktionen – ein Minimum bei  $r = 2.2 \text{ \AA}$ . Beim Potential HF-DV ist an dieser Stelle kein Minimum zu erkennen. Um die Potentiale in Bezug auf die gebildeten HF Ketten dennoch vergleichen zu können, wurde für alle weiteren Analysen ein Wert von  $r_{\text{max}} = 2.2 \text{ \AA}$  (max. noch als H-Brücke angesehener Ab-

## 7 Fluorwasserstoff HF

Tabelle 7.6: Wahrscheinlichkeit (in Prozent) für die Bildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen an Wasserstoff und Fluor mit  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$  aus den *force field* Simulationen. Zum Vergleich sind auch Werte der *ab initio* Simulationen gegeben, der mit dem Stern \* gekennzeichneten Werte sind der Literatur [54] entnommen.

Zustand	HF-J / %	HF-JA / %	HF-DV / %	<i>ab initio</i> / %	
H	I	5	5	2	1*
	II	5	5	1	1
	III	6	5	1	1
	IV	4	4	1	1
	V	3	3	0	–
	VI	2	2	0	–
F	I	9	10	6	6*
	II	10	10	4	5
	III	10	10	4	5
	IV	8	8	3	4
	V	6	5	1	–
	VI	4	4	1	–

stand) verwendet.

Die Abbildung 7.24 zeigt die Wahrscheinlichkeit, ein HF Molekül in einer Kette der Länge  $n$  anzutreffen für das Potential HF-J. Vergleicht man zuerst die Zustände I und II, bei denen HF eine Flüssigkeit bildet, so beobachtet man eine leichte Verkürzung der mittleren Kettenlänge. Außerdem kommt es bei der höheren Temperatur (Zustand II) zu einem vermehrten Auftreten von Monomeren. Dieser Trend zu kürzeren Ketten und der gehäuften Erscheinung isolierter HF Moleküle läßt sich auch bei den überkritischen Zuständen mit abnehmender Dichte und bei konstanter Temperatur – ausgehend von Zustand III hin zu Zustand VI – beobachten.

Bei Zustand VI, der verglichen mit Zustand I eine um den Faktor vier geringere Dichte aufweist, dominieren kurze HF-Ketten, wohingegen Zustand I stark von langkettigen Agglomeraten dominiert wird. Der Anstieg der Temperatur bei gleicher Dichte des Systems führt zu einer merklichen Verkürzung der Ketten, wie ein Vergleich der Zustände II und III zeigt. Das Potential von Jedlovsky

## 7 Fluorwasserstoff HF

bestätigt somit qualitativ alle Ergebnisse der *ab initio* Simulationen. Allerdings ist die mittlere Kettenlänge des Jedlovszky-Modellpotentials durchweg größer, als dies bei den *ab initio* Simulationen der Fall ist. Dies liegt an der, verglichen mit den *ab initio* Simulationen, höheren Wahrscheinlichkeit zur Bildung einer Wasserstoffbrücke, s. Tabelle 7.5. Betrachtet man jedoch die mit diesem Potential ermittelten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  mit den aus Neutronenbeugungsdaten (s. Abb. 7.14) gewonnenen Werten, so scheint das Potential die Bildung von Wasserstoffbrücken im allgemeinen allerdings zu überschätzen.

Abbildung 7.25 zeigt die Verteilung auf Ketten, wie sie mit dem Potential HF-JA ermittelt wurde. Die Verteilung der Kettenlängen zeigt sehr große Ähnlichkeit mit den im vorigen Abschnitt vorgestellten Ergebnissen des Potentials HF-J. Insbesondere sind die gleichen Trends in der Kettenlängenverteilung bezüglich der Variation von Temperatur und Dichte zu beobachten. Allerdings zeigen die Zustände I und II eine etwas zu kleineren Kettenlängen hin verschobene Verteilung. Außerdem treten bei diesen Zuständen weniger isolierte HF Moleküle auf. Größere Unterschiede lassen sich auch an Zustand IV erkennen. Hier treten deutlich kürzere Ketten auf, und die Zahl der Monomere ist stark erhöht. Die weniger starke Überschätzung der Zahl der Atome in der ersten Koordinationssphäre durch das Potential HF-JA läßt sich auch gut aus dem Vergleich der Gesamtatomparkorrelationsfunktion der beiden Potentiale mit den Daten aus Neutronenbeugungsmessungen (s. Abbildung 7.16) erkennen.

Abbildung 7.24 zeigt die Wahrscheinlichkeit, ein HF Molekül in einer Kette der Länge  $n$  anzutreffen, ermittelt mit dem Potential von HF-DV [33]. Vergleicht man die Verteilungen der verschiedenen thermodynamischen Zustände untereinander, so ergeben sich auch bei diesem Potential dieselben, schon ausführlich dargestellten Trends bezüglich Dichte und Temperatur. Auffällig ist jedoch die starke Verschiebung der Verteilungen hin zu kurzen Ketten, die vollständig im Gegensatz zu den Resultaten aller anderen Simulationen steht. Dazu kommt noch, daß der Anteil der Monomere bei allen Zuständen stark überschätzt wird. Betrachtet man die mit diesem Potential ermittelte Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  (s. Abbildung 7.17) und speziell die Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{\text{HF}}(r)$  (s. Abbildung 7.20), so war dieses Ergebnis absehbar. Fazit ist, daß das Potential von Della Valle et al. nicht im Stande ist, ein realistisches Bild der Nahordnung sowie der Molekülketten des Fluorwasserstoffs zu zeichnen.

Der Anteil der isolierten HF Moleküle bei den untersuchten thermodynami-

## 7 Fluorwasserstoff HF

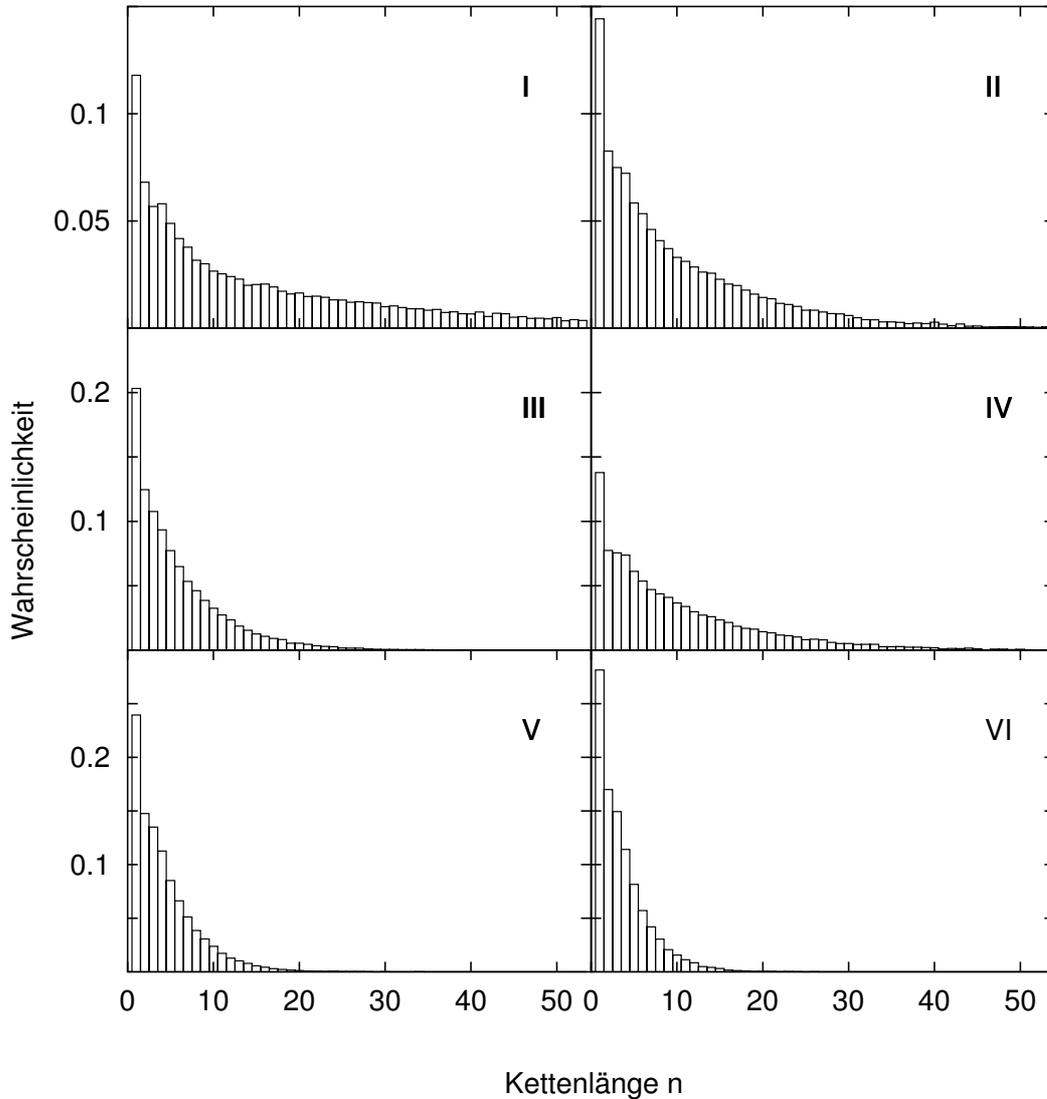


Abbildung 7.24: Wahrscheinlichkeit, ein HF Molekül in einer Kette der Länge  $n$  anzutreffen. Die Werte wurden mit dem Potential HF-J [32] ermittelt;  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$ .

schen Zuständen ist für die verschiedenen *force field* Potentiale in Tabelle 7.7 zusammengefaßt. Darüber hinaus sind zum Vergleich die sich aus *ab initio* Simulationen ergebenden Werte aufgeführt. Alle Werte stammen aus den Kettenlängenanalysen der Zustände. Hierzu ist zu bemerken, daß der Algorithmus zur Analyse der Kettenlängen nicht zwischen Seitenketten der Länge eins und Monomeren unterscheiden kann. Aus diesem Grund ergibt die Summe der Werte der

## 7 Fluorwasserstoff HF

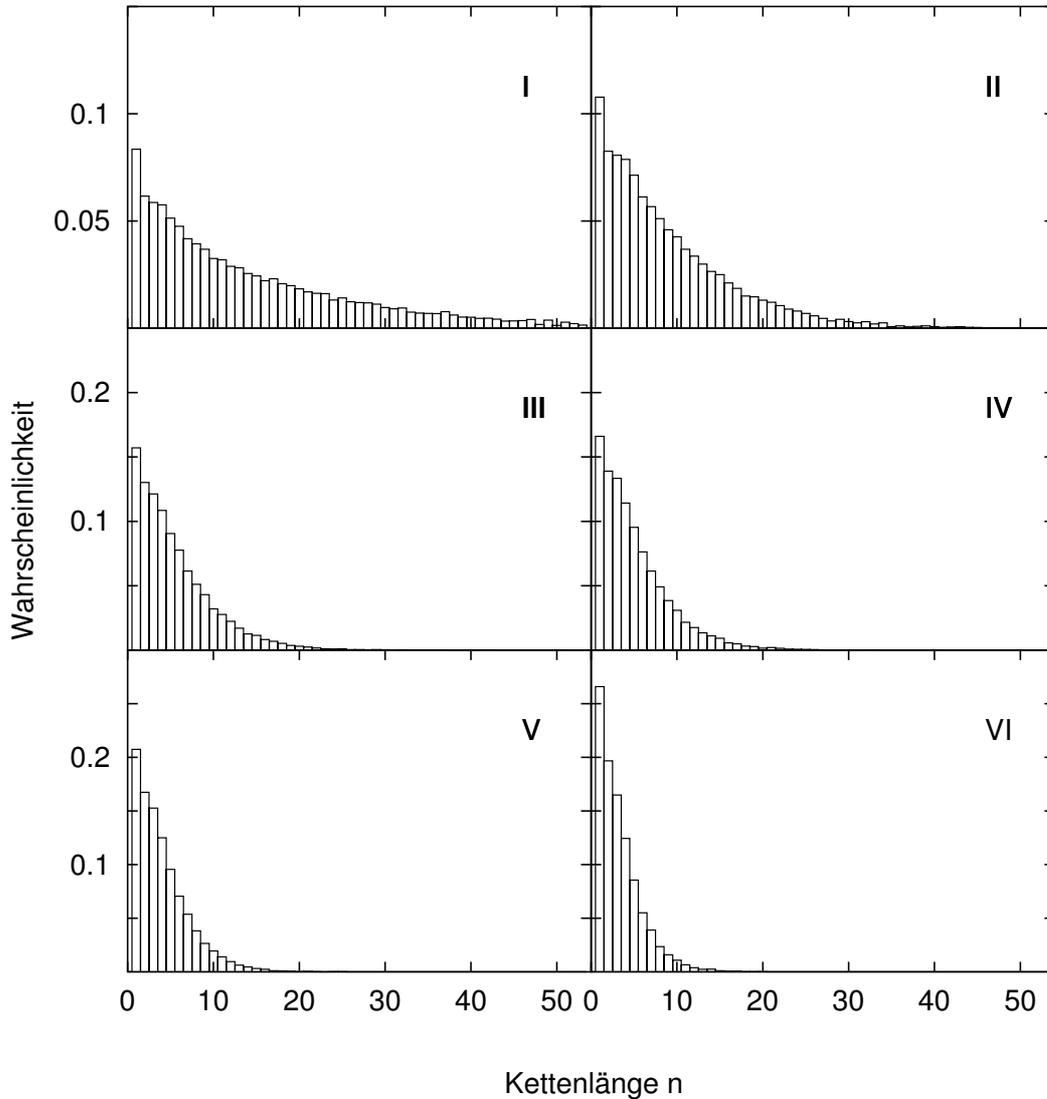


Abbildung 7.25: Wahrscheinlichkeit, ein HF Molekül in einer Kette der Länge  $n$  anzutreffen. Die Werte wurden mit dem Potential HF-JA (s. diese Arbeit) ermittelt;  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$ .

Auftrittswahrscheinlichkeit von Monomeren und der Bildungswahrscheinlichkeit für die Bildung einer H-Brücke aus Tabelle 7.7 i.a. *nicht* 100%. Auch die Monomeranteile des Potentials HF-JA zeigen eine relativ große Übereinstimmung mit denen des Potentials HF-J [32]. Der extrem niedrige Wert des Potentials HF-J für den Zustand IV ist auffallend. Dieser Zustand ist schon bei der Diskus-

## 7 Fluorwasserstoff HF

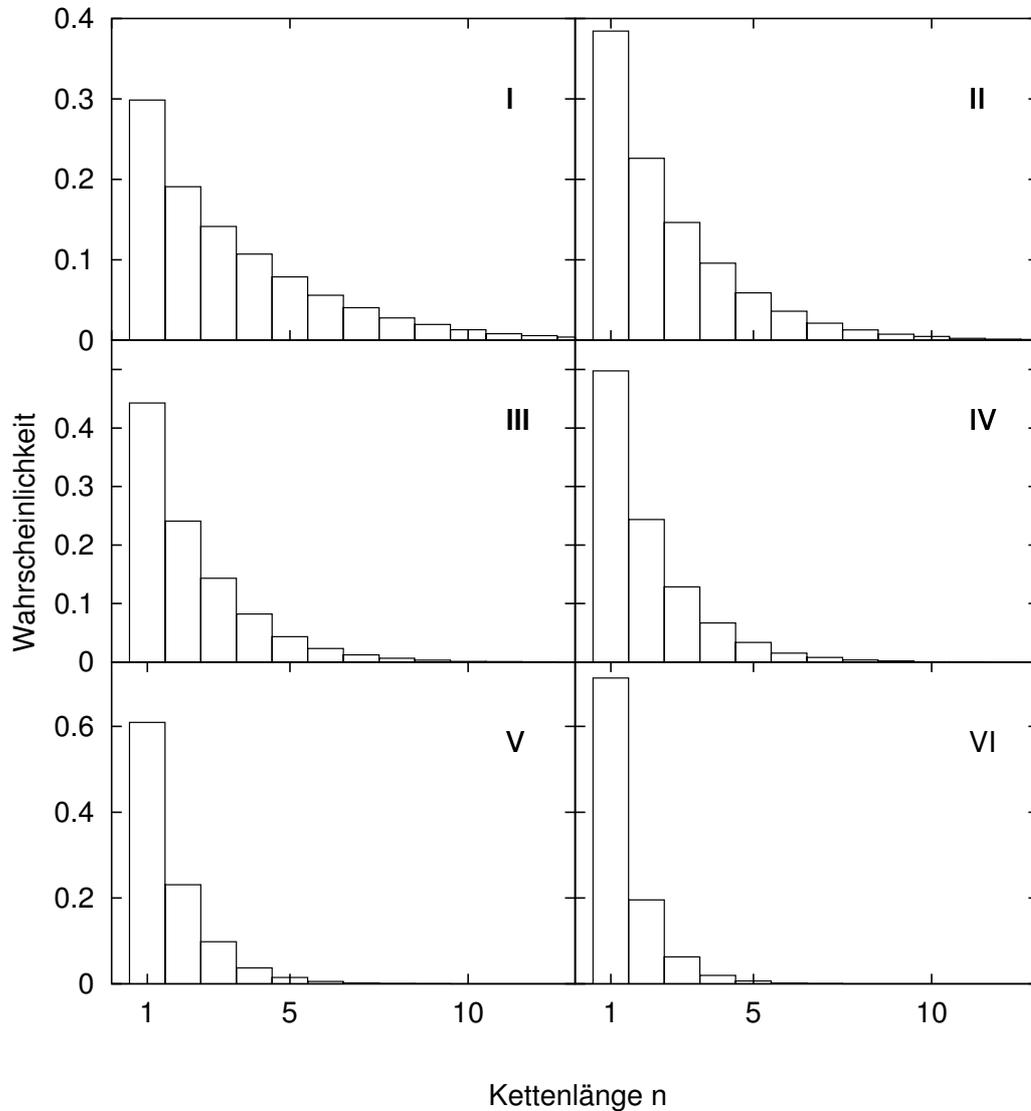


Abbildung 7.26: Wahrscheinlichkeit, ein HF Molekül in einer Kette der Länge  $n$  anzutreffen. Die Werte wurden mit dem Potential HF-DV [33] ermittelt,  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$ .

sion der Kettenlängen mit ungewöhnlichen Resultaten in Erscheinung getreten. Es handelt sich aber nicht um ein einmaliges Artefakt, die Werte waren durch wiederholte Simulationen reproduzierbar.

Die Monomeranteile des Potentials HF-JA ergeben einen Verlauf mit Temperatur und Dichte, wie er zu erwarten ist: Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Monomeren steigt mit der Temperatur und mit abnehmender Dichte des

## 7 Fluorwasserstoff HF

Systems. Den selben Verlauf zeigen die mit dem Potential HF-DV ermittelten Werte, allerdings liegen diese alle durchweg sehr hoch: Die Zahl der Monomere wird mit diesem Modell stark überschätzt.

Auch die aus den *ab initio* Simulationen ermittelten Wahrscheinlichkeiten zeigen die selben Abhängigkeiten von Temperatur und Dichte wie das Potential HF-JA. Aufgrund der besseren Wiedergabe der Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G(r)$ , verglichen mit den *force field* Potentialen, ist auch den Monomeranteilen der *ab initio* Simulationen ein großes Vertrauen zu schenken.

Tabelle 7.7: Anteil der Monomere (in Prozent) berechnet mit den Potentialen HF-J [32], HF-JA (diese Arbeit) und HF-DV [33]. Außerdem sind noch aus *ab initio* Simulationen ermittelte Werte angegeben. Der mit einem Stern \* gekennzeichnete Wert ist [54] entnommen.

Zustand	HF-J / %	HF-JA / %	HF-DV / %	<i>ab initio</i> / %
I	12	8	30	6*
II	14	11	38	12
III	20	16	44	20
IV	14	17	50	25
V	24	21	61	–
VI	28	27	71	–

Die Größe des Systems der *force field* Simulationen wie auch die Länge der Trajektorie bei den *force field* Simulationen – dies entspricht einer längeren Beobachtung des Systems – sind sehr viel größer als im Falle der *ab initio* Simulationen. Aus diesem Grund lassen sich die bei den *force field* Simulationen gebildeten Ringe quantitativ analysieren, wohingegen bei den *ab initio* Simulationen nur qualitative Trends zu erkennen waren. Zusammengefaßt ergaben die *ab initio* Simulationen, daß Ringe eine untergeordnete Rolle in der Struktur von Fluorwasserstoff spielen. Ihr Anteil ist kleiner als 1% an der Gesamtheit gebildeter Agglomerate. Die Ringgröße in der Flüssigkeit ist im Durchschnitt größer als bei überkritischen Zuständen.

Den geringsten Anteil an Ringen weist das Potential von Della Valle et al. [33] auf, was nach den vorhergehenden Abschnitten, insbesondere über die Bildung von Wasserstoffbrücken und die Analyse der HF-Ketten, sicherlich nicht über-

## 7 Fluorwasserstoff HF

rascht. Bei allen thermodynamischen Zuständen kommt es besonders häufig zur Bildung von geschlossenen Dimeren, also *Zweierlingen*, die nicht wirklich als echte Ringe betrachtet werden können. Allerdings entsprechen sie formal der Definition eines Ringes, wie sie in Abschnitt 4.4 gegeben ist. Nur bei den Zuständen I und II kommt es zur vermehrten Bildung von Ringen mit bis zu fünf HF Molekülen. Ihre Zahl ist allerdings vernachlässigbar.

Analysiert man die mit den Potentialen HF-J und HF-JA gewonnenen Konfigurationen, so fällt eine markant höhere Wahrscheinlichkeit der Ringbildung beim Potential HF-J auf. Der Anteil von Ringen an der Gesamtheit gebildeter Agglomerate (Ringe und Ketten) beträgt beim Potential HF-J bei fast allen untersuchten thermodynamischen Zuständen ca. 8 %, Ausnahmen sind die Zustände III und V mit ca. 6 bzw. 7 % . Dagegen ergeben sich mit dem Potential HF-JA Anteile, die etwa um einen Faktor zwei kleiner sind und ungefähr bei 4-5 % liegen. Ein Teil dieser Diskrepanz kann eventuell auf die schon erwähnte größere Starrheit, die dem mit dem HF-J Modell verbunden zu sein scheint, zurückgeführt werden (s. auch Abschnitt 7.3.1, insbesondere die Atomparkorrelationsfunktion  $g_{\text{HF}}$ ). Dies könnte zu einer bevorzugten Bildung von Ringen, die während der Simulation weitgehend unverändert bestehen bleiben, führen, wodurch sie höheres statistisches Gewicht erhalten. Der große Unterschied im Auftreten der Ringe ist allerdings sicher nicht allein hierdurch zu erklären. Beide Modelle zeigen bezüglich der *relativen* Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Ringen aus  $n$  HF Molekülen große Ähnlichkeit. Somit unterscheiden sich die Modelle nur in der Wahrscheinlichkeit, einen Ring zu bilden. Die relative Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei einem Ring dann um einen mit  $n$  HF Molekülen handelt, ist dagegen nahezu identisch. Die Abbildung 7.27 zeigt die relative Wahrscheinlichkeitsverteilung von Ringen aus  $n$  HF Molekülen. Die Wahrscheinlichkeiten wurden aus den mit dem Potential HF-J berechneten Konfigurationen ermittelt. In der Flüssigkeit (Zustand I) kommt es noch vermehrt zur Bildung von Ringen mit großer Zahl  $n$  an HF Molekülen, außerdem besteht eine breitere Verteilung der verschiedenen Ringgrößen. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dichte (Zustand IV und VI) nimmt die Bildung großer Ringe ab, hier dominieren Ringe aus drei und vier HF Molekülen sowie geschlossene Dimere.

Mit der starken Dominanz der Dimere gibt das Potential von Della Valle et al. [33] auch bei der Analyse der gebildeten Ringe die Struktur des Fluorwasserstoffs schlecht wieder, da keine experimentellen Hinweise auf die Existenz von

## 7 Fluorwasserstoff HF

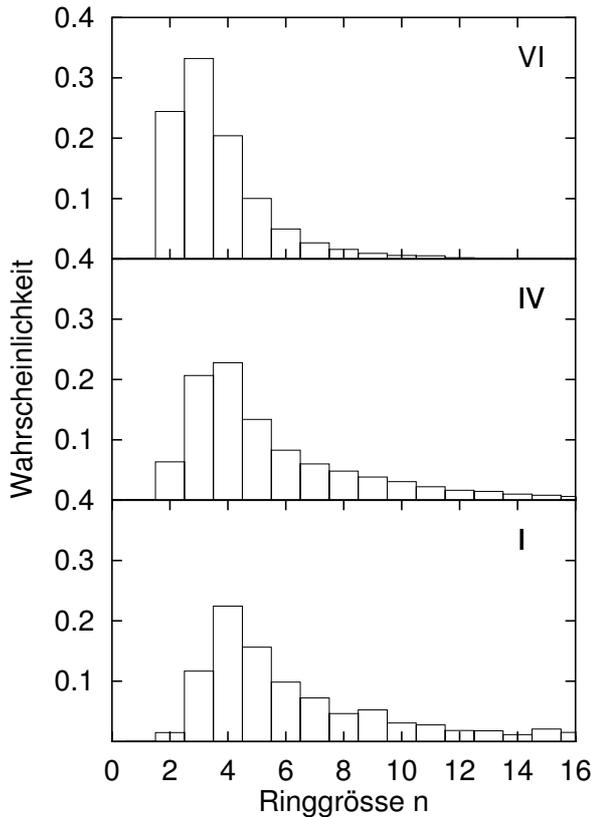


Abbildung 7.27: Relative Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Ringes aus  $n$  HF Molekülen. Die Wahrscheinlichkeiten wurden aus den mit dem Potential HF-J [32] gewonnenen Trajektorien berechnet.

geschlossenen Dimeren existieren. Das Potential HF-J scheint die Bedeutung von Ringen etwas zu hoch einzuschätzen. Aus den bisher guten Resultaten bezüglich der Nahordnung, die aus den *force field* Simulationen mit dem Potential HF-JA erzielt wurden, kann man ein gewisses Vertrauen auf die Ergebnisse der Ringbildung ableiten. Allerdings scheint auch das Potential HF-JA das Auftreten von Ringen zu überschätzen, wenn man die Resultate mit den *ab initio* Simulationen vergleicht.

Auch die Konfigurationen der *force field* Simulationen wurden bezüglich des Winkels  $\alpha$ , der von zwei HF Molekülen gebildet wird, untersucht. Die Abbildung 7.28 zeigt die ermittelten Winkelverteilungen für alle Potentiale. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind nur die Verteilungen der Zustände I, II und III dargestellt. Bei allen Potentiale zeigen die Verteilungen der nicht abgebildeten Zustände IV, V und VI sehr starke Ähnlichkeit mit der Winkelverteilung des Zustandes III des jeweiligen Potentials. Besonders auffällig ist, daß sich das Maximum der Verteilungsfunktion – der Median des Winkels  $\tilde{\alpha}$  – nicht wesentlich mit Temperatur und Dichte des Systems ändert. Allerdings zeigen alle Potentiale eine zunehmend breitere Verteilung des Winkels  $\alpha$  mit steigender Temperatur

und abnehmender Dichte, was der intuitiven Vorstellung größerer Unordnung bei diesen Zuständen gut entspricht. Der Median  $\tilde{\alpha}$  verschiebt sich dabei zu kleineren Werten.

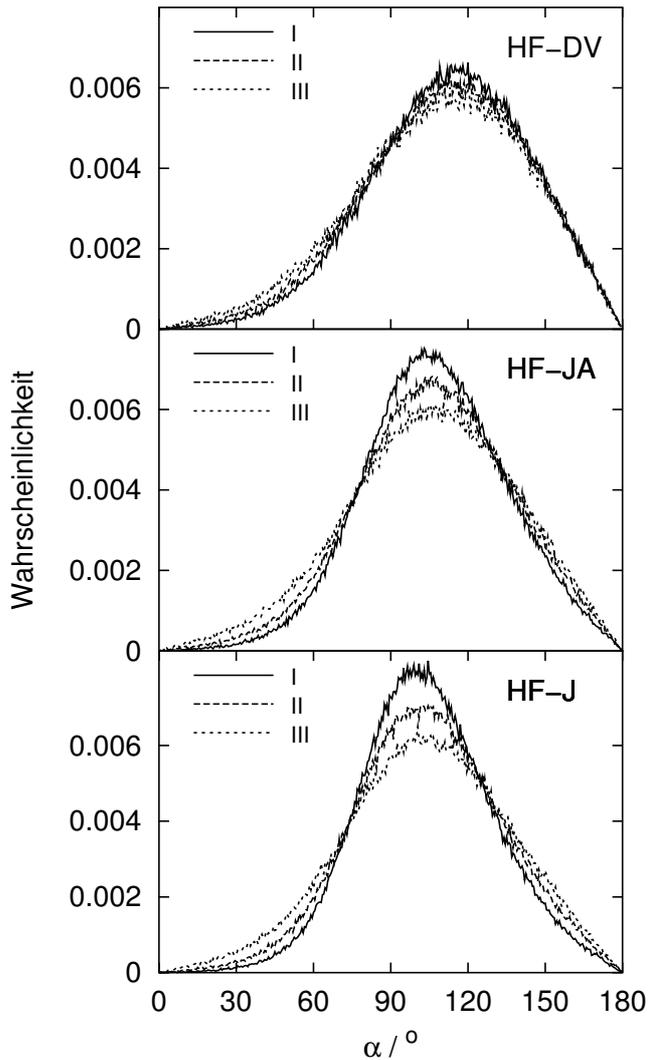


Abbildung 7.28: Verteilung des Winkels  $\alpha$ , der von zwei mit einer Wasserstoffbrücke verbundenen Molekülen gebildet wird. Oben sind die mit dem Potential HF-DV [33] erhaltenen Ergebnisse dargestellt, unten die mit dem Potential HF-J [32] und in der Mitte diejenigen des Potentials HF-JA (s. diese Arbeit).

Am geringsten fällt diese Änderung beim Potential HF-DV [33] aus. Hier ist die Winkelverteilung am breitesten, das Maximum der Verteilung liegt bei ca. 120°. Bei den anderen beiden Potentials ist die Änderung mit Temperatur und Dichte stärker ausgeprägt. Allgemein zeigen die Resultate für das Potential HF-J [32] und die Resultate des Potentials HF-JA (diese Arbeit) wieder einmal große Ähnlichkeit. Die Verteilung des HF-JA Potentials ist allerdings etwas breiter gestreut, und das Maximum der Verteilungsfunktion liegt bei etwas größerem Winkel  $\alpha$ .

Im Falle des HF-J Potentials ist das Maximum bei ca.  $100^\circ$ , wohingegen es sich beim HF-JA Potential bei ca.  $105^\circ$  befindet. Somit zeigen alle Potentiale in etwa Werte des Winkels  $\alpha$  zwischen zwei HF Molekülen, wie er auch im Festkörper vorliegt [78, 82].

Zusammenfassend läßt sich über die Strukturuntersuchungen mit den *force field* Simulationen sagen, daß die Potentiale HF-J und HF-JA die Nahordnung des Fluorwasserstoffs mit beachtlichem Erfolg zu beschreiben vermögen. Besonders die Resultate des Potentials HF-JA liegen nahe an der Güte der *ab initio* Simulationen. Dahingegen sind die vom Modell HF-DV gelieferten Ergebnisse nahezu erschreckend. Das vom Potential beschriebene System hat strukturell sehr wenig mit dem realen System des Fluorwasserstoffs zu tun. Obwohl sich die Potentialmodelle von Jedlovszky, HF-J, und Della Valle et al., HF-DV, nur in der zusätzlichen intramolekularen Komponente unterscheiden und sich sonst sehr ähnlich sind, hat diese kleine Änderung dramatische Auswirkungen auf vom Modell erzielte Resultate. Dies ist ein klarer Vorteil für die potentialfreien *ab initio* Simulationen.

### 7.3.3 Weitere statische Eigenschaften

Da es sich beim Potential von Della Valle et al. im Gegensatz zu den anderen untersuchten *force field* Potentialen bezüglich des HF-Abstandes nicht um ein starres Potential handelt, konnte hier zusätzlich der Bindungsabstand  $r_{\text{HF}}$  in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte des Systems ermittelt werden. Aufgrund des flexiblen Modells ändert sich auch das Dipolmoment des Moleküls, das Modell ist folglich polarisierbar. Die Berechnung des Dipolmomentes ist in Abschnitt 4.5 ausführlich beschrieben. Tabelle 7.8 enthält die Werte der Bindungslänge und des Dipolmoments für die untersuchten thermodynamischen Zustände, die mit dem polarisierbaren Modell HF-DV erhalten wurden. Zum Vergleich sind hier noch die – konstanten – Dipolmomente der Potentiale HF-J und HF-JA gegeben. Das Dipolmoment des starren Modells von Jedlovszky, HF-J, [32] ergibt sich zu  $\bar{\mu} = 1.830 \text{ D}$ , das des in dieser Arbeit entwickelten Potentials HF-JA zu  $\bar{\mu} = 1.787 \text{ D}$ .

Der Bindungsabstand  $r_{\text{HF}}$  nimmt mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dichte leicht ab. Dies ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten (s. Tabelle 7.10 sowie Ref. [37], die einen Wert von  $r_{\text{HF}} \approx 0.93 \text{ \AA}$  bis

## 7 Fluorwasserstoff HF

Tabelle 7.8: Bindungslänge  $r_{\text{HF}}$  und Dipolmoment  $\mu$  von Fluorwasserstoff bei den untersuchten thermodynamischen Zuständen berechnet mit dem Potential von Della Valle et al. [33].

Zustand	$b/\text{\AA}$	$\mu/\text{D}$
I	0.9283( $\pm 3$ )	1.7535( $\pm 4$ )
II	0.9275( $\pm 3$ )	1.7520( $\pm 4$ )
III	0.9273( $\pm 3$ )	1.7516( $\pm 4$ )
IV	0.9267( $\pm 3$ )	1.7505( $\pm 4$ )
V	0.9256( $\pm 3$ )	1.7484( $\pm 4$ )
VI	0.9245( $\pm 3$ )	1.7463( $\pm 4$ )

max. 0.95 Å ermitteln und den selben Verlauf zeigen. Bemerkenswert ist, daß sich der Gleichgewichtsabstand gegenüber dem isolierten Molekül in Ruhe, der  $r_{\text{HF}} = 0.919 \text{ \AA}$  beträgt, bei allen Zuständen merklich aufweitet. Mit der Abnahme des Bindungsabstands verringert sich das Dipolmoment  $\mu$  des Moleküls. Allerdings unterscheiden sich die Werte des Potentials HF-DV stark von den aus *ab initio* Simulationen erhaltenen Werten und gleichen dem Dipolmoment des isolierten HF Moleküls in der Gasphase. Die starke Erhöhung um ca 10 %, die bei den voll polarisierbaren *ab initio* Simulationen gegenüber dem Monomer beobachtet wurde, ist bei dem Potentialmodell nicht zu erkennen. Statt dessen erfolgt sogar eine schwache Abnahme des Dipolmoments gegenüber den Referenzwerten, an denen das Potential justiert wurde. Sämtliche Werte liegen unter denen der starren Modelle HF-J und HF-JA sowie unter den experimentellen Werten des Monomers [83], das  $\mu = 1.91 \text{ D}$  beträgt.

### 7.3.4 Dynamische Eigenschaften

Für alle untersuchten Modelle wurde der Diffusionskoeffizient bei allen thermodynamischen Zuständen aus Tabelle 7.2 berechnet. Die Berechnung erfolgte aus der Steigung des mittleren Verschiebungsquadrates. Die Diffusionskoeffizienten für Fluor und Wasserstoff wurden getrennt berechnet und die erhaltenen Werte dann gemittelt. Tabelle 7.9 führt sämtliche Diffusionskoeffizienten auf. Als Vergleichswert sei der Diffusionskoeffizient der Flüssigkeit bei Raumtemperatur

## 7 Fluorwasserstoff HF

gegeben, der  $D = 7 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$  [87] beträgt.

Tabelle 7.9: Diffusionskoeffizient  $D$  von Fluorwasserstoff (Zustände s. Tabelle 7.2) berechnet mit dem Potential HF-J [32], dem Potential HF-JA (diese Arbeit) sowie dem Potential HF-DV [33].

Zust.	HF-J $D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} 10^{-5}$	HF-JA $D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} 10^{-5}$	HF-DV $D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} 10^{-5}$
I	10.5 ( $\pm 1$ )	14.6 ( $\pm 1$ )	11.6 ( $\pm 1$ )
II	23.3 ( $\pm 1$ )	28.9 ( $\pm 1$ )	19.9 ( $\pm 1$ )
III	31.7 ( $\pm 1$ )	44.0 ( $\pm 1$ )	24.7 ( $\pm 1$ )
IV	24.6 ( $\pm 1$ )	47.0 ( $\pm 1$ )	33.3 ( $\pm 1$ )
V	47.8 ( $\pm 1$ )	59.9 ( $\pm 1$ )	54.6 ( $\pm 1$ )
VI	67.9 ( $\pm 1$ )	75.6 ( $\pm 1$ )	81.4 ( $\pm 1$ )

Die aus den Daten der Simulationen mit den Modellen HF-J und HF-JA berechneten Werte befinden sich mit Ausnahme der Werte des Zustands IV allesamt in gleicher Grössenordnung und zeigen gleiche Trends. Allerdings liegen alle Werte des HF-JA Potentials überhalb den entsprechenden Werten des HF-J Potentials. Der Grund hierfür liegt eventuell im etwas geringeren Dipolmoment des HF-JA Modells. Dem Molekül widerfährt eine geringere elektrostatische Wechselwirkung, es ist dadurch potentiell beweglicher.

Die Erhöhung der Temperatur von 290 K auf 373 K (Vergleich von Zustand I und II) führt bei beiden Modellen in etwa zu einer Verdoppelung des Diffusionskoeffizienten. Eine weitere Temperaturerhöhung – bei gleicher Teilchendichte (Vergleich der Zustände II und III) – auf 473 K reicht dagegen nicht mehr ganz für eine Verdoppelung aus. Die isothermen Zustände III bis VI zeigen beim HF-JA Potential eine weitere Erhöhung des Diffusionskoeffizienten mit abnehmender Dichte, wie es auch zu erwarten ist. Prinzipiell zeigen die mit dem HF-J Potential ermittelten Werte bei diesen Zuständen das gleiche Verhalten, eine Ausnahme bildet jedoch Zustand IV. Hier fällt der Wert des Diffusionskoeffizienten trotz abnehmender Dichte. Dieser Wert korreliert mit der Beobachtung der im Vergleich zum HF-JA Modell sehr viel größeren Kettenlängen des Fluorwasserstoff bei Zustand IV (s. Abschnitt 7.3.2), ist aber nicht erklärbar. Eine Wiederholung der Simulationen erbrachte allerdings reproduzierbare Ergebnisse, es handelt sich

somit also nicht um ein einmaliges Artefakt.

Das Modell von Della Valle et al. [33] gibt die zu erwartende Erhöhung des Diffusionskoeffizienten mit Temperatur und abnehmender Dichte wieder. Die Steigerung mit der Erhöhung der Temperatur von 290 K auf 373 K liegt in der Größenordnung der Modelle HF-J und HF-JA. Der Temperatursprung von 373 K auf 473 K bei gleicher Teilchendichte führt zu einer sehr viel kleineren Erhöhung des Diffusionskoeffizienten, als dies bei den Potentialen HF-J und HF-JA der Fall ist. Allerdings steigt der Diffusionskoeffizient stark mit abnehmender Dichte an, so daß der Wert für Zustand VI sogar überhalb derer der anderen *force field* Potentiale liegt. Beim Modell HF-DV liegt somit eine höhere Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Dichte vor.

Beim Vergleich der mit den *force field* Potentialen ermittelten Diffusionskoeffizienten mit den Resultaten der *ab initio* Simulationen zeigt das Potential HF-JA die größten Gemeinsamkeiten. Dennoch liegen die Werte der ermittelten Diffusionskoeffizienten des *force field* Potentials durchweg unter denen der *ab initio* Simulationen; s. Tabelle 7.4. Dies deutet auf ein größeres Beharrungsvermögen der von den *force field* Simulationen erzeugten Konfigurationen bezüglich der aktuell existierenden Geometrie hin, das System erscheint somit weniger flexibel.

Da es sich beim Potential HF-DV um das einzige mit variablem Bindungsabstand handelt, konnten bei diesem Potential auch aussagekräftige Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen berechnet werden. Die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion des Wasserstoffs bei Zustand I ist in Abbildung 7.30 dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 7.2.4 für die *ab initio* Simulationen erläutert, ist auch hier gut die Schwingung des Wasserstoffs gegen seinen Bindungspartner Fluor als langsam abklingende Oszillation zu erkennen. Die intramolekulare Schwingung entsteht durch das – intramolekulare – Morsepotential des Modells (s. hierzu Abschnitt 3.2.1 sowie 2.2.2).

Aus den Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen wurden – ebenfalls wie bei den *ab initio* Simulationen – Power-Spektren des HF berechnet (s. Abschnitt 4.2). Die Abbildung 7.30 zeigt diese Spektren für drei ausgewählten Zustände I, V und VI. Die übrigen wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Die Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus den *ab initio* Simulationen erhaltenen. Die Beiträge von Fluor und Wasserstoff werden auch hier getrennt dargestellt. Das in der Frequenzdomäne schnell abklingende Spektrum des Fluors stammt hauptsächlich von der Diffusion der Teilchen.

## 7 Fluorwasserstoff HF

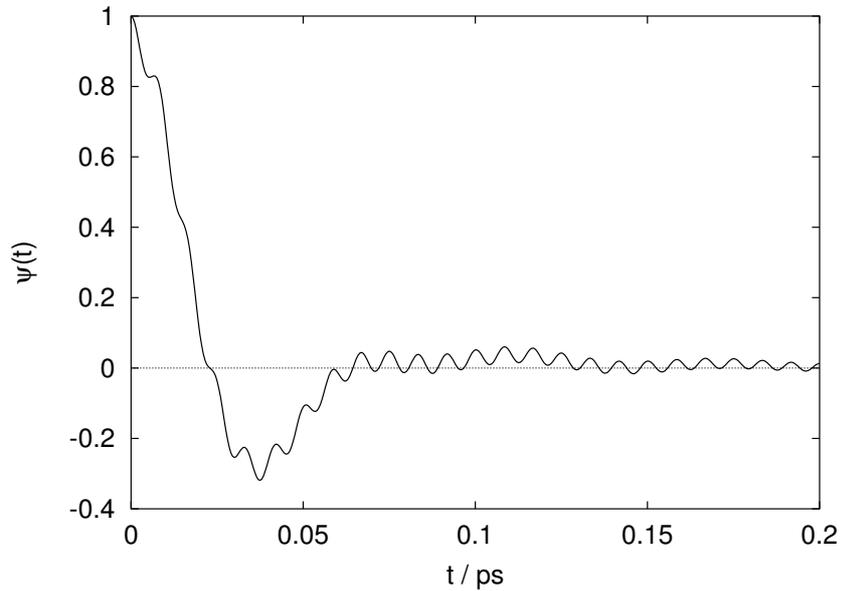


Abbildung 7.29: Ausschnitt der normalisierten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion von Wasserstoff bei Zustand I, ermittelt aus Simulationen des Potentials HF-DV.

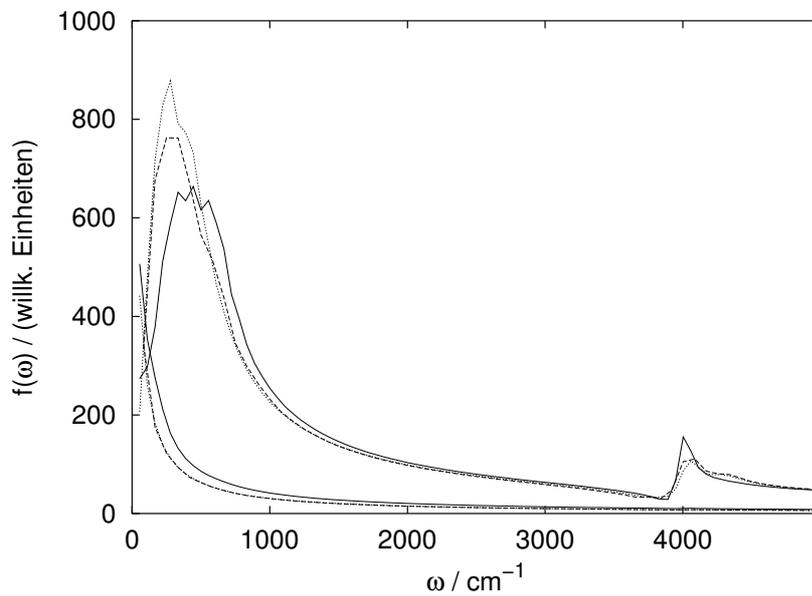


Abbildung 7.30: Power-Spektrum von Fluorwasserstoff, die Beiträge von Wasserstoff und Fluor werden separat dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt Zustand I dar, die gestrichelte Zustand V und die gepunktete Zustand VI.

## 7 Fluorwasserstoff HF

Das Potentialmodell HF-DV liefert – wie die *ab initio* Simulationen – für das Spektrum des Wasserstoffs zwei charakteristische Banden pro Zustand. Die hochfrequenten, scharfen Banden, die um  $4000\text{ cm}^{-1}$  zentriert sind, sind der intramolekularen HF-Schwingung zuzuordnen. Die niederfrequenteren, sehr diffusen Banden, die um ca.  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  zentriert sind, stammen dagegen von intermolekularen Schwingungen. Diese sind den intermolekularen HF $\cdots$ H Schwingungen zuzuordnen. Auch bei den *force field* Simulationen läßt sich eine leichte Verschiebung der Lage der Bande der niederfrequenten Moden mit der Temperatur beobachten. Diese ist, wie schon in Abschnitt 7.2.4 ausgeführt, mit der Abnahme der Wasserstoffbrückenbindung mit steigender Temperatur zu erklären.

Im Unterschied zu den Spektren der *ab initio* Simulationen zeigen die Spektren hier keine Strukturierung der Banden. Dieser Unterschied kann zwei mögliche Ursachen haben: Die Spektren der *force field* Simulationen könnten diese Feinstrukturierung trivialerweise einfach nicht aufweisen. Es könnte aber auch sein, daß die Aufspaltung der Banden der *ab initio* Simulationen ein Artefakt aus der relativ kurzen Simulationszeit sind. Die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen sind dadurch mit einem relativ hohen statistischen Fehler behaftet, der in der Fouriertransformierten zu eben jenen Aufspaltungen führen könnte, die dann als „Feinstruktur“ mißinterpretiert werden können. Aufgrund der Datenlage kann deshalb nicht entschieden werden, ob die Bandenaufspaltung wirklich eine physikalische Grundlage hat.

### 7.4 Ergebnisse der NPT force field Simulationen

Bisher wurden in dieser Arbeit ausschließlich Simulationen im NVE Ensemble – im Falle der *ab initio* Simulationen – bzw. Simulationen im NVT Ensemble – im Falle der *force field* Simulationen – vorgestellt. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 dargestellt wurde, können *force field* Simulationen, im Gegensatz zu *ab initio* Simulationen, mit geringem rechnerischen Mehraufwand auch im NPT Ensemble durchgeführt werden. Hierbei wird mit Hilfe eines sogenannten *Barostaten* der Druck im simulierten System konstant gehalten. Die Ergebnisse der *force field* Simulationen von Fluorwasserstoff sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

### 7.4.1 Dichte von Fluorwasserstoff

Bei Simulationen im NPT Ensemble wird, wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert wurde, der Druck des simulierten Systems konstant gehalten. Die Simulation erhält dadurch einen weiteren Freiheitsgrad, dies ist die Größe der Simulationszelle. Damit ist auch die Dichte des Systems keine konstante Größe mehr, sie läßt sich aus den Simulationsdaten (eben dem Volumen der Simulationszelle) berechnen. Dadurch *atmet* die Simulationszelle gewissermaßen, d.h. sie wird im Laufe der Simulation größer und kleiner. Dies ist in der Abbildung 7.32 aus einer Simulation des Zustands IV gut zu erkennen. Zur Berechnung der Dichte sind deshalb lange Simulationszeiten nötig, um aussagekräftige Werte mit möglichst geringem Fehler zu bekommen. Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die berechnete Dichte des Systems, neben der Atompaaarkorrelationsfunktion  $G(r)$ , wichtig für die Beurteilung der Qualität eines Potentials sind. Die korrekte Wiedergabe der Dichte zeigt die Fähigkeit des Potentials, das System über einen größeren thermodynamischen Bereich zu beschreiben. Deshalb wurden für alle in dieser Arbeit verwendeten Potentials NPT-Simulationen verschiedener thermodynamischer Zustände durchgeführt.

Die Abbildung 7.31 zeigt die mit dem Potential HF-J ermittelten Dichten aus NPT-Simulationen von flüssigem HF im Vergleich zu experimentellen Werten. Im NPT Ensemble wurde ein Druck von 1 bar gewählt. Die Fehlerbalken wurden aus dem mittleren Fehlerquadrat der Einzelmesswerte, bezogen auf den berechneten Mittelwert, bestimmt. Bei niedriger Temperatur ergeben die Simulationen eine zu große Dichte, die berechneten Werte inklusive Fehlerbalken liegen aber noch innerhalb des realen Wertes. Bei Temperaturen höher als 220 K liegen die Dichten aus den Simulationsdaten sämtlich unterhalb der experimentellen Werte. Ab 270 K liegen die berechneten Werte unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers schließlich außerhalb der realen Dichten.

Das Potential HF-J bildet somit die Dichte des realen Systems über einen relativ großen Temperaturbereich ziemlich gut nach. Allerdings *schneidet* die berechnete Kurve die experimentellen Werte. Das bedeutet, daß das Potentialmodell das reale System umso schlechter wiedergibt, desto weiter sich der untersuchte thermodynamische Zustand von dem Zustand, an dem das Modell justiert wurde, entfernt. Dagegen bildet das Potential HF-DV den Temperaturverlauf der Dichte besser ab [33], die Kurve der berechnete Dichte weist die gleiche Steigung

## 7 Fluorwasserstoff HF

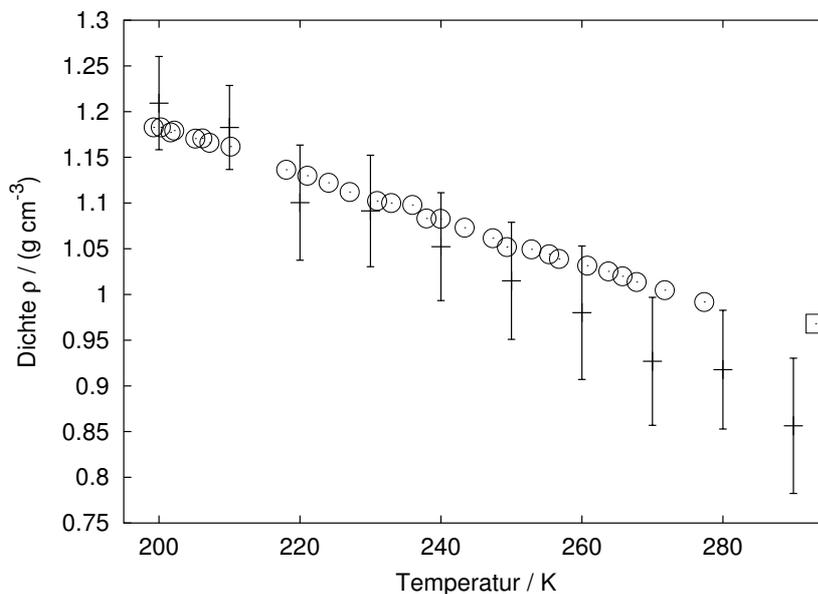


Abbildung 7.31: Mittelwert und Standardabweichung der Dichte von flüssigem HF. Die Werte stammen von NPT-Simulationen mit dem Potential von Jedlovsky [32]. Zum Vergleich sind experimentelle Werte der Dichte gegeben. Die als Kreise dargestellten Werte stammen aus Ref. [89], der mit einem Quadrat dargestellte aus Ref. [35].

wie die experimentell ermittelte Dichte auf und liegt in konstantem Abstand zur experimentellen Kurve.

Die Ergebnisse bestätigen die These, daß das System schlechter beschrieben wird, wenn man sich vom Referenzzustand – der Zustand, an dem das Potential justiert wurde – entfernt. Zur Erläuterung sei hier der Zustand IV herausgegriffen, die Abbildung 7.32 zeigt das Volumen der Simulationszelle dieses Zustands in Abhängigkeit der Simulationszeit. Ausgehend von einer Konfiguration, die die reale Dichte wiedergibt (entsprechend einem Volumen der Simulationszelle von ca.  $12\,200 \text{ \AA}^3$ ) wächst das Volumen schnell an und oszilliert nach der Relaxation des Systems um einen konstanten Wert. Aus dem laufende Mittelwert, der ab einer Simulationszeit von 30 ps angegeben ist, läßt sich erkennen, daß sich das Volumen der Simulation bei einem Wert von ca.  $27\,000 \text{ \AA}^3$  ( $\pm 10\%$ ) einpendelt. Dieser ist für das reale System natürlich viel zu groß, der Fehler bezüglich der experimentellen Dichte des Zustands beträgt immense 120%.

Für die Potentiale HF-J und HF-DV wurden für alle in Tabelle 7.2 angege-

## 7 Fluorwasserstoff HF

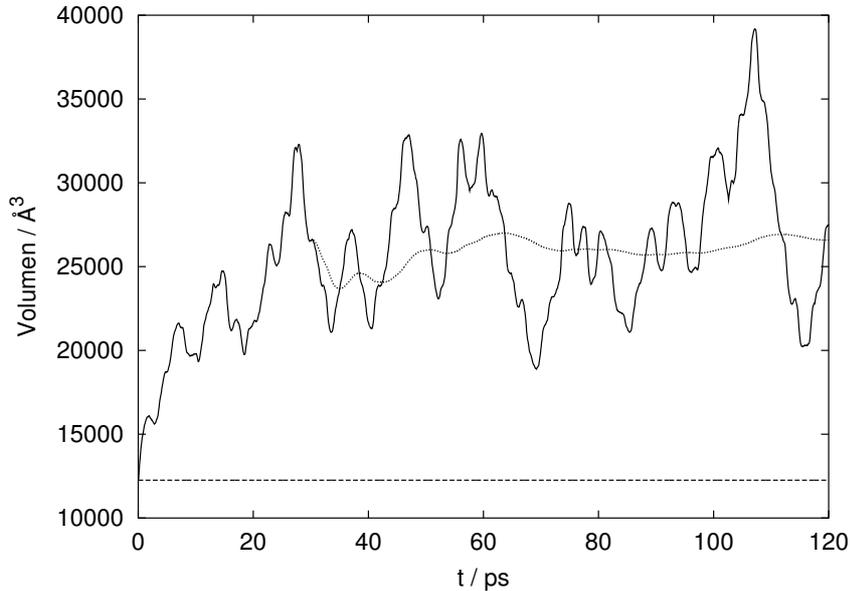


Abbildung 7.32: Zeitliche Entwicklung des Volumens der Elementarzelle. Die Werte entstammen der Simulation des Zustandes IV (s. Tab. 7.2) mit dem Potential HF-J [32]. Neben dem zeitlichen Verlauf (durchgezogene Linie) sind noch der den NVT-Simulationen zugrunde liegende Wert des Volumens der Elementarzelle (gestrichelte Linie) sowie der laufende Mittelwert ab  $t = 30$  ps (gepunktete Linie) angegeben.

benen Zustände Simulationen im NPT Ensemble durchgeführt. Allerdings wiesen die berechneten Dichten i.a. so große Unterschiede zu den experimentellen Dichten auf, daß man nahezu von einer *Explosion* der Simulationszelle sprechen kann. Es soll hier deshalb auf die Angabe der Werte der aus den Potentialmodellen berechneten Dichten verzichtet werden. Man sollte diese z.T. beträchtlichen Abweichungen als schwerwiegenden Hinweis auffassen: Einfache Paarpotentialmodelle sind *per se* nicht geeignet, Systeme über einen großen thermodynamischen Zustandsbereich zu beschreiben. Das Anpassen von zwei oder drei Parametern alleine reicht hierzu nicht aus.

### 7.4.2 Atomparkorrelationsfunktionen

Selbstverständlich lassen sich auch aus NPT-Simulationen Atomparkorrelationsfunktionen berechnen und damit Schlüsse auf die Struktur des Systems ziehen. Allerdings muß man dabei das im vorhergehenden Abschnitt Dargelegte berücksichtigen.

## 7 Fluorwasserstoff HF

sichtigen: Simulationen im NPT Ensemble sind zuvorderst ein Test für die Güte und Vertrauenswürdigkeit des Potentials. Trotzdem soll im folgenden Abschnitt kurz auf die aus einer NPT-Simulation des Potentials HF-J gewonnene Atompaarkorrelationsfunktion des Zustands III (s. Tabelle 7.2) eingegangen werden. Die Abweichung der Dichte aus den Simulationsdaten ist bei diesem Zustand relativ gering, sie beträgt ca. 14% weniger als die reale Dichte.

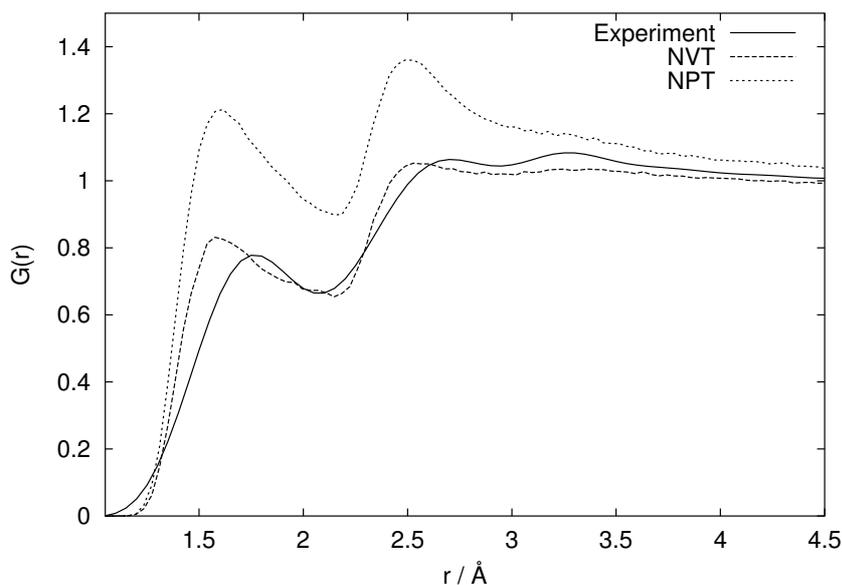


Abbildung 7.33: Vergleich der mit dem Potential HF-J [32] ermittelten Gesamtopaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  des Zustandes III (s. Tab. 7.2) mit Neutronenbeugungsdaten. Die Simulationen wurden im NVT und NPT Ensemble durchgeführt.

In Abbildung 7.33 ist neben der den schon in Abschnitt 7.3.1 vorgestellten Gesamtopaarkorrelationsfunktion der NVT-Simulation auch ihr Pendant aus einer NPT-Simulation des Zustandes III dargestellt. Obwohl die NPT-Simulation nur einen relativ geringen Fehler in der Dichte des Systems aufweist, so ist die ermittelte Gesamtopaarkorrelationsfunktion doch stark von ihrem NVT-Äquivalent verschieden. Besonders die sehr viel größeren Ordinatenwerte der Kurve NPT-Simulation fallen auf. Der Grund hierfür liegt darin, daß Gesamtopaarkorrelationsfunktionen auf die Dichte normiert sind. Durch die Normierung auf eine geringere Dichte – bei relativ unveränderter Nahordnung – werden die Funktionswerte größer.

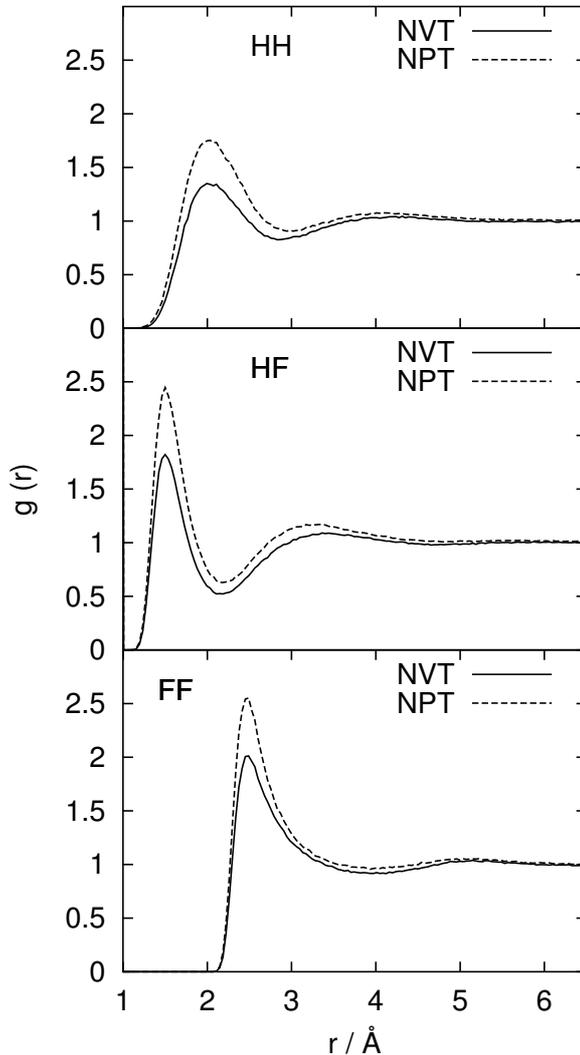


Abbildung 7.34: Vergleich der mit dem Potential HF-J [32] ermittelten Atumpaarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  des Zustandes III (s. Tab. 7.2). Die Simulationen wurden im NVT und NPT Ensemble durchgeführt.

Weitere Hinweise dafür, daß die Unterschiede der Gesamtatumpaarkorrelationsfunktionen vor allem aus der Dichtenormierung herrühren, liefern die Atumpaarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}$ . Diese sind in Abbildung 7.34 neben den bereits in Abschnitt 7.3.1 vorgestellten Atumpaarkorrelationsfunktionen der NVT-Simulation abgebildet. Deutlich ist zu erkennen, daß sich die Form der Kurven stark ähnelt und die Lage der Maxima unverändert ist. Dies läßt auf eine starke Ähnlichkeit der nächsten Umgebung schließen. Allerdings wird die Höhe des Graphen durch die Normierung auf die geringere Dichte verändert, die Maxima werden höher und wachsen an.

Es soll hier noch einmal betont werden, daß Simulationen im NPT Ensemble

vor allem der Verifizierung der Qualität eines Potentials dienen. Es wird deshalb darauf verzichtet, weitere Analysen der aus Simulationen im NPT Ensemble gewonnenen Konfigurationen vorzunehmen.

## 7.5 Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente an Fluorwasserstoff in der Gasphase vorgestellt. Die Abbildung 7.35 zeigt die vollständig korrigierten und mit  $\kappa$  gewichteten Distinct-Terme der in Tabelle 5.1 aufgeführten thermodynamischen Zustände des Fluorwasserstoffs. Da die korrigierten Distinct-Terme für große Werte von  $\kappa$  fast ausschließlich von der intramolekularen Streuung bestimmt werden und die normierten Streudaten in diesem Bereich den gleichen Verlauf zeigten, wurden die Daten in diesem Bereich gemittelt. Weil sich die Molekülgeometrie – und damit auch die Streuung des Moleküls – in dem untersuchten, engen thermodynamischen Bereich nicht spürbar ändern sollte, ist diese Vorgehensweise gerechtfertigt. Die Mittelung ergibt eine verbesserte statistische Genauigkeit der Molekülstreuung in diesem Bereich, der für die weitere Datenevaluation von großem Vorteil war.

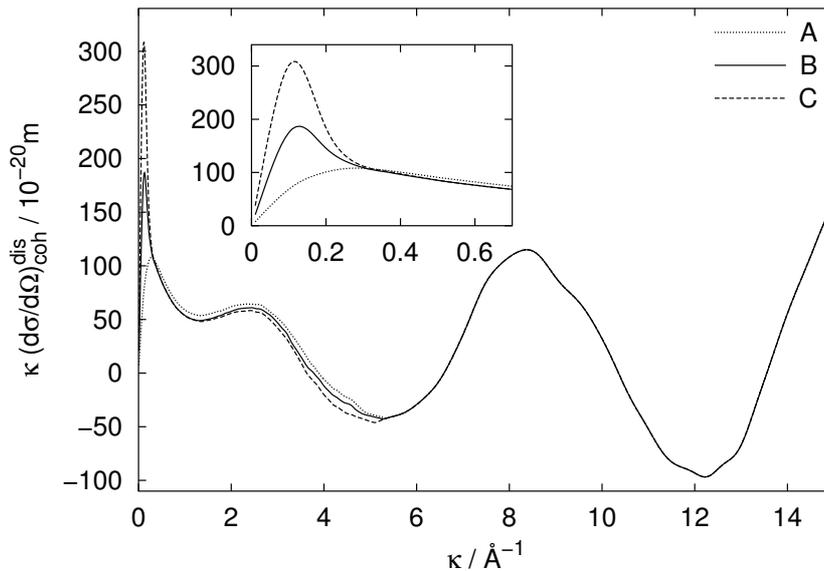


Abbildung 7.35: Vollständig korrigierte und mit  $\kappa$  gewichtete Distinct-Terme der untersuchten Zustände (s. Tabelle 5.1)

Aus den vollständig korrigierten Distinct-Termen kann durch Fouriertransformation die Gesamtatomparkorrelationsfunktion des Systems berechnet werden, welche sich nach Gleichung 2.2 aus den einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen zusammensetzt. Wie schon in Abschnitt 7.2.1 dargestellt wurde, ergibt sich diese Summe im Fall des deuterierten Fluorwasserstoffes zu

$$G(r) = 0.4966g(r)_{\text{DF}} + 0.2104g(r)_{\text{FF}} + 0.2930g_{\text{DD}}.$$

Die Koeffizienten der einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}$  stammen von den Streulängen der jeweiligen Atome. Der dominierende Term der Gleichung 7.5 ist die Atomparkorrelationsfunktion  $g(r)_{\text{DF}}$ , die ungefähr 50 % zur Funktion  $G(r)$  beiträgt.

### 7.5.1 Molekülstruktur

Zur Beschreibung der Molekülstruktur des deuterierten Fluorwasserstoffes reichen zwei Parameter aus. Einer beschreibt den Deuterium-Fluor Bindungsabstand  $r_{\text{DF}}$ , ein weiterer beschreibt den Debye-Waller-Faktor  $n_{\text{DF}}$ . Die Bestimmung des intramolekularen Streuquerschnittes  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{intra}}$  wurde durch Anpassung an den experimentell ermittelten Distinct-Term – wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben – im Bereich  $\kappa > 5.0 \text{ \AA}$  bestimmt. Die relativ gute Übereinstimmung des berechneten intramolekularen Distinct-Terms mit den experimentell ermittelten Daten ist in Abbildung 7.36 exemplarisch für einen Zustand dargestellt.

Da die experimentellen Daten im Bereich großer  $\kappa$ -Werte gemittelt wurden, ergibt sich für alle untersuchten thermodynamischen Zustände dieselbe optimierte Molekülstreuung, dadurch ist auch die zugehörige Molekülgeometrie identisch. Es ergeben sich damit nur ein Wert für den Bindungsabstand  $r_{\text{DF}}$  und den Debye-Waller-Faktor  $n_{\text{DF}}$  aus der Anpassung der Molekülstreuung an die experimentellen Daten. In Tabelle 7.10 sind die aus diesem Experiment berechneten Werte sowie einige Vergleichswerte aus der Literatur aufgeführt.

Der ermittelte Bindungsabstand von  $r_{\text{DF}} = 0.924 \text{ \AA}$  liegt im Bereich der Werte, die mit verschiedenen Methoden für den Bindungsabstand in der Gasphase gewonnen wurden. Er ist dem von Pfeleiderer et. al [37] ermittelten Wert für den Zustand VI, einen überkritischen Zustand geringer Dichte (s. Tabelle 7.2), sehr ähnlich. Außerdem ist der Abstand beträchtlich geringer als der für den Festkörper ermittelte Gleichgewichtsabstand [78], der – wie weiter oben ausgeführt – bei

## 7 Fluorwasserstoff HF

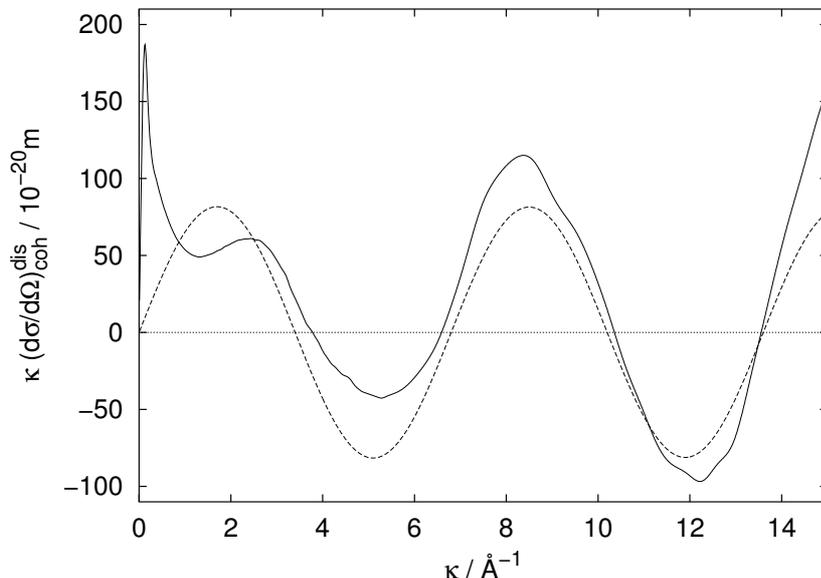


Abbildung 7.36: Experimenteller gewichteter Distinct-Term sowie optimierter und gewichteter intramolekularer differentieller Streuquerschnitt bei Zustand B aus Tabelle 5.1.

Tabelle 7.10: Bindungsabstand  $r_{DF}$  und Debye-Waller-Faktor  $n_{DF}$  von Deuteriumfluorid bei verschiedenen thermodynamischen Zuständen. Die mit <sup>1</sup> gekennzeichneten Werte wurden an HF gewonnen.

Zustand	$r_{DF} / \text{Å}$	$n_{DF} / \text{Å}$	exp. Methode
A (gasf.)	0.924	0.009	Neutr.beug. (diese Arbeit)
VI (überkr.)	0.917	0.025	Neutr.beug. [37]
flüssig	0.930 / 0.950	–	Neutr.beug. [38]
fest	0.970	–	Neutr.beug. [78]
gasf.	0.973	0.040	El. beug. <sup>1</sup> [90]
gasf.	0.917	–	Rot.-Schwing. <sup>1</sup> [91]

größeren Werten liegt. Deraman et al. [38] haben zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung des Bindungsabstandes verwendet, wobei sie zwei unterschiedliche Werte erhalten (s. Tabelle 7.10). Die Berücksichtigung einer inelastischen Korrektur ergibt einen höheren Gleichgewichtsabstand von  $r_{DF} = 0.95 \text{ Å}$ . Ohne diese Korrektur wird ein Wert erhalten, der in guter Übereinstimmung mit dem

hier ermittelten Abstand ist. Wie in der Arbeit von Pfeiderer et al. [37] ausgeführt wird, ist ein kurzer Bindungsabstand – wie er hier vorliegt – ein Indiz für eine relativ geringe Assoziation des Fluorwasserstoff, wie sie in der Gasphase zu erwarten ist.

## 7.5.2 Intermolekulare Struktur

Die intermolekularen Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)^{inter}$  werden durch Fouriertransformation aus den intermolekularen differentiellen Streuquerschnitten  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{inter}$  bestimmt. Diese werden, wie in Abschnitt 6.4 dargestellt ist, vor der eigentlichen Transformation mit einer Fensterfunktion  $M_F(\kappa)$  multipliziert. Abbildung 7.37 zeigt die mit  $\kappa$  gewichteten und mit der Fensterfunktion  $M_F(\kappa)$  (s. Gleichung 6.10) multiplizierten intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte aller untersuchter Zustände. Aufgrund der Mittelung der Daten im Bereich großer  $\kappa$ -Werte ist der Verlauf der Kurven dort identisch.

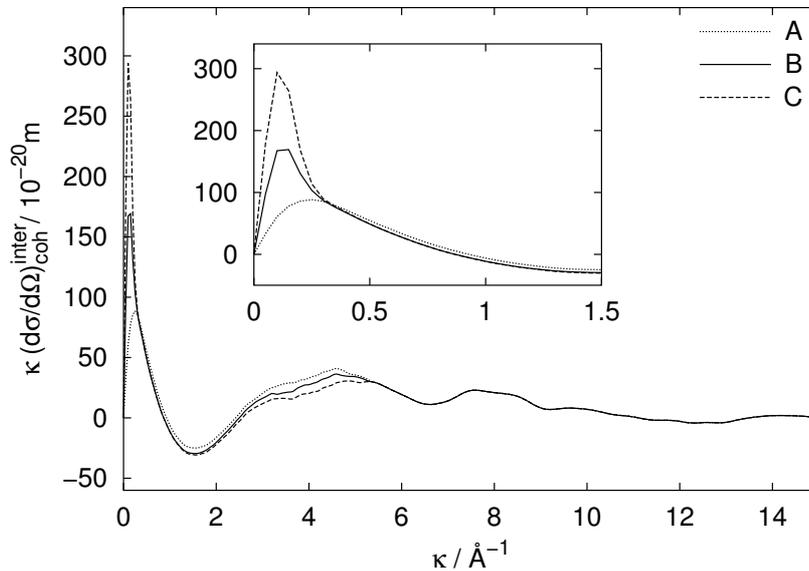


Abbildung 7.37: Intramolekulare mit  $\kappa$  gewichtete differentielle Streuquerschnitte der untersuchten Zustände (s. Tabelle 5.1) multipliziert mit der Fensterfunktion  $M_F(\kappa)$ .

Dagegen zeigt sich bei kleinen Werten von  $\kappa$  im Bereich des ersten Maximums der Kurven eine charakteristische Änderung des Kurvenverlaufs mit der Dich-

## 7 Fluorwasserstoff HF

te des Systems. Die starke Änderung des kohärenten differentiellen Streuquerschnitts für kleine  $\kappa$ -Werte ist auf die Änderung der isothermen Kompressibilität zurückzuführen. Diese Änderung ist bei den untersuchten thermodynamischen Zuständen besonders groß. Die Berechnung des Grenzwertes des kohärenten differentiellen Streuquerschnitts erfolgte mit Gleichung 2.38 aus thermodynamischen Daten von Franck et al. [35]. Die aus diesen Daten ermittelte isotherme Kompressibilität ist in Tabelle 5.1 angegeben. Hieraus ergibt sich ein stark veränderter Anstieg des kohärenten differentiellen Streuquerschnittes bei den unterschiedlichen Dichten, der zu den deutlich unterschiedlichen Maxima in den mit  $\kappa$  gewichteten Streuquerschnitten führt. Dieses Verhalten ist deutlich aus Abbildung 7.37 ersichtlich.

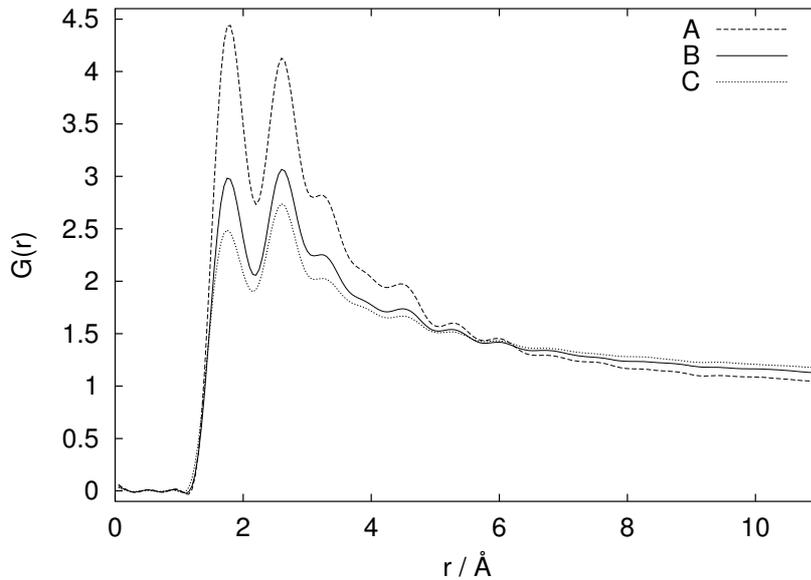


Abbildung 7.38: Intermolekulare Gesamtatomparkorrelationsfunktionen der untersuchten gasförmigen Zustände von Fluorwasserstoff.

Die durch Fouriertransformation aus den mit der Fensterfunktion  $M_F(\kappa)$  multiplizierten differentiellen intermolekularen Streuquerschnitten  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}^{inter}$  bestimmten intermolekularen Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)^{inter}$  sind in Abbildung 7.38 dargestellt. In der Tabelle 7.11 sind die Positionen der ersten drei Maxima der Kurven der untersuchten Zustände aufgeführt. Besonders auffällig ist die gute Übereinstimmung der Lage der Maxima mit denen des Zustandes VI (Literaturwerte von Pfeleiderer et al. [37], s. Tab. 7.2 zur Beschreibung

## 7 Fluorwasserstoff HF

Tabelle 7.11: Positionen der ersten drei Maxima der in Abbildung 7.38 dargestellten intermolekularen Gesamtatempaarkorrelationsfunktion  $G(r)^{inter}$  der Zustände aus Tabelle 5.1 bzw. 7.2 (Zustand VI, Werte von Pfeleiderer et al. [37]). Zum Vergleich sind die Werte der Flüssigkeit von Deraman et al. [38] aufgeführt.

Zustand	$r_1 / \text{Å}$	$r_2 / \text{Å}$	$r_3 / \text{Å}$
A (gasf.)	1.78	2.62	3.25
B (gasf.)	1.77	2.62	3.30
C (gasf.)	1.76	2.61	3.30
VI (überkr.) [37]	1.80	2.62	3.25
flüssig [38]	1.62	2.56	3.38

des Zustands), einem überkritischen Zustand geringer Teilchendichte. Gegenüber den Kurven der Flüssigkeit [38] sind dagegen deutliche Unterschiede zu erkennen.

Wie aus den Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen der bereits in diesem Abschnitt beschriebenen Simulationen der Flüssigkeit und der überkritischen Zustände gefolgert werden kann (s. hierzu insbesondere den Abschnitt 7.2.1), wird das erste Maximum fast ausschließlich durch die Wasserstoffbrückenbindung und somit die Korrelationsfunktion  $g_{HF}$  hervorgerufen. Das zweite Maximum stammt zum größten Teil aus einer Überlagerung der Funktionen  $g_{FF}$  und  $g_{HF}$ , die in diesem Abstandsbereich Maxima aufweisen. Aufgrund der schwachen Ausbildung der Maxima bei größeren Werten von  $r$  und ihrer Breite sind die Positionen hier mit einem größeren Fehler behaftet. Aus Abbildung 7.38 ist deutlich eine starke Zunahme der Höhe des Graphen der Funktion  $G(r)$  mit abnehmender Dichte zu erkennen. Dies läßt darauf schließen, daß die Besetzung der *unmittelbaren* Umgebung eines Teilchens – im Vergleich zur Population weiter entfernterer Regionen – wächst. Oder, um es mit anderen Worten zu sagen, es bilden sich bei abnehmender Dichte kleinere Agglomerate aus. Ein weiterer Hinweis hierfür ist das relative Anwachsen des ersten Maximums mit abnehmender Dichte gegenüber dem zweiten Maximum. Das zweite Maximum der Atempaarkorrelationsfunktion  $g_{DF}$ , das von der zweiten Schale von Fluorwasserstoffmolekülen gebildet wird, trägt zum zweiten Maximum der Funktion  $G(r)$  bei. Ist diese zweite Schale umgebender Moleküle weniger stark besetzt, dann nimmt das zweite Maximum von  $g_{DF}$  ab. Damit verbunden ist dann ebenfalls die Abnahme des zweiten Maximums der

Verteilungsfunktion  $G(r)$ . Eine weitergehende Diskussion der Gesamtatompaaarkorrelationsfunktionen soll an dieser Stelle nicht geführt werden. Diese erfolgt in Abschnitt 7.6, der die Ergebnisse der *force field* Simulationen gasförmigen Fluorwasserstoffs präsentiert.

## 7.6 Force field Simulationen der Gasphase

Für die in Tabelle 5.1 aufgeführten thermodynamischen Zustände des Fluorwasserstoffs in der Gasphase wurden Computersimulationen durchgeführt. Da es sich um Zustände geringer Teilchendichte handelt, wird das Volumen der Simulationszelle im Vergleich zu den bisher untersuchten Zuständen (s. Tabelle 7.2) relativ groß. Während dies bei *force field* Simulationen relativ bedeutungslos ist, wächst bei den *ab initio* Simulationen die Zahl der benötigten Basisfunktionen nach Gleichung 3.35 stark an. Mit Zunahme der Basisfunktionen steigt der Rechenzeitbedarf – und die damit verbundenen Kosten – ebenfalls stark an. Für die Gasphase wurden deshalb keine *ab initio* Simulationen durchgeführt. Aufgrund der in den vorhergehenden Abschnitten an den flüssigen und überkritischen Zustände getesteten Leistungsfähigkeit der Potentialmodelle werden in diesem Abschnitt nur Resultate der Potentiale HF-J und HF-JA präsentiert.

### 7.6.1 Atompaaarkorrelationsfunktionen

Die Abbildung 7.39 zeigt die mit den Potentialen HF-J und HF-JA berechneten Gesamtatompaaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  im Vergleich zu den bereits im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten experimentell ermittelten. Wie schon im Falle der flüssigen und überkritischen Zustände aus Abschnitt 7.3 liegen auch hier sämtliche aus den *force field* Simulationen stammenden Korrelationsfunktionen bei kleinen Werten von  $r$  oberhalb der experimentell ermittelten Funktion. Die Ursache liegt in den der Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion zugrunde liegenden Atompaaarkorrelationsfunktionen  $g(r)$ , worauf im folgenden noch eingegangen wird. Desweiteren ist zu beobachten, daß die aus den Simulationen stammenden Funktionen allesamt nur zwei ausgeprägte Maxima aufzeigen. Das dritte, nur schwach ausgebildete Maximum der Neutronenbeugungsdaten wird nicht reproduziert.

Die Lage der Maxima der Simulationsdaten ist bezüglich der experimentellen

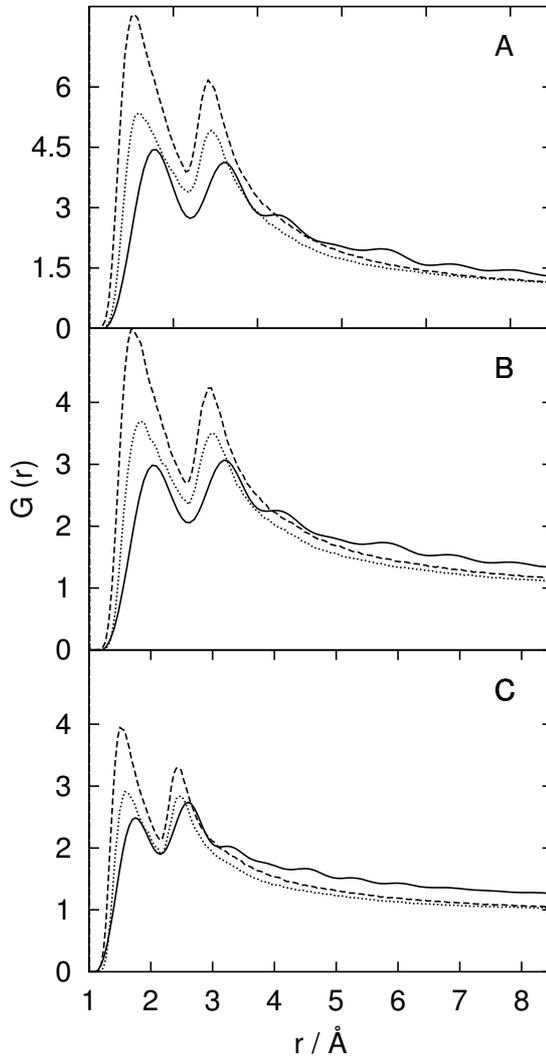


Abbildung 7.39: Vergleich der experimentell ermittelten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen (durchgezogene Linie) der Zustände aus Tabelle 5.1 mit aus *force field* Simulationen stammenden. Die gestrichelte Linie stammt vom Potential HF-J, die gepunktete vom Potential HF-JA.

Daten zu kleineren Werten von  $r$  verschoben. Ein bemerkenswerter Unterschied in der Lage der Maxima der simulierten Korrelationsfunktionen besteht nicht. Bei den experimentellen Daten sind die beiden Maxima in etwa gleich hoch, wobei ein Anwachsen des zweiten Maximums mit zunehmender Dichte zu beobachten ist. Dieses Verhalten wird nur bei den mit dem HF-JA Potential ermittelten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen im Ansatz wiedergegeben. Dort gleichen sich die Maxima in ihrer Höhe mit zunehmender Dichte an. Dagegen bleibt das Höhenverhältnis der Maxima der mit dem Potential HF-J ermittelten Korrelationsfunktionen unverändert. Nach den Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt läßt dies darauf schließen, daß die Simulationen die Größe der Agglomerate un-

## 7 Fluorwasserstoff HF

terschätzen.

Bei allen Zuständen ist ein weiteres Charakteristikum zu beobachten: Die Simulationsdaten schneiden bei einem Wert von 3-4 Å die experimentellen Korrelationsfunktionen und liegen bei größeren Werten von  $r$  allesamt unter den experimentellen Kurven. Auch dieser Verlauf läßt sich durch eine Überschätzung der Koordination in der ersten und zweiten Sphäre – verglichen mit höheren Sphären – durch die Simulationen zurückführen. Ein in den Kurven der Experimente angedeutetes drittes Maximum ist den Simulationsdaten nicht zu entnehmen. Prinzipiell zeigen die mit dem Potential HF-JA ermittelten Verteilungsfunktionen größere Übereinstimmung mit den Neutronenbeugungsdaten.

Um die Unterschiede in den simulierten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen besser verstehen zu können, werfen wir nun wieder einen Blick auf die Atompaarkorrelationsfunktionen  $g_{HH}$ ,  $g_{HF}$  und  $g_{FF}$ . Diese sind in Abbildung 7.40 für die Potentiale HF-J und HF-JA dargestellt. Zuerst fällt auf, daß die mit dem Potential HF-JA ermittelten Maxima der Atompaarkorrelationsfunktionen im Vergleich allesamt weniger hoch und ausgeprägt sind. Die geringere Höhe sowie die größere Breite der Maxima lassen, wie schon im Abschnitt 7.3 ausgeführt, auf eine weniger starre Anordnung der Moleküle in den Koordinationssphären schließen. Im Falle der Funktion  $g_{HF}$  deutet die geringere Höhe außerdem auf eine geringere Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Wasserstoffbrücken als beim Potential HF-J hin, s. hierzu auch den folgenden Abschnitt 7.6.2.

Die Atompaarkorrelationsfunktion  $g_{HF}$  zeigt als einzige Korrelationsfunktion des HF in der Gasphase zwei Maxima auf. Das zweite Maximum trägt dabei eindeutig zum zweiten Maximum der Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G(r)$  bei, wobei die im vorigen Abschnitt postulierte Verkleinerung der Assoziate mit abnehmender Dichte dadurch bekräftigt wird. Ein drittes Maximum der Kurve von  $g_{HF}$ , das eventuell zum dritten Maximum der Kurven der Neutronenbeugungsdaten beitragen könnte, ist nicht zu erkennen.

Vergleicht man die Resultate der *force field* Simulationen, so läßt sich zusammenfassend sagen, daß das Potential HF-JA – wie auch schon in Abschnitt 7.3 festgestellt wurde – trotz aller Unzulänglichkeiten, die Nahordnung des Fluorwasserstoff am besten wiederzugeben scheint.

## 7 Fluorwasserstoff HF

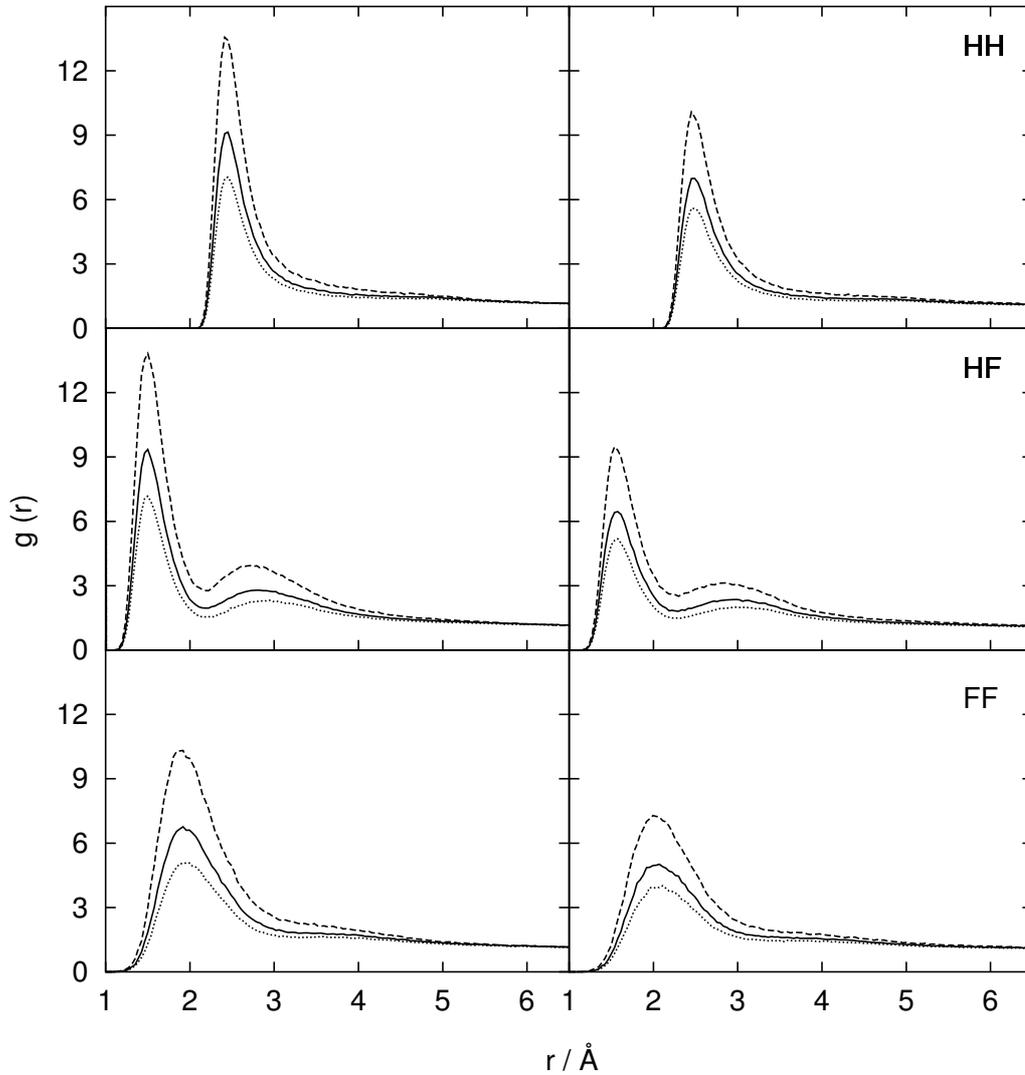


Abbildung 7.40: Vergleich der Atomparkorrelationsfunktionen aus den Simulationen der Zustände aus Tabelle 5.1 mit dem Potential HF-J (links) und HF-JA (rechts). Die gestrichelte Linie stammt von Zustand A, die durchgezogene von B und die gepunktete von C.

### 7.6.2 Molekülassoziate

Um ein besseres Verständnis des molekularen Aufbaus von Fluorwasserstoff in der Gasphase zu erreichen, wurden auch hier Analysen der Molekülassoziate durchgeführt. Ein grundlegender Wert für alle weiteren Analysen ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Wasserstoffbrücke. Die Tabelle 7.12 gibt diese

## 7 Fluorwasserstoff HF

Wahrscheinlichkeit für Fluor- und Wasserstoffatome jeweils für die Potentiale HF-J und HF-JA an. Als maximale Länge einer Wasserstoffbrücke wurde wiederum der Wert  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$  gewählt, der sich schon bei den Analysen der flüssigen und überkritischen Zustände bewährt hat. Auch die Verteilungsfunktionen des gasförmigen Fluorwasserstoffs zeigen bei diesem Wert ein Minimum. Aufgrund der geringen Teilchendichte der Zustände ist die Ausbildung von zwei Wasserstoffbrücken an einem Teilchen sehr gering (jeweils unter 2% bei allen untersuchten Zuständen im Falle des Potentials HF-JA) und wird nicht separat aufgeführt.

Tabelle 7.12: Wahrscheinlichkeit (in Prozent) für die Bildung mindestens einer Wasserstoffbrückenbindung an Wasserstoff und Fluor bei einem maximalen Abstand von  $r_{max} = 2.2 \text{ \AA}$  aus den *force field* Simulationen der Gasphase von HF, Zustände aus Tabelle 5.1.

	Zustand	HF-J / %	HF-JA / %
H	A	54	43
	B	61	50
	C	64	53
F	A	53	42
	B	59	49
	C	62	52

Wie anzunehmen war, nimmt mit zunehmender Dichte des Zustands auch die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu. Außerdem bestätigen die Werte die durch das Potential HF-JA gegebene geringere Koordination, die sich im vorhergehenden Abschnitt der Korrelationsfunktionen bereits angedeutet hat: Die Bindungswahrscheinlichkeit des Potentials HF-JA liegt durchweg ca. 10% unterhalb denen des Potentials HF-J. In Tabelle 7.13 sind die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Monomeren aufgeführt. Diese liegen bei den untersuchten Zuständen beim Potential HF-JA um ca. 7-10% über der des Potentials HF-J. Auch für die hier angegebenen Monomeranteile gilt das in Abschnitt 7.3.2 gesagte über die Bestimmung dieser Größe.

In Abbildung 7.41 ist die Verteilung der HF Moleküle auf Ketten der Länge  $n$  dargestellt, wie sie sich aus Simulationen mit dem Potential HF-JA ergibt. Es ist deutlich eine Zunahme der Kettenlänge  $n$  mit der Dichte zu beobachten. Diese

Tabelle 7.13: Wahrscheinlichkeit (in Prozent) für das Auftreten von HF Monomeren. Die Werte stammen aus den *force field* Simulationen der Gasphase von HF.

Zustand	HF-J / %	HF-JA / %
A	30	40
B	24	33
C	22	29

ist mit einer Abnahme der auftretenden Monomeren verbunden, wie aus Tabelle 7.13 ersichtlich ist. Die Kettenlängen gehorchen somit den selben Abhängigkeit in Bezug auf Temperatur und Dichte, wie sie auch bei den flüssigen bzw. überkritischen Zuständen festgestellt wurde.

Des weiteren ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Ringen aus  $n$  HF Molekülen dargestellt. Der Anteil der Ringe an der Gesamtzahl auftretender Strukturen beträgt ca. 4-5 %. Mit dem Potential HF-J ist dieser Wert ungefähr doppelt so hoch. Auf eine eingehendere Diskussion der mit dem Potential HF-J gewonnenen Resultate soll hier allerdings verzichtet werden. Die relativ schlechte Wiedergabe der Gesamtatomparkorrelationsfunktion der gasförmigen Zustände durch dieses Potential läßt auf eine schlechte Wiedergabe der Nahordnung schließen. Wie die Kettenlänge nimmt auch die Ringgröße mit zunehmender Dichte zu. Auffallend ist die hohe Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Ringen aus drei HF Molekülen, die bei allen simulierten Zuständen dominieren. Die Korrelation dieses gehäuften Auftretens von Ringen mit sechs Atomen mit der hohen Stabilität organischer Sechsringe ist auffallend, kann aber nicht weiter begründet werden. Das Phänomen der stabilen Trimere wird durch die experimentelle Resultate [80] gestützt. Andere Untersuchungen deuten auf eine hohe Bedeutung von Ringen mit sechs HF Molekülen [90], also zwölf Atomen, hin, deren mutmaßliche Stabilität mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht gestützt werden kann.

### 7.6.3 Weitere Eigenschaften

Eine Analyse des Winkels  $\alpha$ , der von zwei wasserstoffverbrückten HF Molekülen gebildet wird, ergibt nur geringe Änderungen in der Winkelverteilung mit der

## 7 Fluorwasserstoff HF

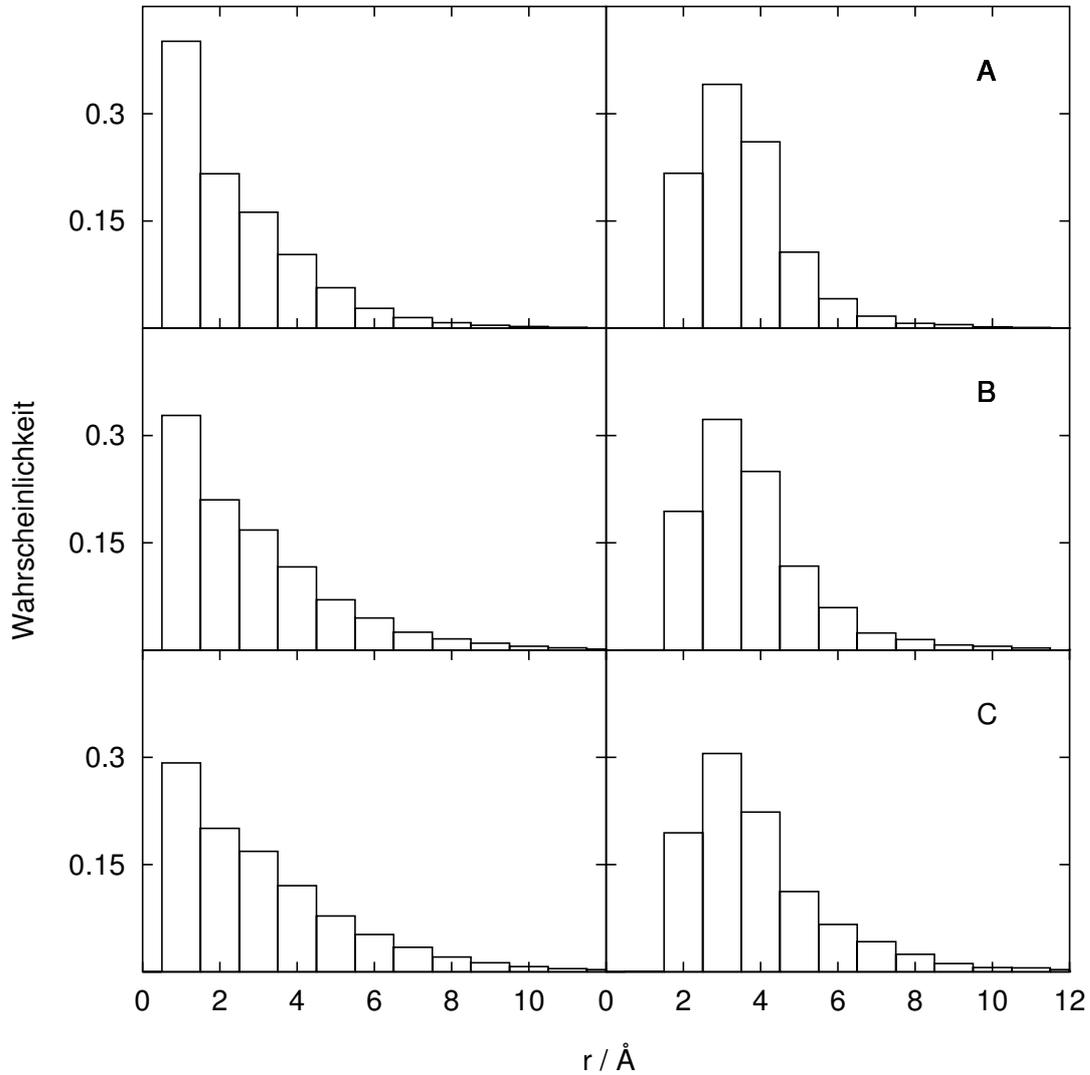


Abbildung 7.41: Verteilung der HF Moleküle in der Gasphase auf Ketten (links) sowie Ringe (rechts) der Gliederzahl  $n$  bei den Zuständen aus Tabelle 5.1. Die Daten wurden mit dem Potential HF-JA ermittelt. Der Anteil der Ringe an der Gesamtheit aller auftretenden Aggregate beträgt 4-5%.

Dichte der Zustände. In Abbildung 7.42 ist die mit dem Potential HF-JA bestimmte Winkelverteilung des Zustandes C dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem die mit dem selben Potential ermittelte Winkelverteilung des flüssigen Zustandes I des Potentials HF-JA (s. Tabelle 7.2) dargestellt. Besonders auffallend ist die im Vergleich zur Flüssigkeit sehr viel breitere Verteilung des Winkels  $\alpha$ ,

## 7 Fluorwasserstoff HF

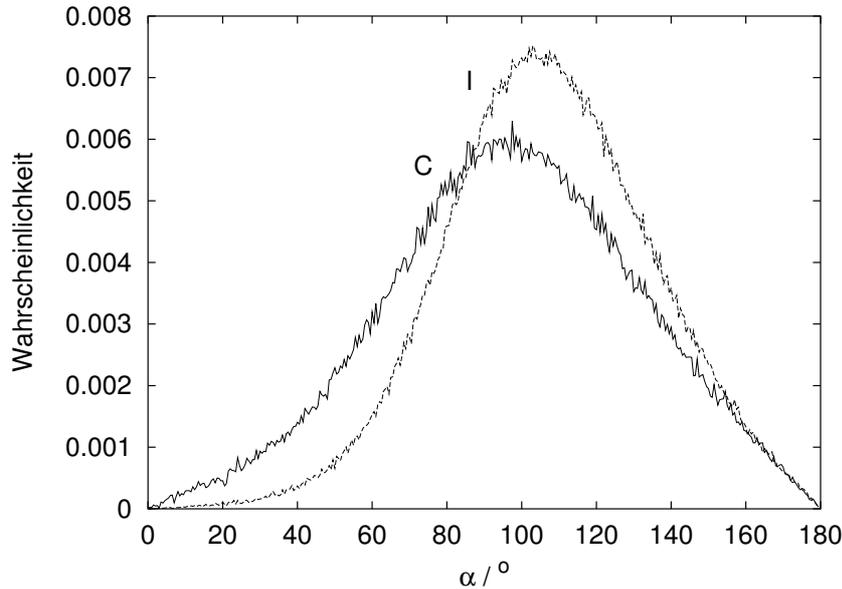


Abbildung 7.42: Verteilung des Winkels  $\alpha$ , der von zwei mit einer Wasserstoffbrücke verbundenen Molekülen gebildet wird, ermittelt mit dem Potential HF-JA. Die durchgezogene Linie stammt vom gasförmigen Zustand C aus Tabelle 5.1, die gestrichelte vom flüssigen Zustand I (Tabelle 7.2).

die sicherlich auf die höhere Flexibilität der Anordnung der Moleküle in der Gasphase zurückzuführen ist. Außerdem fällt die Verschiebung zu kleineren Werten für  $\alpha$  auf. Dies liegt im Einklang mit Untersuchungen des linearen Dimers in der Gasphase [92,93], wo ein Winkel von  $115^\circ$  ermittelt wurde; im Festkörper beträgt der Winkel  $120.1^\circ$  [78,82].

Wegen der breiten Verteilung ist es sinnvoller, den Median anstelle des Mittelwerts des Winkels  $\alpha$  anzugeben. Das Maximum der Winkelverteilung wandert mit zunehmender Dichte zu größeren Werten von  $\alpha$ . Für das Potential HF-J liegt es für Zustand A bei  $91^\circ$ , bei Zustand B bei  $93^\circ$  und bei Zustand C schließlich  $96^\circ$ . Beim Potential HF-JA liegen die Maxima bei leicht größeren Winkeln, zeigen aber die selbe Entwicklung mit der Dichte des Systems. Hier liegen die Maxima bei  $95^\circ$ ,  $98^\circ$  und  $101^\circ$ . Das selbe Verhalten des Winkels  $\alpha$  bei den Potentialen HF-J und HF-JA wurde schon im Falle des flüssigen und überkritischen HF (s. Abschnitt 7.3) gemacht.

In Tabelle 7.14 sind die aus dem mittleren Verschiebungsquadrat berechneten Diffusionskoeffizienten der gasförmigen Zustände (s. Tabelle 5.1) aufgeführt. Bei-

## 7 Fluorwasserstoff HF

de Potentiale zeigen eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Dichte des Systems. Aufgrund der relativ geringen Temperaturänderung zwischen den Zuständen ist anzunehmen, daß der Einfluß der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten bei den gasförmigen Zuständen zu vernachlässigen ist und die Abnahme allein in der Dichtezunahme des Systems begründet liegt. Bei allen untersuchten Zuständen liegen die mit den beiden Potentialen berechneten Diffusionskoeffizienten in guter Übereinstimmung.

Tabelle 7.14: Diffusionskoeffizient  $D$  von Fluorwasserstoff (Zustände s. Tabelle 5.1) berechnet mit dem Potential von Jedlovsky, HF-J, [32] und dem Potential HF-JA (diese Arbeit).

Zust.	HF-J $D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1} 10^{-5}$	HF-JA $D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1} 10^{-5}$
A	142.5 ( $\pm 1$ )	159.8 ( $\pm 1$ )
B	94.3 ( $\pm 1$ )	107.2 ( $\pm 2$ )
C	76.1 ( $\pm 1$ )	83.9 ( $\pm 1$ )

Besonders interessant ist ein Vergleich des überkritischen Zustandes VI aus Tabelle 7.2 – dem Zustand mit der geringsten Dichte – mit dem gasförmigen Zustand A – ebenfalls dem Zustand mit der geringsten Dichte. Die Dichte des überkritischen Zustandes ist etwa um den Faktor 4-5 größer als die Dichte des gasförmigen Zustandes, der Diffusionskoeffizient in der Gasphase wächst circa um einen Faktor von zwei. Mit zunehmender Dichte der Gasphase nähern sich die Werte des Diffusionskoeffizienten in der Gasphase denen des Zustandes VI an. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der aus den Simulationen berechnete Diffusionskoeffizient bei allen untersuchten Zuständen – unabhängig vom Aggregatzustand – mit abnehmender Dichte zunimmt. Die aus den Simulationen bestimmten Werte entsprechen somit qualitativ den intuitiv erwarteten.

# 8 Methan

## 8.1 Eigenschaften und Motivation der Experimente

Als Hauptbestandteil des Erdgases – das nicht nur ein immer wichtiger werdender Energieträger ist sondern auch in immer mehr technischen Synthesen Verwendung findet – kommt dem Methan großes wissenschaftliches Interesse zu. Hierzu zählt besonders das Verhalten unter extremen thermodynamischen Bedingungen, wie sie häufig bei Katalysevorgängen vorliegen. Einige wichtige thermodynamische Eigenschaften des Methans sind in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Tabelle 8.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Methan

Siedepunkt / K	112
Schmelzpunkt / K	91
Dichte flüssig * / $\text{g cm}^{-3}$	0.42 [94]
krit. Temperatur / K	191
krit. Dichte / $\text{g cm}^{-3}$	0.16
krit. Druck / bar	46

\* am Siedepunkt

Kristallines Methan ist bereits eingehend in der Literatur beschrieben, einen Überblick über die Strukturuntersuchungen bietet z.B. [72]. Diese Arbeit enthält auch die ersten in unserem Arbeitskreis ermittelten Strukturdaten von überkritischem Deuteromethan  $\text{CD}_4$  [59, 72]. Weil durch ein einzelnes Neutronenbeugungsexperiment immer nur die Gesamtatomparkorrelationsfunktionen des untersuchten Systems zugänglich ist, sollten am Beispiel des Methans die einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen durch eine Reihe systematischer Untersuchungen ermittelt werden. Da Wasserstoff und Deuterium stark unterschiedli-

che Streueigenschaften bzw. Streulängen besitzen, kann durch Isotopensubstitution die Wichtung der einzelnen Atompaaarkorrelationsfunktionen, deren Summe nach Gleichung 2.42 die Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion ist, beeinflusst werden. Somit erhält man für Gemische mit unterschiedlichem Anteil an  $\text{CH}_4$  und  $\text{CD}_4$  verschiedene Gesamtatompaaarkorrelationsfunktionen. Durch die Messung von drei unterschiedlichen  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Gemischen sind somit die einzelnen Atompaaarkorrelationsfunktionen  $g_{\text{CC}}$ ,  $g_{\text{CH}}$  und  $g_{\text{HH}}$  prinzipiell zugänglich. Für die drei „Gemische“ wurden reines Methan  $\text{CH}_4$ , reines Deuteromethan  $\text{CD}_4$ , und eine Mischung aus 64%  $\text{CH}_4$  und 36%  $\text{CD}_4$  ausgewählt. Das Verhältnis der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung stellt sicher, daß alle intermolekularen Anteile der Korrelationsfunktionen  $g_{\text{CH}}$  und  $g_{\text{HH}}$  null ergeben: Das Neutronenbeugungsexperiment dieser Mischung liefert somit direkt die Verteilungsfunktion  $g_{\text{CC}}$ .

Nachdem sich die Daten des Experimentes an reinem Methan  $\text{CH}_4$  als nicht auswertbar herausgestellt hatten (s. Abschnitt 6.5), war das Ziel der Bestimmung der einzelnen Atompaaarkorrelationsfunktionen allein mit Neutronenbeugungsexperimenten nicht mehr zu erreichen. Dies sollte daraufhin mit Hilfe der in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten EPSR Simulationen ermöglicht werden.

Dem Methan als einfachstem Vertreter der Alkane kommt auch in Hinblick auf die Entwicklung von Potentialmodellen eine große Bedeutung und – daraus resultierend – Beliebtheit zu. Dies führte zur Entwicklung einer Vielzahl von Modellpotentialen (s. z.B. [95–100]). Diese reichen von sehr einfachen Ein-Zentren-Potentialen, die das ganze, starre Methanmolekül als *weiche Kugel* (engl. *soft sphere*) beschreiben (diese werden auch als *united atoms* Modelle bezeichnet), bis zu verfeinerten Fünf-Zentren-Potentialen (*all atoms* Modell), bei denen alle Atome als Zentren von Wechselwirkungspotentialen fungieren. Für die EPSR Simulationen wurden jeweils zwei Vertreter der Ein-Zentren-Potentiale [95, 96] sowie der Fünf-Zentren-Potentiale [99, 100] ausgewählt.

## 8.2 Neutronenbeugungsexperimente

### 8.2.1 Methan $\text{CD}_4$

Die Messungen an Deuteromethan  $\text{CD}_4$  wurden – wie die Messungen an Methan und der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung auch – am Instrument *SANDALS* an der britischen Spallationsquelle *ISIS* durchgeführt. Obwohl die Strukturdaten von überkriti-

## 8 Methan

schem Deuteromethan bereits in diesem Arbeitskreis untersucht wurden und literaturbekannt sind [59, 72], wurden die Experimente nochmals wiederholt. Dies geschah, da das Instrument *SANDALS* seit des letzten Experiments im Detektorbereich umgebaut und verbessert worden war. Mit den wiederholten Experimenten sollten die Auswirkungen auf die Resultate überprüft werden.

Wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt wurde, ist die Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G(r)$  abhängig von der Isotopenzusammensetzung des untersuchten Systems. Explizit ergibt sich die Wichtung der Atomparkorrelationsfunktionen bei  $\text{CD}_4$  zu:

$$G(r) = 0.040g_{\text{CC}}(r) + 0.319g_{\text{CD}}(r) + 0.641g_{\text{DD}}(r) \quad (8.1)$$

Aufgrund des 4:1 Verhältnisses von Deuterium zu Kohlenstoff wird die Gesamtatomparkorrelationsfunktion  $G(r)$  von den mit Deuterium assoziierten Atomparkorrelationsfunktionen  $g_{\text{CD}}(r)$  und insbesondere  $g_{\text{DD}}(r)$  dominiert. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verteilungsfunktion  $g_{\text{CC}}(r)$  spielt eine untergeordnete Rolle und trägt nur mit 4% zu  $G(r)$  bei.

Die Abbildung 8.1 zeigt die vollständig korrigierten Distinct Terme von  $\text{CD}_4$  aller untersuchter Zustände (s. Tabelle 5.2). Für kleine Werte der Impulsänderung  $\kappa$  wurden die experimentellen Daten zu den in Tabelle 8.2 gegebenen Werten extrapoliert.

Tabelle 8.2: Phasenpunkte, Teilchendichten  $C$ , isotherme Kompressibilität  $\chi_T$  und berechneter differentieller Streuquerschnitt  $(d\sigma/d\Omega)$  für  $\kappa = 0 \text{ \AA}$ . Die thermodynamischen Daten zur Berechnung von  $\chi_T$  wurden [62] entnommen.

Zustand	$C / \text{nm}^{-3}$	$\chi_T / \text{m}^2 \text{N}^{-1} 10^{-8}$	$(d\sigma/d\Omega)_{\text{koh}}^{\text{koh}} / 10^{-30} \text{ m}^2$
I	8.36	1.05	498
II	9.19	0.78	407
III	10.20	0.55	318

Wie aus der Übereinstimmung der Streukurven im Bereich großer Impulsänderungen aus Abbildung 8.1 zu erkennen ist, wird die Molekülstruktur wie erwartet nicht durch den Druck beeinflusst. Der Effekt der Dichtevariation ist bei Werten kleiner  $\kappa \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$  zu beobachten. Die gewonnenen Daten sind in guter Überein-

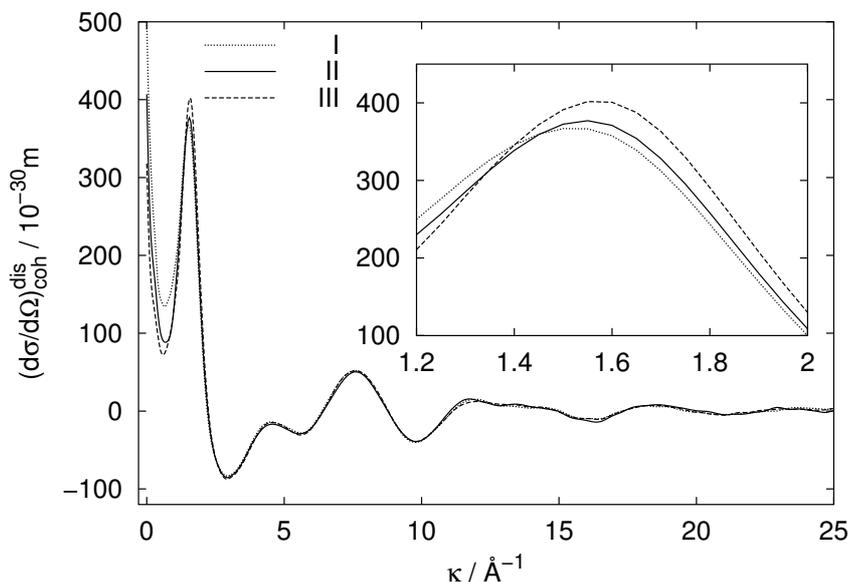


Abbildung 8.1: Vollständig korrigierte Distinct Terme der untersuchten Zustände von  $\text{CD}_4$  (Tabelle 5.2).

stimmung mit den Literaturdaten [59, 72], allerdings ist dort das erste Maximum des Distinct Terms bei ca.  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$  etwas ausgeprägter.

### Molekülstruktur

Die Abbildung 8.2 zeigt den mit  $\kappa$  gewichteten Distinct Term des Deuteromethans sowie den angepaßten theoretischen gewichteten intramolekularen Streuquerschnitt bei Zustand III. Bei der Anpassung der Molekülstreuung wurde eine tetraedrische Gestalt des Methanmoleküls zugrunde gelegt. Somit reduziert sich die Zahl der zu optimierenden Parameter auf drei: den C-D Bindungsabstand  $r_{\text{CD}}$  sowie die Debye-Waller-Faktoren  $n_{\text{CD}}$  und  $n_{\text{DD}}$ . Es konnte bei allen untersuchten thermodynamischen Zuständen eine gute Anpassung an die experimentell ermittelte Streuung erzielt werden, stellvertretend ist hier nur der Zustand mit der höchsten Dichte dargestellt.

Wie bereits aus der guten Übereinstimmung der Streuquerschnitte im vorigen Abschnitt angedeutet wird, ist die Molekülstruktur des Methans – innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen – nicht vom Druck beeinflusst. Der Tabelle 8.3 sind die berechneten C-D Bindungsabstände  $r_{\text{CD}}$  aller untersuchter thermodynamischer Zustände zu entnehmen. Die ermittelten C-H-Bindungsabstände sind in

## 8 Methan

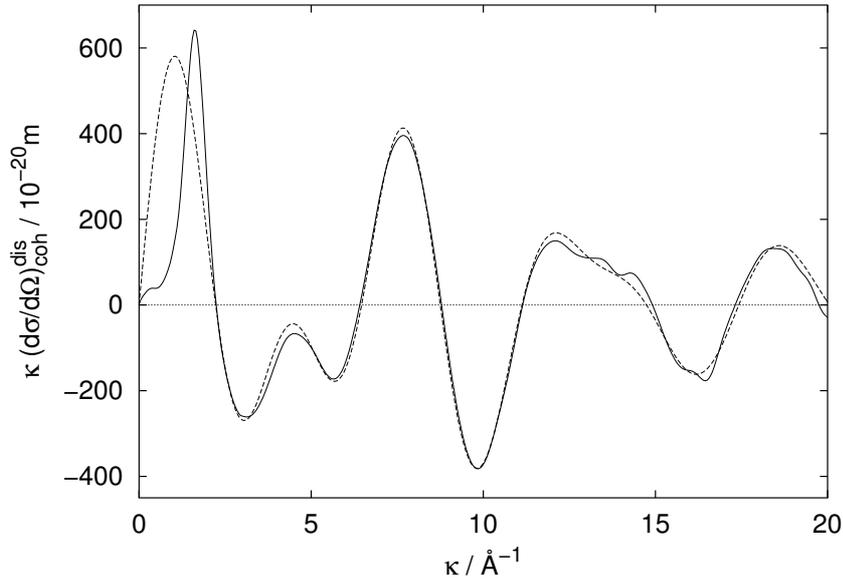


Abbildung 8.2: Experimenteller, mit  $\kappa$  gewichteter Distinct Term von  $\text{CD}_4$  (durchgezogene Linie) sowie optimierter und gewichteter intramolekularer differentieller Streuquerschnitt (durchbrochene Linie) bei Zustand III aus Tabelle 5.2.

sehr guter Übereinstimmung mit denen des vorhergehenden Neutronenbeugungsexperimentes sowie anderen Literaturdaten [101–104], die allesamt einen Wert zwischen 1.09 und 1.10 Å angeben.

Tabelle 8.3: Bindungsabstand  $r_{\text{CD}}$  und Debye-Waller-Faktoren  $n_{\text{CD}}$  und  $n_{\text{DD}}$  von Deuteromethan bei verschiedenen thermodynamischen Zuständen.

Zustand	$r_{\text{CD}} / \text{Å}$	$n_{\text{CD}} / \text{Å}$	$n_{\text{DD}} / \text{Å}$
I	1.090	0.074	0.116
II	1.090	0.077	0.115
III	1.089	0.078	0.119

### Intermolekulare Struktur

Der intermolekulare Anteil des experimentellen differentiellen Streuquerschnitts ergibt sich – wie in Kapitel 2.3 beschrieben – durch Separation des intramolekularen Anteils vom Distinct Term. In Abbildung 8.3 sind die die korrigierten

## 8 Methan

und mit der Fensterfunktion  $M(\kappa)$  multiplizierten gewichteten intermolekularen differentiellen Streuquerschnitte aller untersuchter Zustände abgebildet. Gut zu erkennen ist, daß die systematischen Änderungen in der intermolekularen Streuung bei zunehmender Dichte sich nur im Bereich bis  $\kappa \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$  abspielen.

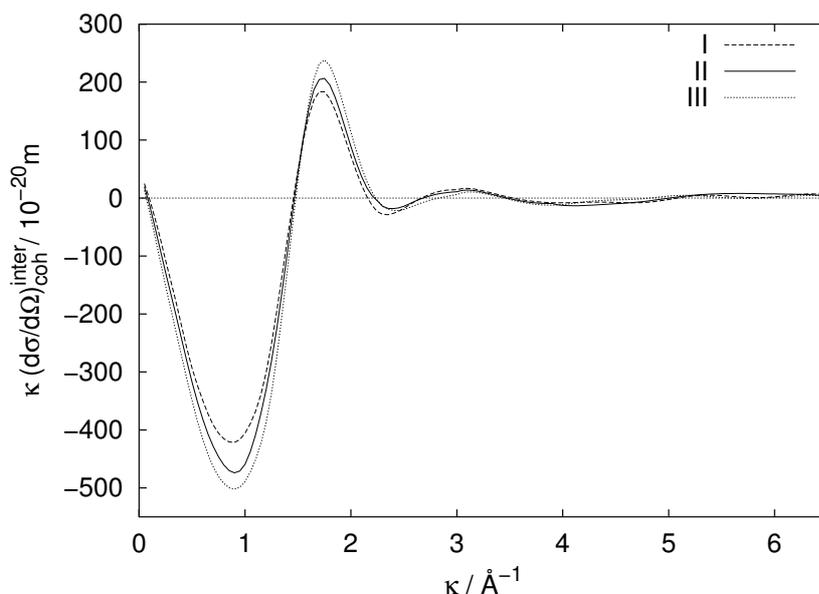


Abbildung 8.3: Korrigierter Intermolekularer Anteil aller untersuchter Zustände des experimentellen differentiellen Streuquerschnittes von  $\text{CD}_4$ .

Die aus den intramolekularen Anteil des Distinct Term durch Fouriertransformation erhaltenen Gesamtatompaarkorrelationsfunktionen des Deuteromethans sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Der sehr ähnliche Verlauf der Kurven weist darauf hin, daß durch die Dichtevariationen nur sehr geringe Änderungen der lokalen Struktur hervorgerufen werden. Um überhaupt systematische Änderungen feststellen zu können, mußten die Daten des intramolekularen Anteils der Streuung alle gleich behandelt werden, s. Abschnitt 6.5. So erfolgte die Multiplikation mit der Fensterfunktion  $M(\kappa)$  bei allen Streufunktionen bis zum gleichen Wert von  $\kappa_{max}$ ,  $\kappa_{max} = 10.0 \text{ \AA}^{-1}$ , und die anschließende Fouriertransformation bis jeweils  $\kappa = 10.0 \text{ \AA}^{-1}$ .

Bei ca.  $2.5 \text{ \AA}$  ist in den Flanken der Kurven eine leichte systematische Änderung mit zunehmender Dichte zu erkennen. Außerdem liegt das Maximum der Funktion bei  $r \approx 4.0 \text{ \AA}$  mit zunehmendem Druck bei kleineren Abständen  $r$ . Das folgende Minimum bei  $r \approx 6.5 \text{ \AA}$  wird mit zunehmender Teilchendichte intensiver,

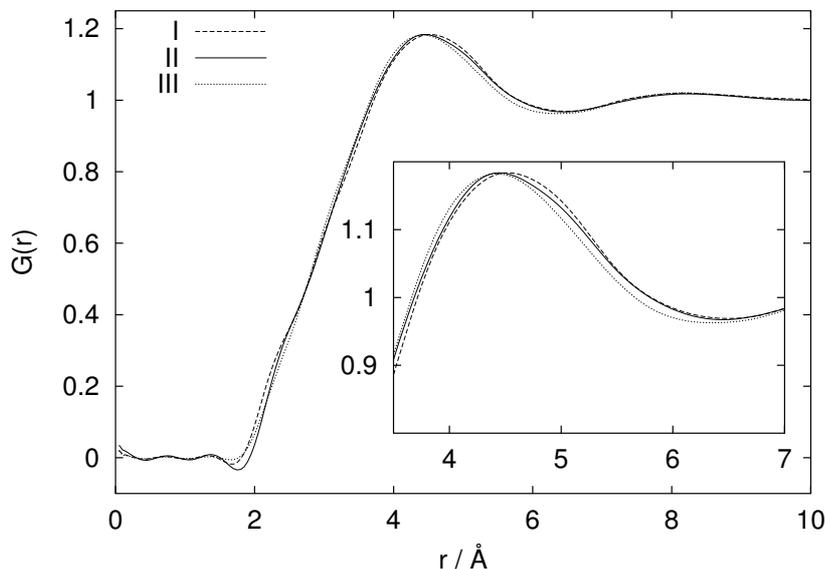


Abbildung 8.4: Intermolekularer Anteil der Gesamtatempaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  von  $\text{CD}_4$  aller untersuchten thermodynamischen Zustände.

was als Anzeichen zunehmender Ordnung gewertet wurde [59, 72]. Eine ausführlichere Diskussion der Änderung der Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen erfolgt im Abschnitt der EPSR Simulationen (Abschnitt 8.2.3). Form und Verlauf der Kurven liegen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Beugungsexperimente [59, 72]. Allerdings wurde dort weder eine Dichteabhängigkeit im Anstieg der Gesamtatempaarkorrelationsfunktionen festgestellt, noch eine Verschiebung des Maximums. Daß die geringen Differenzen in den Funktionen nicht detektiert wurden, läßt sich eventuell mit der – zur Zeit der Durchführung der früheren Experimente – geringeren Anzahl von Detektoren erklären.

### 8.2.2 Mischung $\text{CH}_4/\text{CD}_4$

Bei der Methan-Deuteromethanmischung mit 36 % Deuteromethan vereinfacht sich die Gesamtatempaarkorrelationsfunktion des Systems: Der intermolekulare Anteil der Gesamtatempaarkorrelationsfunktion entspricht hier der Atempaarkorrelationsfunktion  $g_{\text{CC}}$ . Die Streukurven der Mischung wurden bei allen in Tabelle 5.2 aufgeführten thermodynamischen Zuständen ermittelt. In Abbildung 8.5 sind alle vollständig korrigierten Distinct Terme zu sehen.

Auch im Fall der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung ist – wie bereits bei den Experimenten

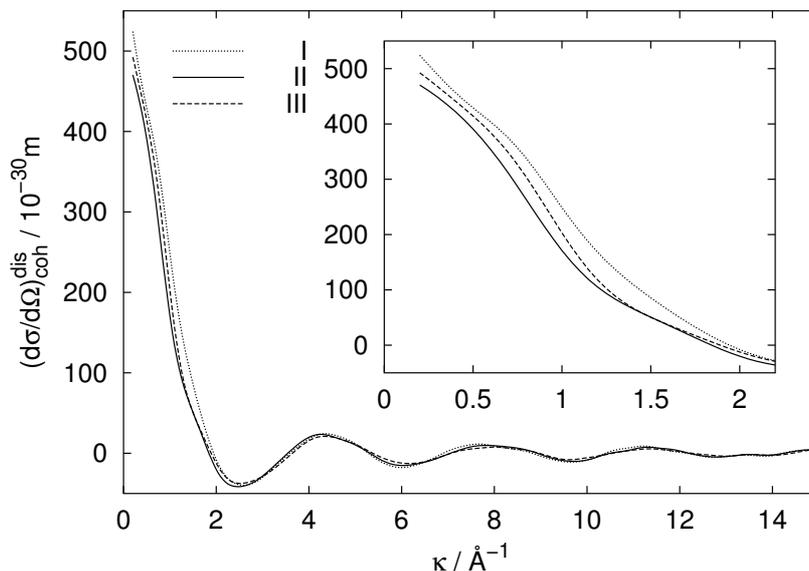


Abbildung 8.5: Vollständig korrigierte Distinct Terme der untersuchten Zustände der Mischung  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  aus Tabelle 5.2

an Deuteromethan – eine gute Übereinstimmung der Streukurven für Werte ab  $\kappa \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$  gegeben. Allerdings sind die Unterschiede der Streukurven für kleine  $\kappa$ -Werte im Fall der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung sehr viel geringer, als dies beim Deuteromethan der Fall ist. Darüber hinaus ist keine *systematische* Änderung der Streukurven zu erkennen. Dies läßt auf eine sehr geringe Änderung der Struktur des Systems schließen, die eventuell kleiner als der intrinsische Fehler des Experiments ist. Auf die Extrapolation der Streukurven zu kleinen  $\kappa$ -Werten wurde verzichtet, da die Daten eine zuverlässige Extrapolation nicht zuließen.

### Molekülstruktur

Da die Amplitude der Streukurven relativ schwach ist, mußten die Streukurven gemittelt werden, um eine sinnvolle Optimierung der Molekülstreuung zu ermöglichen (s. Abschnitt 6.5). Die Abbildung 8.6 zeigt den gemittelten, mit  $\kappa$  gewichteten experimentellen Distinct Term der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung sowie den optimierten gewichteten intramolekularen differentieller Streuquerschnitt. Aufgrund der viel geringeren Streuleistung der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung und der damit verbundenen größeren Fehlerbehaftung der Daten ist die Anpassung an die experimentelle Streuung nur in einem kleineren Bereich der Impulsänderung  $\kappa$  möglich,

## 8 Methan

als es beim Deuteromethan der Fall ist.

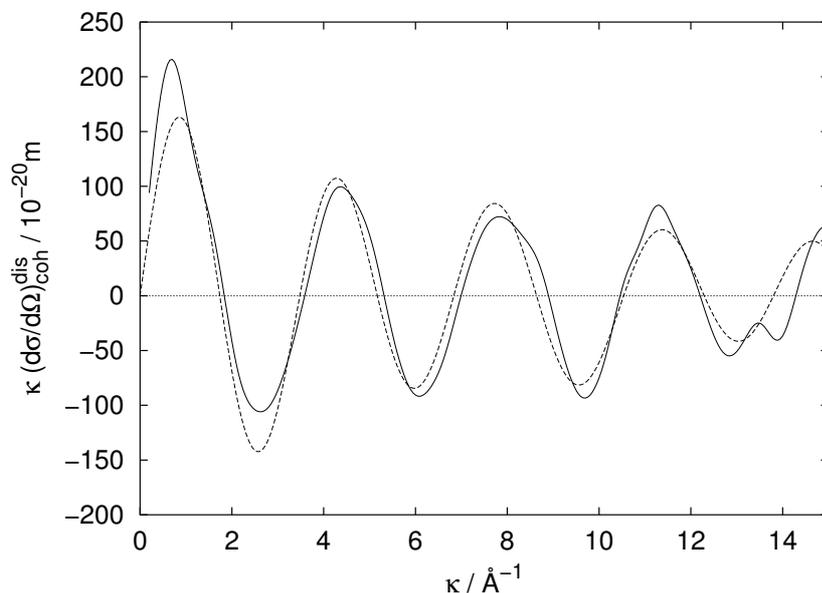


Abbildung 8.6: Experimenteller, mit  $\kappa$  gewichteter Distinct Term der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung (durchgezogene Linie) sowie optimierter und gewichteter intramolekularer differentieller Streuquerschnitt (durchbrochene Linie) bei Zustand II aus Tabelle 5.2.

Bei der Anpassung der Molekülstreuung wurde abermals eine tetraedrische Symmetrie des Methanmoleküls zugrunde gelegt. Außerdem wurde gefordert, daß C-H Bindungsabstände gleich groß sein sollen wie C-D Bindungsabstände. Der aus der Optimierung der Molekülstreuung ermittelte C-H/D Bindungsabstand beträgt  $1.11 \text{ \AA}$ . Somit liegt der aus den Daten der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung ermittelte Bindungsabstand noch im Größenordnungsbereich der Literaturwerte [101–104], die zwischen  $1.09$  und  $1.10 \text{ \AA}$  liegen. Die ermittelten Debye-Waller Faktoren betragen  $n_{\text{CD}} = 0.11 \text{ \AA}$ ,  $n_{\text{CH}} = 0.14 \text{ \AA}$ ,  $n_{\text{DD}} = 0.26 \text{ \AA}$  und  $n_{\text{HH}} = 0.01 \text{ \AA}$ . Mit Ausnahme des letzten Faktors liegen sie somit allesamt um ein Größenordnung höher als es bei den Werten des Deuteromethans der Fall ist. Dies läßt auf eine schlechtere Anpassung an die Streuung schließen, deren Signal-Rausch-Verhältnis deutlich schlechter ist als das der Deuteromethanexperimente.

### Intermolekulare Struktur

In Abbildung 8.7 sind die korrigierten intermolekularen Anteile des differentiellen Streuquerschnitts  $(d\sigma/d\Omega)_{coh}^{inter}$  der verschiedenen untersuchten Zustände der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung dargestellt. Die abgebildeten Streufunktionen wurden mit der Fensterfunktion  $M(\kappa)$  (s. Gleichung 6.10, mit  $\kappa_{max} = 5 \text{ \AA}^{-1}$ ) multipliziert. Wie bei den Experimenten am  $\text{CD}_4$  sind dichteabhängige Unterschiede im intermolekularen differentiellen Streuquerschnitt nur bis ca.  $3 \text{ \AA}^{-1}$  erkennbar (vgl. auch Abbildung 8.3). Die Änderungen in den Streukurven sind noch als systematisch zu erkennen. Allerdings ist die Übereinstimmung der Kurven in Bezug auf ihre Form sehr viel geringer, als es beim Deuteromethan der Fall ist. Besonders der Verlauf der Streukurve des Zustandes II ist auffällig verschieden von den beiden anderen Zuständen.

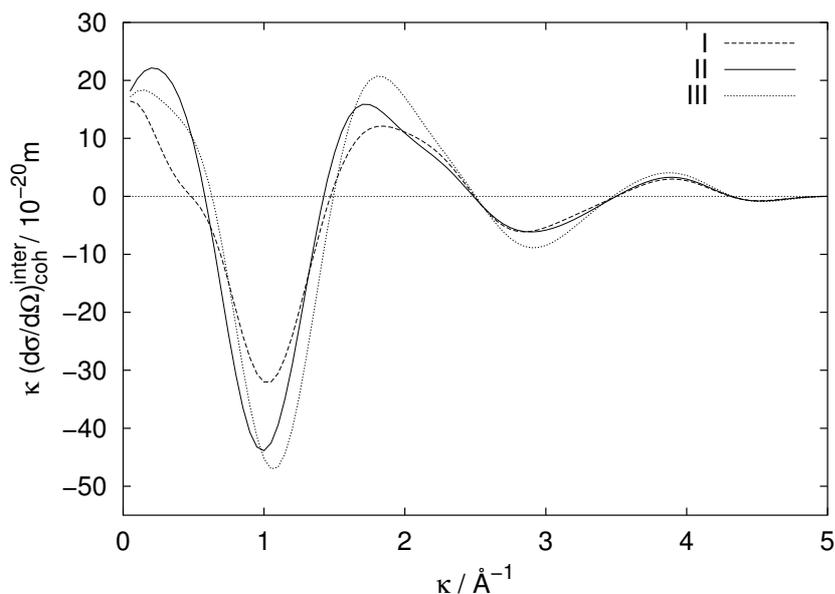


Abbildung 8.7: Korrigierter intermolekularer Anteil aller untersuchter Zustände des experimentellen differentiellen Streuquerschnittes der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung.

Die Amplitude des intermolekularen differentiellen Streuquerschnitts ist um circa eine Zehnerpotenz geringer als beim  $\text{CD}_4$ . Dies läßt sich mit der geringen Anzahl streuender Teilchen erklären: Zur intermolekularen Streuung der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung tragen nur die Kohlenstoffatome bei. Alle Kohlenstoff-Wasserstoff- und Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen liefern ausschließlich einen Beitrag zur intramolekularen Streuung.

## 8 Methan

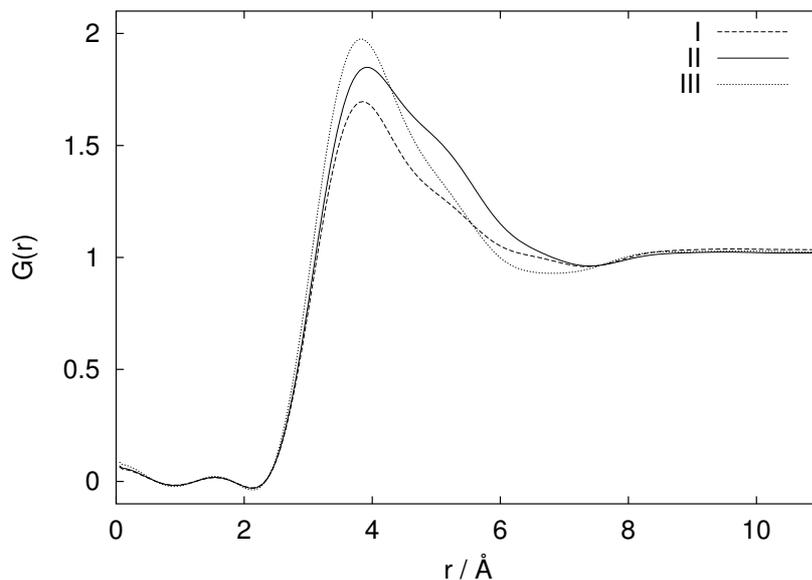


Abbildung 8.8: Intermolekularer Anteil der Gesamtatempaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung aller untersuchter thermodynamischer Zustände.

In Abbildung 8.8 sind die aus den Experimenten an der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung ermittelten Atempaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  zu sehen. Deutlich ist ein Anwachsen des ersten Maximums der Verteilungsfunktion bei  $3.9 \text{ \AA}$  mit der Dichte zu beobachten. Im Vergleich der Zustände mit höchster (Zustand III) und niedrigster Dichte (Zustand I), ist die deutliche Ausbildung eines Minimums bei ca.  $7 \text{ \AA}$  erkennbar. Dies läßt auf eine Erhöhung der Ordnung mit der Dichte des Systems schließen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Änderungen in der Verteilungsfunktion besonders in der Höhe des Maximums und weniger in der Form der Kurven liegen.

Die Atempaarkorrelationsfunktion für Zustand II hingegen unterscheidet sich von den beiden anderen in zwei Merkmalen: Sie zeigt einen sehr viel langsameren Abfall nach dem ersten Maximum der Funktion und das Maximum ist – im Gegensatz zu den anderen Verteilungsfunktionen – leicht zu größeren Werten von  $r$  verschoben. Diese Unterschiede deuteten sich schon im intermolekularen Anteil des differentiellen Streuquerschnitts an (s. Abbildung 8.7): Form und Lage des ersten Minimums bei ca.  $1 \text{ \AA}^{-1}$  sowie des ersten Maximums bei ca.  $2 \text{ \AA}^{-1}$  stimmen dort nur schlecht mit den anderen Streukurven überein. Schon die vollständig korrigierten Rohdaten (s. Abbildung 8.5) zeigen bei kleinen Werten von  $\kappa$  keinen

systematischen Verlauf mit Zunahme der Dichte. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß der Verteilungsfunktion von Zustand II der CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> Mischung mit Skepsis zu begegnen ist.

### 8.2.3 EPSR Simulationen von Methan

Um – trotz des Mißerfolgs der Methan CH<sub>4</sub> Experimente – doch noch die einzelnen Atumpaarkorrelationsfunktionen  $g_{CC}$ ,  $g_{CH}$  und  $g_{HH}$  ermitteln zu können, wurden EPSR Simulationen am Methan durchgeführt. Wie in Kapitel 2.2.3 dargestellt wurde, werden bei dieser Methode die Paarwechselwirkungspotentiale mittels experimentell bestimmter Beugungsdaten iterativ verbessert (engl. *refinement*). Für die Optimierung der aus den Simulationen berechneten Streukurven wurden die experimentell ermittelten, vollständig korrigierten Daten des Deuteromethans und der CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> Mischung verwendet. Trotz der im vorigen Abschnitt geäußerten Skepsis bezüglich der Streudaten des Zustands II der CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> Mischung wurden auch diese Daten für die Simulationen verwendet: Allen Zuständen sollte die gleich Zahl experimenteller Datensätze zugrunde liegen. Außerdem ist die Änderung in den vollständig korrigierten Rohdaten, die den EPSR Simulationen als Grundlage der Optimierung dienen, relativ gering.

Tabelle 8.4: Lennard-Jones Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  sowie Partialladungen  $q$  (in Elektronenladungen) der in den EPSR Simulationen verwendeten Potentiale.

Potentialmodell	Atom	$\sigma / \text{\AA}$	$\epsilon / \text{kJ mol}^{-1}$	$q/e$
Fünf-Zentren [99]	C	3.500	0.2763	-0.24
	H	2.500	0.0126	+0.06
Fünf-Zentren [100]	C	3.207	0.3778	-0.84
	H	2.370	0.1758	+0.21
Ein-Zentren [95]	C	3.817	1.3906	–
Ein-Zentren [96]	C	3.882	1.5043	–

Der EPSR Methode muß – da sie nur eine Verbesserung eines Potentials durchführt – ein Potential vorgegeben werden, s. Abschnitt 2.2.3. Hierzu wurden jeweils zwei am Kohlenstoff zentrierten Ein-Zentren-Potentiale [95, 96] sowie zwei Fünf-Zentren-Potentiale [99, 100] ausgewählt. Alle Potentiale bestehen aus-

## 8 Methan

schließlich aus 12-6 Lennard-Jones Potentialen (s. Gleichung 2.9). Da die EPSR Methode alle Atome als Zentren eines Wechselwirkungspotentials betrachtet, werden auch die am Wasserstoff zentrierten Potentiale optimiert. Dadurch werden die Ein-Zentren-Potentiale durch die EPSR Methode zwangsläufig zu Fünf-Zentren-Potentiale. In Tabelle 8.4 sind die Parameter der in den EPSR Simulationen verwendeten Potentiale aufgelistet. Da EPSR Simulationen nur ein effektives mittleres Potential berechnen und dieses darüber hinaus ausschließlich numerisch, ist die Angabe optimierter Parameter nicht möglich.

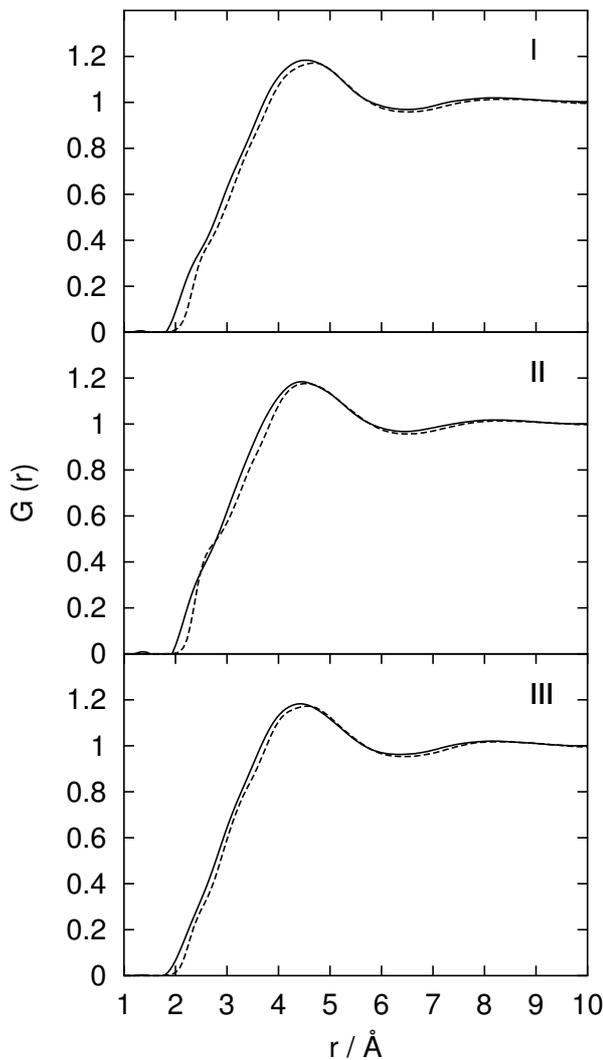


Abbildung 8.9: Vergleich der experimentell bestimmten Gesamtatomparkorrelationsfunktionen  $G(r)$  von Deuteromethan aller untersuchter thermodynamischer Zustände mit den aus den EPSR Simulationen berechneten Korrelationsfunktionen (gestrichelte Linien).

In Abbildung 8.10 sind die experimentell ermittelten sowie die mit dem Potential von Kaminski et al. [99] aus EPSR Simulationen gewonnenen Gesamta-

## 8 Methan

tompaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  von Methan  $\text{CD}_4$  von allen untersuchten Zuständen dargestellt. Die Neutronenbeugungsdaten stammen aus dieser Arbeit, s. Abschnitt 8.2.1. Da die EPSR Methode – unabhängig vom jeweiligen Ausgangspotential – zu sehr ähnlichen Ergebnissen bezüglich des effektiven Potentials kommt, ist die ermittelte Struktur des simulierten Systems nahezu identisch. Somit ist auch die aus den Konfigurationen berechnete Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  – im Rahmen der Genauigkeit der Simulation – identisch. Es wird deshalb darauf verzichtet, die mit den anderen Ausgangspotentialen ermittelten Verteilungsfunktionen abzubilden. Auf Unterschiede in den aus den Simulationen ermittelten Korrelationsfunktionen wird am Ende des Abschnitts noch etwas näher eingegangen. Alle Simulationsdaten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Neutronenbeugungsdaten. Es existieren nur kleine Differenzen zwischen Simulation und Experiment im Anstieg des ersten Maximums der Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion, wobei der größte Unterschied bei der Ausprägung der Schulter der Funktionen des Zustands II zu erkennen ist.

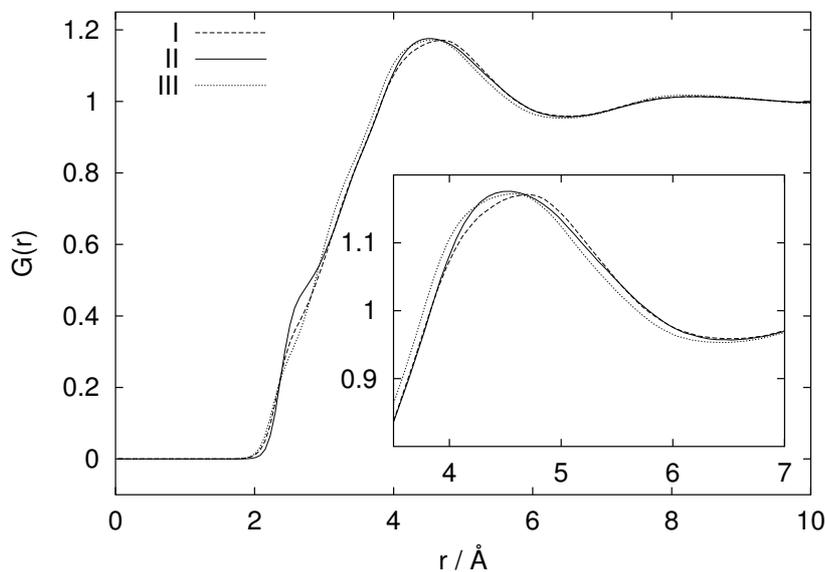


Abbildung 8.10: Vergleich der aus den EPSR Simulationen mit dem Fünf-Zentren-Potential von Kaminski et al. [99] bestimmten Gesamtatompaaarkorrelationsfunktionen  $G(r)$  von Deuteromethan aller untersuchter thermodynamischer Zustände.

Die Abbildung 8.10 zeigt – wiederum stellvertretend für alle untersuchten Po-

## 8 Methan

tentiale – einen direkten Vergleich der mit dem Potential von Kaminski et al. [99] berechneten Verteilungsfunktion aller untersuchter Dichten. Auch bei den Simulationen läßt sich, wie auch bei den experimentellen Daten, die charakteristische Verschiebung des ersten Maximums der Verteilungsfunktion zu kleineren Werten von  $r$  sowie die Vertiefung des Minimums mit zunehmender Dichte erkennen.

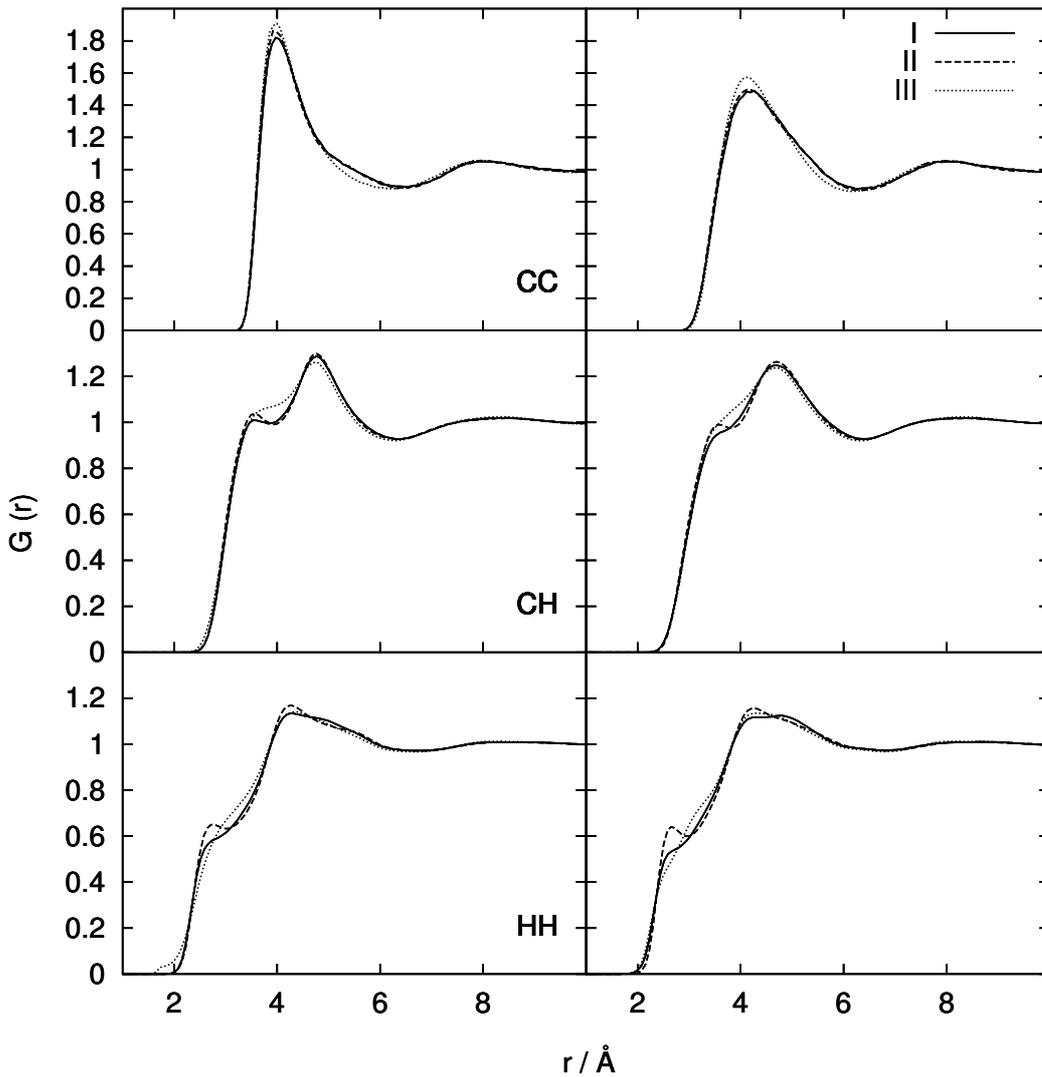


Abbildung 8.11: Vergleich von aus EPSR Simulationen berechneten partiellen Atumpaarkorrelationsfunktionen  $g_{CC}$ ,  $g_{CH}$  und  $g_{HH}$  aller untersuchter thermodynamischer Zustände. Ausgangspotential der Simulationen waren ein Ein-Zentren-Potential (links) sowie ein Fünf-Zentren-Potential (rechts).

## 8 Methan

Die sehr gute Übereinstimmung der berechneten Verteilungsfunktion mit den Neutronenbeugungsdaten des Deuteromethans läßt auf eine sehr gute Wiedergabe der Struktur des Systems durch die EPSR Simulationen schließen. Schaut man sich die aus EPSR Simulationen ermittelten, einzelnen Verteilungsfunktionen  $g(r)$  an, so ergeben sich nur geringfügige Änderungen der Verteilungsfunktionen mit der Dichte. In Abbildung 8.13 sind die mit dem Ein-Zentren-Potential von Trautz et al. [96] sowie dem Fünf-Zentren-Potential von Kaminski et al. [99] ermittelten Verteilungsfunktionen dargestellt. Die Ausprägung der Extrema der Atompaaarkorrelationsfunktion  $g_{HH}$  im Bereich zwischen 2.5 und 4.5 Å geht mit zunehmender Dichte verloren, allerdings verschiebt sich die Lage der Minima und Maxima nicht. Das gleiche gilt für die Atompaaarkorrelationsfunktion  $g_{CH}$  im Bereich 3.0 bis 5.0 Å. Da intermolekulare H-H-Abstände die kürzesten Abstände des Systems sind, läßt dies auf eine zunehmende Unordnung in der räumlichen Anordnung benachbarter Moleküle schließen. Die Verteilungsfunktion  $g_{CC}$  zeigt bei beiden Potentialen nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Dichte des Systems. Es sind jedoch ein schwaches systematisches Anwachsen des Maximums sowie eine Vertiefung des Minimums mit zunehmender Dichte zu beobachten. Da der Anteil der Atompaaarkorrelationsfunktion  $g_{CC}$  zur Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion  $G(r)$  des Deuteromethans nur 4 % beträgt, läßt sich die Wanderung der Extrema der  $G(r)$  des Deuteromethans allein mit der Änderung der Atompaaarkorrelationsfunktion  $g_{CC}$  sicherlich nicht erklären. Auch die Verteilungsfunktionen  $g_{CH}$  und insbesondere  $g_{HH}$  zeigen in diesem Bereich Änderungen mit der Dichte. Die experimentell beobachtete Variation der Funktion  $G(r)$  wird somit durch Änderungen in *allen* Atompaaarkorrelationsfunktionen hervorgerufen.

In diesem Abschnitt wurde die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der EPSR Simulationen mit unterschiedlichen Ausgangspotentialen bisher nur erwähnt, einen Beweis liefert die Abbildung 8.12. Dort werden die Kurven der Atompaaarkorrelationsfunktionen des Zustands II mit dem Potential von Trautz et al. [96] sowie Kaminski et al. [99] direkt verglichen. Die Verteilungsfunktionen  $g_{CH}$  und  $g_{HH}$  zeigen sehr gute Übereinstimmung. Der größte Unterschied findet sich bei der Funktion  $g_{CC}$ . Dies ist nicht überraschend, da die ursprünglichen Potentiale sich besonders im – am Kohlenstoff zentrierten – Potential unterscheiden. Da weiterhin der Anteil der Atompaaarkorrelationsfunktion  $g_{CC}$  zur Gesamtatompaaarkorrelationsfunktion des Deuteromethans sehr gering ist, läßt sich diese mit sehr unterschiedlichen Funktionen  $g_{CC}$  gut nähern. Zwischen den Ergebnissen der

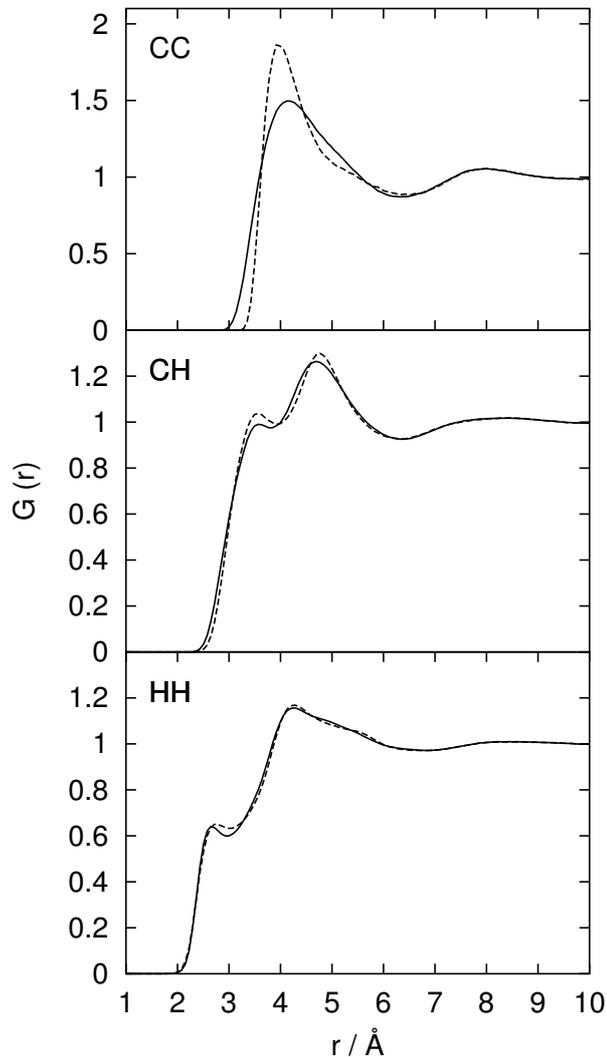


Abbildung 8.12: Vergleich der aus EPSR Simulationen bestimmten Atompaaarkorrelationsfunktionen  $g_{CC}$ ,  $g_{CH}$  und  $g_{HH}$  des Zustands II mit verschiedenen Ausgangspotentialen (durchgezogene Linie: Fünf-Zentren-Potential [99], gestrichelte Linie: Ein-Zentren-Potential [96]).

zwei verschiedenen Ein-Zentren-Potentialen besteht sehr gute Übereinstimmung. Der Übersichtlichkeit wegen wird hier auf eine Darstellung weiterer Verteilungsfunktionen verzichtet. Gleiches gilt auch für die Ergebnisse der Fünf-Zentren-Potentiale.

Vergleicht man schließlich die mit den Ein-Zentren-Potentialen und den Fünf-Zentren-Potentialen ermittelten Atompaaarkorrelationsfunktionen  $g_{CC}$  mit den aus der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung experimentell ermittelten Funktionen (s. Abschnitt 8.2.2), so schneidet das Mehrzentrenpotential bezüglich der Form der Verteilungsfunktion besser ab; s. Abbildung 8.13. Die Maxima des Mehrzentrenpotentials sind deutlich breiter als beim Ein-Zentren-Potential und ähneln mehr den expe-

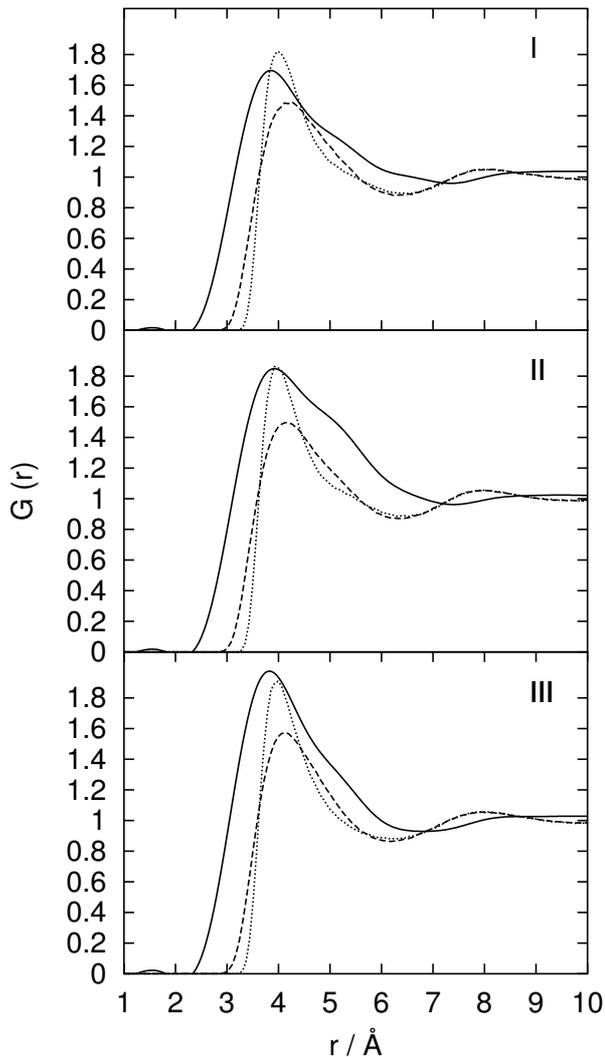


Abbildung 8.13: Vergleich der experimentell bestimmten Atmpaarkorrelationsfunktion  $g_{CC}$  mit aus EPSR Simulationen berechneten; Potentiale s. Text. Die durchgezogene Linie stammt von Neutronenbeugungsexperimenten, die gestrichelte vom Fünf-Zentren-Potential [99] und die gepunktete vom Ein-Zentren-Potential [96].

rimentellen Ergebnissen. Allerdings ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in beiden Fällen nicht besonders gut. Dies liegt zum einen sicherlich an dem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis der Daten der  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung. Desweiteren kann auch die Methode der Optimierung allein über Fehlerquadrate zu diesem Ergebnis beitragen: Eventuell müßten hier noch weitere Konvergenzkriterien zur EPSR Methode hinzugenommen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die EPSR Methode im Falle des Deuteromethans hervorragende Ergebnisse in Hinblick auf die Übereinstimmung der Verteilungsfunktion liefert. Die Unterschiede in den Verteilungsfunktionen  $g_{CC}$  erlauben allerdings die Schlußfolgerung, daß die Resultate EPSR Methode von

## 8 Methan

der Wahl des Ausgangspotentials abhängig ist. Eine vollständige Konvergenz zu exakt *einem* optimierten Potential ist somit nicht unbedingt gegeben.

## 9 Zusammenfassung

Das Zusammenspiel von Neutronenbeugungsexperimenten und Computersimulationen erweist sich als äußerst produktiv hinsichtlich der Untersuchung der Struktur von Fluiden. Durch Hochdruckneutronenbeugungsexperimente sind Strukturinformationen wie der Distinct-Term bzw. die Gesamtatompaarkorrelationsfunktionen für einem großen Bereich thermodynamischer Zustände zugänglich. Die experimentellen Daten können mit Hilfe von Computersimulationen genauer interpretiert und analysiert werden.

Zu früheren Hochdruckmessungen an flüssigem und überkritischem Fluorwasserstoff wurden *ab initio* Molekulardynamik Simulationen nach der Methode von Car und Parrinello durchgeführt. Diese beschreiben die deutliche Änderung der Struktur des Systems sehr gut. Wegen des großen rechnerischen Aufwands, der mit *ab initio* Simulationen verbunden ist, wurden diese am *HLRS*, dem Stuttgarter Höchstleistungsrechenzentrum, durchgeführt. Es wurde außerdem eine Analyse der vom Fluorwasserstoff gebildeten Assoziante durchgeführt. Sie zeigt, daß die Größe der Agglomerate mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dichte abnimmt. Aus den aussagekräftigen *ab initio* Simulationen konnten außerdem die Änderung des Bindungsabstandes und des Dipolmoments des Fluorwasserstoffmoleküls mit Temperatur und Dichte hervorragend beschrieben werden. Darüber hinaus konnten noch dynamische Größen wie der Diffusionskoeffizient und das Power-Spektrum bestimmt werden. Die gewonnenen Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten, soweit diese existieren. Teilweise müssen die simulierten Werte noch durch Experimente bestätigt werden.

Zugleich wurden für diese thermodynamischen Zustände von Fluorwasserstoff auch *force field* Simulationen mit zwei bekannten Paarpotentialen gemacht. Außerdem wurde in dieser Arbeit ein neues Paarpotential vorgestellt. Die Struktur des Fluorwasserstoffs wurde am besten durch das in dieser Arbeit vorgestellte Potential beschrieben. Nicht alle Paarpotentiale konnten die mikroskopische

## 9 Zusammenfassung

Struktur befriedigend beschreiben. Nur bei einem Potential waren Aussagen über Bindungslänge und Dipolmoment möglich, die Resultate waren - im Gegensatz zu den Car-Parrinello Simulationen - aber nicht befriedigend.

Bei mehrtägigen Aufenthalten am Forschungsreaktor am Institut Laue-Langevin in Grenoble (Frankreich) und der Spallationsquelle *ISIS* nahe Oxford (England) wurden Neutronenbeugungsexperimente an Fluorwasserstoff in der Gasphase und an überkritischem Methan durchgeführt. Für die Neutronenbeugungsexperimente im Gas-Flüssigkeits-Koexistenzbereich des Fluorwasserstoffs wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe eine neue Hochdruckapparatur aus Kupfer entwickelt. Die experimentellen Daten gasförmigen Fluorwasserstoffs weisen eine starke Abhängigkeit der Nahordnung mit der Dichte des Systems auf. Zu diesen Zuständen wurden wiederum *force field* Molekulardynamik Simulationen durchgeführt. Die Änderungen der experimentellen Daten konnten unter anderem mit Hilfe des neuen Potentials erklärt werden. Auch bei den gasförmigen Zuständen zeigt sich eine deutliche Abnahme der Größe der Agglomerate mit abnehmender Dichte. Es konnte gezeigt werden, daß auch die Gasphase aus kurzen Fluorwasserstoffketten besteht; es existieren aber auch oligomere Ringe.

Die Neutronenbeugungsmessungen an Deuteromethan und Methan vervollständigen eine Reihe von Experimenten, mit der partielle Strukturelemente (einzelne Atumpaarkorrelationsfunktionen) eingehender untersucht werden sollten. Weiterhin sollten die bereits ermittelten Streudaten einer  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  Mischung ausgewertet werden. Die Daten der Experimente an reinem Methan erwiesen sich wegen der hohen inkohärenten Streuung des Wasserstoffs als nicht verwertbar. Genauere Strukturinformationen konnten schließlich mit Hilfe von EPSR Simulationen erhalten werden. Die auf der Monte-Carlo Methode basierenden EPSR Simulationen führen eine Verbesserung gegebener Paarpotentiale mit Hilfe von experimentellen Streudaten durch. Die EPSR Simulationen beschreiben die Strukturänderungen des Methan gut.

Es konnte gezeigt werden, daß Systeme mit einfachen intermolekularen Wechselwirkungen mit Paarpotentialen ausreichend gut beschrieben werden können. Die Ergebnisse der Simulationen entfernen sich dabei unterschiedlich stark von den experimentellen Ergebnissen, abhängig vom Referenzpunkt des Potentials. Bei komplexeren intermolekularen Wechselwirkungen versagen Paarpotentiale im allgemeinen. Die Struktur fluiden Fluorwasserstoff wird durch *ab initio* Simulatio-

## 9 Zusammenfassung

nen deutlich besser wiedergegeben, als es Paarpotentiale vermögen. Außerdem besitzen die Car-Parrinello Simulationen die Fähigkeit, umfassende Aussagen über die Struktur und Dynamik von Systemen zu machen. Aufgrund von Beschränkungen, die Modellen auferlegt werden – wie beispielsweise ein fester Bindungsabstand – ist das bei den *force field* Simulationen nicht unbedingt möglich.

# 10 Abstract

## Introduction

The part which liquids play in chemistry is enormous. So, the solvent can influence yield and distribution of the products of a reaction substantially. The so called ‚biological‘ processes of life are in fact chemical reactions in water as solvent. Pressure, temperature, and density can change the physical properties of a liquid immensely. Therefore, some technical processes are carried out with supercritical solvents, see e.g. the caffeine extraction with carbon dioxide.

From the examples given in the introductory part the outstanding importance of fluids can be seen. Fluids are often described by macroscopic models deduced from continuum mechanics. But these rather coarse models do not allow the exact description of the properties of a fluid. For example, the knowledge of macroscopic properties of water – like density or the dielectric constant – does not imply any information on the local structure of the system. One cannot deduce the arrangement of the molecules from these quantities.

Therefore, new models have been developed in the last decades, where atoms play a central part. The use of the basic building blocks of matter enables us to describe properties and the structure of a system more precisely. An important fact which made this developments possible is the rapidly growing computational power.

Important knowledge of disordered fluid systems can be obtained from the local structure of the system. The local structure can be determined by X-Ray and neutron diffraction experiments. Especially, the combination of scattering experiments with variation of thermodynamic states is a powerful tool.

Deeper insight and additional information of the system can be obtained by molecular simulations. Especially, the combination of diffractions experiments and simulation techniques is immensely productive. The comparison of structural data determined by simulations with data obtained from scattering experiments

is an unique tool to assess the quality of a simulation.

The system of interest strongly influences the choice of the simulation method. A weakly interacting system, where van-der-Waals forces predominate, can often be described by simple pair potentials with good accuracy. But the pair potentials often fail, if there are dipoles, electric charges, polarizable molecules, or even systems with hydrogen bonds. Then, more sophisticated models using quantum mechanics have to be used. Methane is a representative of a system with weak interactions, whereas hydrogen fluoride with its unequalled ability to form hydrogen bonds has extreme complex intermolecular interactions. Therefore, these two substances have been chosen for the structural investigations of this thesis.

There were two main tasks to perform: First, experimental structure data of liquid and supercritical hydrogen fluoride should be investigated in more detail with computer simulations. Moreover, neutron diffraction experiments in the fluid-gas coexistence region of hydrogen fluoride should be performed. Thereby, the small scattering intensities require a very high neutron flux. Only the high flux reactor at the Institute Laue-Langevin (*ILL*) at Grenoble (France) and the spallation source *ISIS* near Oxford (Great-Britain) offer such a high flux. Therefore, all neutron diffraction experiments were carried out at these institutions. The data obtained from the experiments on gaseous hydrogen fluoride should also be interpreted making use of simulations.

Second, the structure of supercritical methane should be investigated. Therefore, neutron diffraction experiments on methane and methane- $d_4$  were performed. Moreover, experimental data from a scattering experiment on a methane  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  mixture should be analyzed. The results from the experiments on methane should be interpreted by computer simulations, too. As the two substances enormously differ in their properties, different simulation techniques as force field and *ab initio* molecular dynamics as well as the recently developed EPSR method (effective potential structure refinement) were used.

## Liquid and Supercritical Hydrogen Fluoride

Liquid and supercritical states of hydrogen fluoride (s. Table 10.1) were investigated with force field simulations using two potentials from literature. One of the potentials was adapted, and simulations were carried out with this new potential, too. The newly developed potential proofed to give the best classical description

Table 10.1: Temperature  $T$ , particle density  $C$ , and pressure  $p$  of the investigated states of hydrogen fluoride. Liquid and supercritical states are denoted by Roman numbers, gas states by letters.

State	$T / \text{K}$	$C / \text{nm}^{-3}$	$p / \text{bar}$
I	300	29.0	>2
II	373	24.0	>12.0
III	473	24.0	319.0
IV	473	19.5	166.0
V	473	12.0	84.0
VI	473	7.1	78.0
A	443	2.378	46
B	453	3.913	56
C	457	5.268	60

of the structure of the system by classical methods. Moreover, *ab initio* simulations based on the Car-Parrinello method were performed for the states II, III, and IV. In fact, the *ab initio* simulations described the structure of the system with high accuracy, much better than the force field simulations.

Information on the structure of a system is given by the total correlation function  $G(r)$ , which can be obtained by diffraction experiments as well as simulations.  $G(r)$  is a distribution function, which describes the probability to find a particle at a given distance  $r$ . As it is normalized to average density of the system, its limit for large distances is unity. In fact,  $G(r)$  is the weighted sum of individual distribution functions, which describe the three kinds of atom pair distances occurring in a binary substance like hydrogen fluoride and methane. To complete the picture, the weights are given by products of scattering lengths of the involved atom pairs.

The total correlation function  $G(r)$  of states II, III, and IV as well as former neutron diffraction data is shown in Figure 10.1. In addition, the correlation functions for ambient conditions are shown; the broken line comes from a force field simulation. From Figure 10.1 it is clear to see that the *ab initio* simulations describe the structure satisfactorily, whereas the force field method fails in general. Despite the complete failure of the model potential to describe the structure to

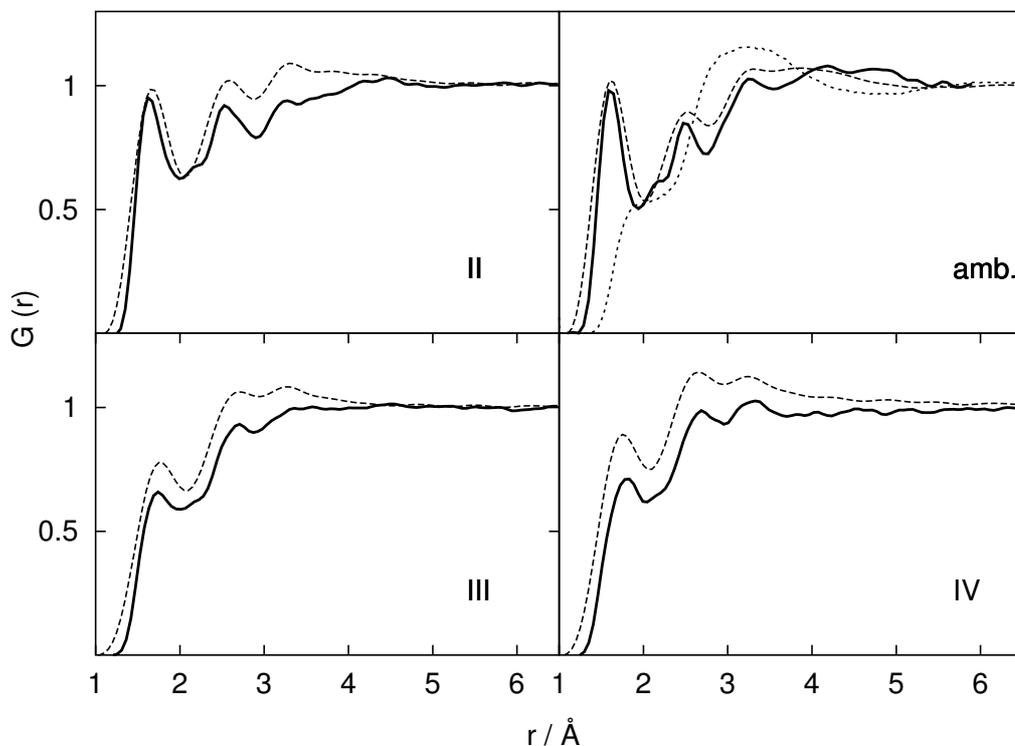


Figure 10.1: Total correlation function of liquid and supercritical states of hydrogen fluoride; s. Tab. 10.1 for reference. Solid lines represent simulations, dashed lines scattering experiments. In addition, the correlation functions for ambient conditions are shown; the dotted line represents a force field simulation.

be seen in Figure 10.1, other potentials are able to give a better picture of the structure. Nevertheless, the force field simulations were significantly inferior in quality to the Car-Parrinello simulations.

The structure of liquid and supercritical hydrogen fluoride is predominated by twisted, winding zigzag chains. Figure 10.2 may serve as a qualitative impression for the bent, branched and entwined chains of different length of which the liquid is made up. To get more detailed information about the structure, an algorithm to analyze the agglomerates was developed. Thus we were able to get further information about the strength of the formed hydrogen bonds as well as their number per particle. Also the size of the formed agglomerates and the dependence of the properties on temperature and density could be determined. As in the case of the correlation functions, the force field potentials give strongly different results.

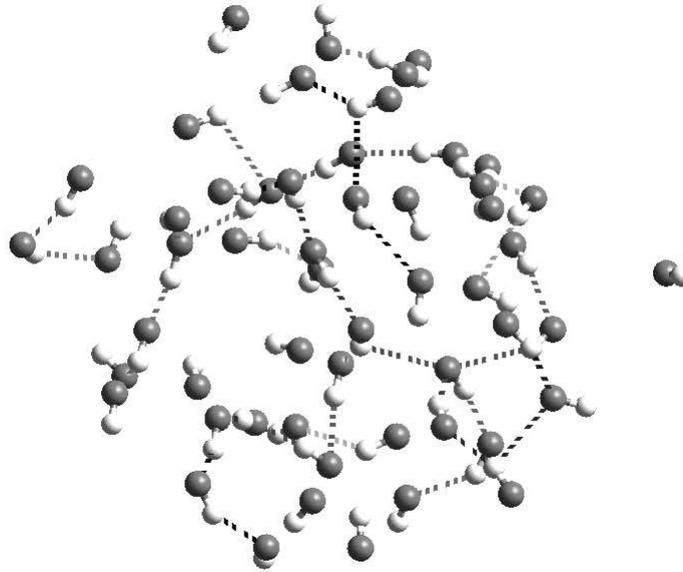


Figure 10.2: Instantaneous configuration of fluid hydrogen fluoride.

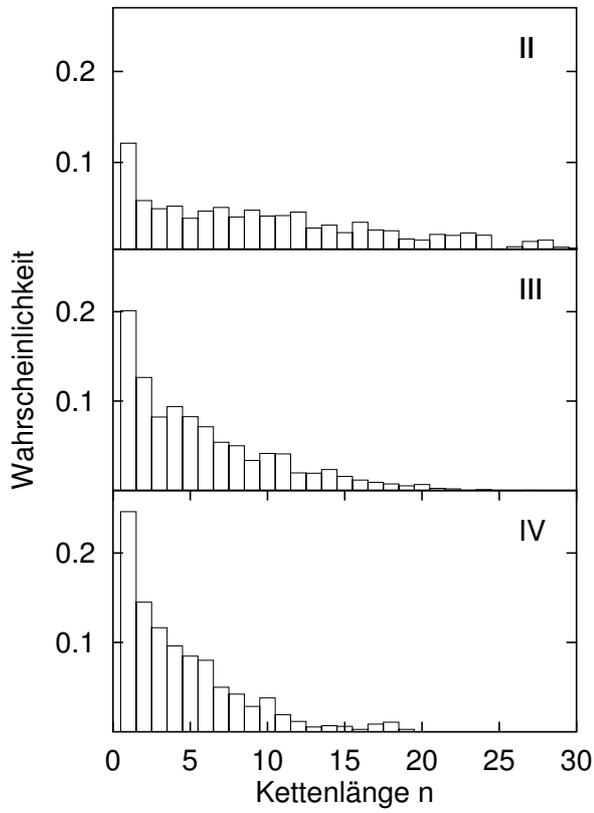


Figure 10.3: Distribution of HF molecules in chains of length  $n$ .

Moreover, we were able to determine the distribution of the molecules on chains of different length. Figure 10.3 shows the probability to find a molecule in a chain of length  $n$ , where  $n$  is the number of molecules the chain is made up of. We observed, that the chains shorten with rising temperature and decreasing density. The values shown in Figure 10.3 come from the performed *ab initio* simulations. The algorithm also allows to calculate intermolecular HF $\cdots$ HF angles. These show good agreement for all investigated states with the value determined for the solid.

Apart from the determination of the structure, we were able to obtain several other physical properties of the system. From all simulations – force field as well as *ab initio* simulations – diffusion coefficients were determined. These show good agreement in the order of magnitude, not depending of the simulation technique which was used. The diffusion coefficients increase with increasing temperature and decreasing density. Furthermore, the Car-Parrinello simulations and simulations using a polarizable model allowed the calculation of the dipole moment of the hydrogen fluoride molecule. Here, only the results of the *ab initio* simulation were satisfying, whereas the force field simulation failed completely. From these two kinds of polarizable simulations we also calculated the power spectra of the system. The calculated spectra also indicate a weakening in the strength of the hydrogen bonds with increasing temperature and decreasing density.

## Gaseous Hydrogen Fluoride

To determine the gas phase structure of hydrogen fluoride, neutron scattering experiments on deuterium fluoride in the gas-liquid coexistence region were performed; see Table 10.1 for reference of states. The experiments were carried out at instrument *D4C* at *ILL*.

The raw data was corrected for absorption and multiple scattering, afterwards the scattering of the container was subtracted. Then the data was converted to  $\kappa$ -space, where  $\kappa$  is the momentum transfer. A fit was performed to obtain the scattering of the molecule itself. The  $\kappa$  weighted diffraction data as well as the fit of the molecular scattering is shown in Figure 10.4. Then, the scattering of the molecule was subtracted from the corrected data. The residuary scattering stems solely from intermolecular interactions. Before converting the function to real space via a Fourier transformation, the scattering function was multiplied with a

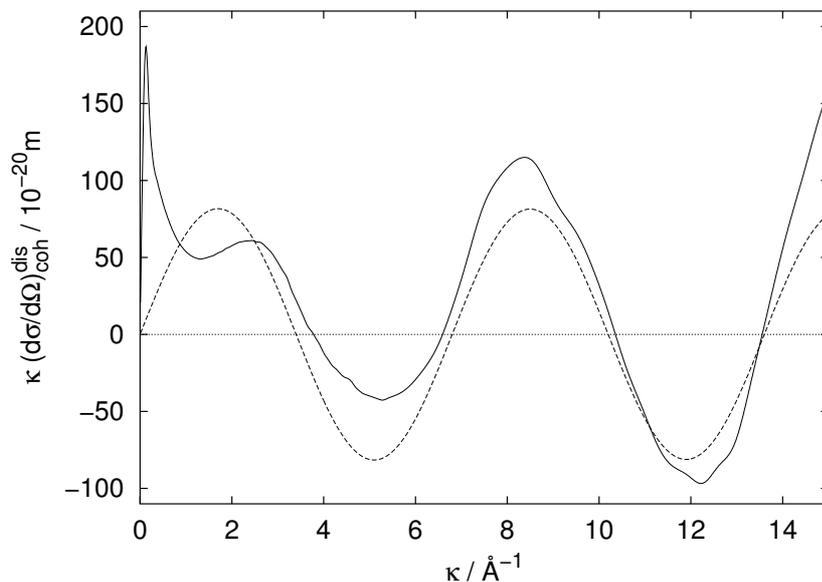


Figure 10.4: Corrected  $\kappa$ -weighted scattering intensity and molecular fit of hydrogen fluoride at state B; see Table 10.1 for reference of states.

window function to minimize truncation effects caused by finite data range. The Fourier transformation yields the total correlation function  $G(r)$ , which is shown in Figure 10.5.

From Figure 10.5 a strong increase of the correlation function with decreasing density is clear to see. This indicates that, with decreasing density, the environment very close to a molecule becomes more and more populated compared to regions farer away. Therefore, the aggregates built by the HF molecules have to become smaller. The slow decay of the distribution function is a hint for an increasing number of more or less isolated molecules. There is still a further hint for the shrinking aggregates: The height of the first maximum, which originates from the closest intermolecular  $\text{H}\cdots\text{F}$  distances, becomes higher with decreasing density as the second maximum. Therefore, the population of the second shell decreases and the formed agglomerates become smaller.

For all investigated states force field simulations were performed with potentials which were able to describe the structure of liquid and supercritical hydrogen fluoride approximately. Once again, the best description of the structure of the gaseous states was given by the potential developed in this work. The simulations confirmed that even the gas phase of hydrogen fluoride is made up of small ag-

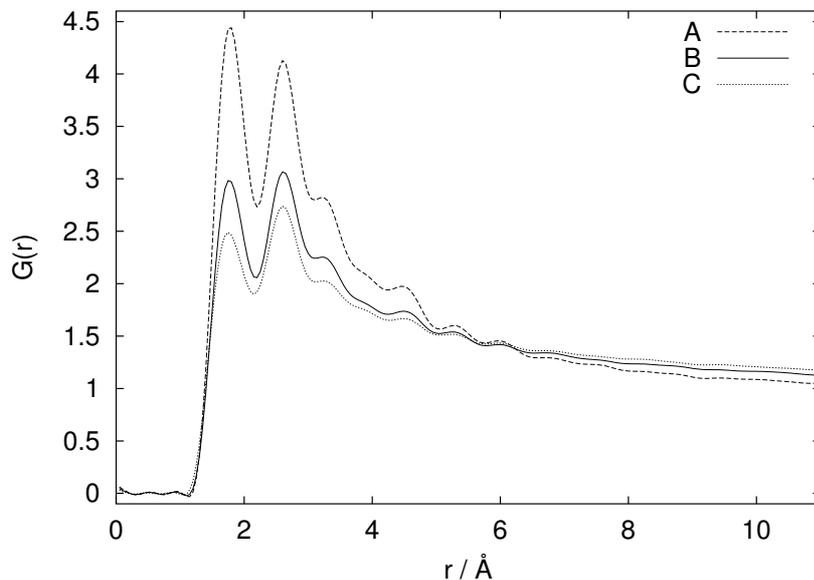


Figure 10.5: Total correlation functions of hydrogen fluoride in the gas phase. The data was obtained from neutron scattering experiments performed at  $D4c$  at  $ILL$ .

glomerates. Small chains and small rings dominate the gaseous states; concerning the rings especially the ones consisting of three and four HF molecules seem to be very stable. In addition to the structure, the same physical properties as for the liquid and supercritical states were determined.

## Supercritical Methane

Neutron diffraction experiments on methane and methane- $d_4$  were performed at the diffractometer *SANDALS* at the pulsed neutron source *ISIS*. Furthermore existing diffraction data on a mixture of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CD}_4$  (the mixture consisted of 36 % methane- $d_4$  and 64 % methane) were analyzed. All experiments were carried out at the thermodynamic states given in table 10.2. The scattering data of the experiments on methane showed an inelastic interaction between the neutron beam and the hydrogen atoms. As this phenomenon shifts in  $\kappa$ -space depending on the scattering angle, the data obtained by this experiment could not be evaluated.

Figure 10.6 shows the total correlation functions of methane- $d_4$ . The functions were obtained in the same way as in the case of gaseous hydrogen fluoride; see above for description. The diffraction data from the isotope mixture was also

Table 10.2: Thermodynamic state, temperature  $T$ , particle Density  $\rho$  and pressure  $p$  of the investigated states of methane. The values of the density of the  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  mixture were calculated from the density of methane assuming identical particle density.

State	$T / \text{K}$	$C / \text{nm}^{-3}$	$\rho_{\text{CH}_4} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{\text{CH}_4/\text{CD}_4} / \text{g cm}^{-3}$	$p / \text{bar}$
I	370	8.36	0.216	0.235	510
II	370	9.19	0.248	0.270	610
III	370	10.20	0.272	0.296	770

analyzed in this way. Because of the ratio of the isotopes, the experiment yielded directly the carbon-carbon correlation function  $g_{\text{CC}}$ . The obtained data for methane- $d_4$  is in very good agreement with neutron diffraction data from the literature.

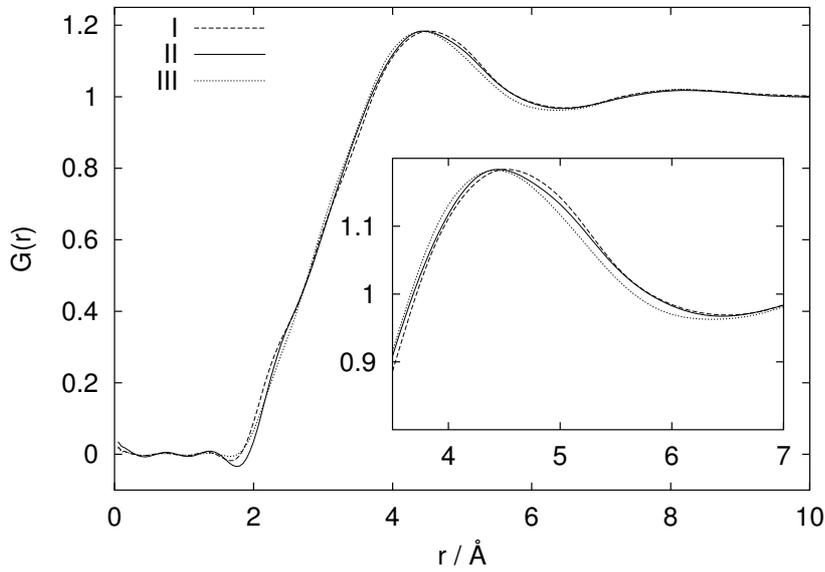


Figure 10.6: Total correlation function of methane- $d_4$  from neutron scattering experiments performed at the pulsed neutron source *ISIS*.

To obtain a more detailed picture of the structure of fluid methane, simulations based on the EPSR method of Soper were performed. The method takes experimental diffraction data into account and thereby determines a refined ef-

fective potential for the simulations. These force field simulations were able to reproduce the structure of fluid methane in high precision. Thus, the individual atom correlation functions and their variations with density could be determined.

Unlike as in the case of the force field simulations of hydrogen fluoride, the structure of fluid methane is described very good by the force field simulations. There, the complex behavior of the highly polarizable system was only described satisfactorily by the *ab initio* method of Car and Parrinello. But the more simple interactions which occur in methane are well reproduced by the force field potentials.

## **Summary**

Neutron diffraction experiments on gaseous hydrogen fluoride and supercritical methane were performed. Moreover, the experimental data as well as diffraction data of hydrogen fluoride from literature were interpreted by computer simulations. The combination of these two methods proofs once more to be a powerful tool for the investigation of fluids.

# Anhang A - Computersimulationen

```
#
# if __name__ == '__main__':
a = Analyze('hf_I_nvt_01.crd', 19.999, 500, 1)
rmax = 9.5
nobins = 250
while (a.PrepareConfiguration()):
    print "\n\n*****"
    print " conf. # ", a.confcounter
    print "*****"
    print "box length is... ", a.box
    print "calculating distances... uhhhh...."
    a.GetDistances()
    a.RDBF(rmax, nobins)
    print "calculating bonds..."
    a.GetBonds()
    print "bond break... ",
    a.BreakBond()
    print "looking for chains... (dist. 2.2 A)"
    a.ChainSearch(2.2)
    print "\nperforming analysis... jep!"
    a.ChainAnalysis()
    a.PushBack(a.box[0])
print "\n\n*****"
print " FINAL RESULTS !!!"
print "*****"
print "\noverall distribution of chain lengths:"
for i in xrange(54):
    print i, a.chainLengthOccurence[i]
print "\nProbability for # bonds per particle (hydrogen):"
for i in xrange(4):
    print i, a.hydrogenConnectivity[i] / a.confcounter / a.natoms * 2
print "\nProbability for # bonds per particle (flourine):"
for i in xrange(4):
    print i, a.fluorineConnectivity[i] / a.confcounter / a.natoms * 2
print "\nnumber of counted rings is ", a.ringcounter
print "number of counted artis is ", a.articounter
a.RDBFResult(rmax, nobins, 'rdbf')
```

Abbildung 10.7: Kettensuchalgorithmus von *Analyze*.

## Anhang A

```
&CP2K
  PROGRAM   FIST
  PROJECT   hf
  IOLEVEL   1
&END

&CNTL
  simulation      md                molecular dynamics
  units           kelvin
  ewald_type      ewald             ewald summation
  ewald_param     0.4 25
&END

&MD
  ensemble:      nvt                ensemble type (nve,nvt)
  steps:         100000.            total number of steps
  timestep:      2.0                time step [fs]
  temperature:   473.               temperature [K]
  restart:       posvel             start type (pos,posvel)
  constraints:   on                 constraints on bonds
  lrc:           on                 long range corrections
  shake:          1.e-10
  cell:          1 1 1
  verlet_skin    1                  verlet list
  nose_parameter &                  nose-hoover thermostats
  length:        3                  &
  Yoshida:       3                  &
  timecon:       500.               &
  mts:           2
  barostat_parameter: &            barostat
  pressure:      0.                 &
  timecon:       1000.
  print files    50
  print screen   10

&END
```

Abbildung 10.8: Beispiel für ein Steuerfile des Programmes *cp2k*.

# Anhang B - Konstanten

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 10.1: 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 D4C mit einer Wellenlänge des einfallenden Neutronenstrahls von  $\lambda = 0.71166 \text{ \AA}$ .

Zustand	A	B	C
Temperatur $T$ / K	443	453	457
Druck $p$ / bar	46	56	60
Teilchendichte $C$ / $\text{nm}^{-3}$	2.378	3.913	5.268
Massendichte $\rho$ / $\text{g cm}^{-3}$	0.0829	0.1365	0.1847
Schwächungskoeff. $\mu_S = \mu_T$ / $\text{cm}^{-1}$	0.0277	0.0456	0.0614
$C \sum b_{koh}^2$ / $\text{m}^{-1}$	0.3614	0.5944	0.8002
$m_{eff}$ / a.m.u.	3.2	3.2	3.1
$\lim_{\kappa \rightarrow 0} (\frac{d\sigma}{d\Omega})_{koh}$ / $10^{-30} \text{ m}^2$	750	2080	3790
$\sum b_{koh}^2$ / $10^{-30} \text{ m}^2$		76.5	
$\sum b_{ink}^2$ / $10^{-30} \text{ m}^2$		16.3	

## Anhang B

Tabelle 10.2: Zusammenfassung der zur Auswertung der Messung an Methan verwendeten Konstanten. Deut.: Deuteromethan; Misch.: CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> Mischung mit 36 % Methan CD<sub>4</sub>;  $(d\sigma/d\Omega)_{koh}$ : kohärenter differentieller Streuquerschnitt;  $b_{koh,ink}$ : kohärente und inkohärente Streulängen. Experiment am Diffraktometer SANDALS.

Zustand	I	II	III
Temperatur $T$ / K	370	370	370
Druck $p$ / bar	510	610	770
Teilchendichte $C$ / nm <sup>-3</sup>	8.36	9.19	10.20
$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh} / 10^{-30} \text{ m}^2$ (Deut.)	498	407	318
$C(\sum b_{koh})^2$ (Deut.) / m <sup>-1</sup>	9.287	10.209	11.331
$C(\sum b_{koh})^2$ (Misch.) / m <sup>-1</sup>	0.3726	0.4096	0.4546
$\sum b_{koh}^2 / 10^{-30} \text{ m}^2$ (Deut.)		222.2	
$\sum b_{ink}^2 / 10^{-30} \text{ m}^2$ (Deut.)		65.4	
$\sum b_{koh}^2 / 10^{-30} \text{ m}^2$ (Misch.)		144.6	
$\sum b_{ink}^2 / 10^{-30} \text{ m}^2$ (Misch.)		1658.9	

Tabelle 10.3: Zusammenfassung der zur Auswertung notwendigen Konstanten des Vanadiumstabs und der Druckzellen aus Ti/Zr-Legierung und Kupfer. Angaben für eine Wellenlänge von  $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ .

	Vanadium	Ti/Zr	Kupfer
Teilchendichte $C$ / nm <sup>-3</sup>	72.2	50.8	84.5
Massendichte $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	6.11	5.23	8.92
Schwächungskoeff. $\mu_S$ / m <sup>-1</sup>	36.8	25.6	67.9
Schwächungskoeff. $\mu_T$ / m <sup>-1</sup>	51.1	33.7	80.3

# Literaturverzeichnis

- [1] D. Frenkel und B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego (1996).
- [2] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [3] A. K. Soper, Empirical Potential Monte Carlo Simulation of Fluid Structure, *Chem. Phys.*, **202** (1996) 295.
- [4] A. K. Soper, Tests of the Empirical Potential Structure Refinement Method and a new Method of Application to Neutron Diffraction Data on Water, *Mol. Phys.*, **99** (2001) 1503.
- [5] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, Wiley Interscience, New York (1997).
- [6] J. E. Lennard-Jones, The Determination of Molecular Fields: I. From the Variation to the Viscosity of a Gas with Temperature; II. From the Equation of State of a Gas, *Proc. Roy. Soc.*, **106A** (1924) 441.
- [7] F. London, Properties and Applications of Molecular Forces, *Zeit. Physik. Chem. B*, **11** (1930) 222.
- [8] D. A. Case, D. A. Pearlman, J. W. Caldwell, T. E. C. III, J. Wang, W. S. Ross, C. L. Simmerling, T. A. Darden, K. M. Merz, R. V. Stanton, A. L. Cheng, J. J. Vincent, M. Crowley, V. Tsui, H. Gohlke, R. J. Radmer, Y. Duan, J. Pitera, I. Massova, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner und P. A. Kollman, *AMBER 7*, University of California, San Francisco (2002).
- [9] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston (1983).

## Literaturverzeichnis

- [10] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford Press, 1983 (Oxford, New York).
- [11] R. Car und M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985) 2471.
- [12] D. Remler und P. Madden, Molecular Dynamics without Effective Potentials via the Car-Parrinello Approach, *Mol. Phys.*, **70** (1990) 921.
- [13] D. Marx und J. Hutter, *Ab initio* Molecular Dynamics: Theory and Implementation, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Hg. J. Grotendorst, Publication Series of the John von Neumann Institute of Computing, Jülich (2000).
- [14] M. Reichtin, A. Renninger und B. Averbach, The molecular beam spectrum and the structure of the hydrogen fluoride dimer, *J. Non-Cryst. Solids*, **15** (1974) 74.
- [15] M. Reichtin, A. Renninger und B. Averbach, Monte Carlo models of atomic arrangements in arsenic-selenium glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **16** (1974) 1.
- [16] J. P. Hansen und I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London (1986).
- [17] R. Scherm und B. Fåk, *Neutrons*, Band 1, ILL, Grenoble (1990).
- [18] P. Chieux, Liquid structure investigation by neutron scattering, in *Topics in Current Physics: Neutron Diffraction*, Hg. H. Dachs, Band 6, Springer-Verlag, Berlin (1978).
- [19] C. Windsor, *Pulsed Neutron Scattering*, Academic Press, London (1981).
- [20] P. A. Egelstaff, Neutron Scattering, in *Methods of Experimental Physics*, Hg. K. Sköld und D. L. Price, Band 23, Academic Press, London (1987).
- [21] W. Marshall und S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [22] P. Chieux, Introduction to accurate structure factor measurements of disordered materials by neutron scattering, *J. Mol. Struct.*, **296** (1993) 177.

## Literaturverzeichnis

- [23] V. F. Sears, Neutron Scattering Lengths and Cross Sections, *Neutron News*, **3** (1992) 3.
- [24] H. C. Andersen, Molecular Dynamics at Constant Pressure and/or Temperature, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 2384.
- [25] S. Nosé, A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Method, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 511.
- [26] S. Nosé, A Molecular Dynamics Method for Simulation in the Canonical Ensemble, *Mol. Phys.*, **52** (1984) 255.
- [27] W. G. Hoover, Constant Pressure Equations of Motion, *Phys. Rev. A*, **34** (1986) 2499.
- [28] S. Nosé, An Extension to the Canonical Ensemble Molecular Dynamics Method, *Mol. Phys.*, **57** (1986) 187.
- [29] P. P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, **64** (1921) 253.
- [30] H. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, 5. Auflage, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1994).
- [31] C. J. Mundy, persönliche Mitteilung, (2000).
- [32] P. Jedlovsky und R. Vallauri, Computer Simulation Study of Liquid HF with a New Effective Pair Potential Model, *Mol. Phys.*, **92** (1997) 331.
- [33] R. Della Valle und D. Gazillo, Towards an Effective Potential for the Monomer, Dimer, Hexamer, Solid and Liquid Forms of Hydrogen Fluoride, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 13699.
- [34] J. Hutter et al., *CPMD*, Copyright IBM Zurich Research Laboratory and MPI für Festkörperforschung (1995-2001).
- [35] E. U. Franck und W. Spalhoff, Fluorwasserstoff I. Spezifische Wärme, Dampfdruck und Dichte bis zu 300 °C und 300 at, *Z. f. Elektrochemie*, **61** (1957) 348.

### Literaturverzeichnis

- [36] E. U. Franck, G. Wiegand und R. Gerhardt, The Density of Hydrogen Fluoride at High Pressures to 973 K and 200 MPa, *J. Supercritical Fluids*, **15** (1999) 127.
- [37] T. Pfeiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Tödheide und H. Fischer, The Structure of Liquid and Supercritical Hydrogen Fluoride from Neutron Scattering, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 3690.
- [38] M. Deraman, J. Dore und J. Powles, Structural studies of liquid hydrogen fluoride by neutron diffraction, *Mol. Phys.*, **55** (1985) 1351.
- [39] G. Parr und W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, New York (1994).
- [40] M. Springborg, Density Functional Formalism - Foundations, Limitations, and Applications, in *Density Functional Methods in Chemistry and Materials Science*, Hg. M. Springborg, John Wiley & Sons, New York, Weinheim (1997).
- [41] M. Parrinello, From Silicon to RNA: The Coming of Age of *Ab Initio* Molecular Dynamics, *Sol. State Comm.*, **102** (1997) 107.
- [42] W. Kohn und L. J. Sham, Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133.
- [43] A. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 3098.
- [44] C. Lee, W. Yang und R. Parr, Development of the Colle-Salvetti Correlation Energy Formula into a Functional of the Electron Density, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785.
- [45] P. Pulay, Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries, *Mol. Phys.*, **17** (1969) 197.
- [46] W. E. Pickett, Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Comp. Phys. Rep.*, **9** (1989) 115.
- [47] N. Troullier und J. Martins, Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations, *Phys. Rev. B*, **43** (1991) 1993.

## Literaturverzeichnis

- [48] D. Vanderbilt, Soft Self Consistent Pseudo Potentials in a Generalized Eigenvalue Formalism, *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 7892.
- [49] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello und R. Car, *Ab initio* Liquid Water, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 9080.
- [50] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia (1976).
- [51] N. Marzari und D. Vanderbilt, Maximally Localized Generalized Wannier Functions for Composite Energy Bands, *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 12847.
- [52] P. L. Silvestrelli, N. Marzari, D. Vanderbilt und M. Parrinello, Maximally-Localized Wannier Functions for Disordered Systems: Application to Amorphous Silicon, *Solid State Com.*, **107** (1998) 7.
- [53] G. Berghold, C. Mundy, A. Romero, J. Hutter und M. Parrinello, General and Efficient Algorithms for Obtaining Maximally-Localized Wannier Functions, *Phys. Rev. B*, **61** (1999) 10040.
- [54] U. Röthlisberger und M. Parrinello, *Ab initio* Molecular Dynamics Simulation of Liquid Hydrogen Fluoride, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 4658.
- [55] Techn. Univ. of Denmark, Internetauftritt, [www.fysik.dtu.dk/CAMPOS](http://www.fysik.dtu.dk/CAMPOS), (2000).
- [56] A. Einstein, On the Movement of Small Particles Suspended in a Stationary Liquid Demanded by the Molecular-Kinetic Theory of Heat, *Ann. Phys.*, **17** (1905) 549.
- [57] R. J. Meyer, Hg., *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: F, Supplement Volume 3*, Verlag Chemie, Berlin (1982).
- [58] C. Benmore und A. Soper, *The SANDALS Manual*, ISIS (1998).
- [59] G. Strauß, A. Bassen, H. Zweier, H. Bertagnolli, K. Tödheide, A. K. Soper und J. Turner, High-pressure neutron diffraction on fluid methane, *Phys. Rev. E*, **53** (1996) 3505.
- [60] I. Waldner, *Dissertation, Neutronenbeugung an molekularen, fluiden Systemen*, Universität Stuttgart (1999).

## Literaturverzeichnis

- [61] T. Pfeiderer, *Dissertation, Hochdruckneutronenbeugungsexperimente und Computersimulationen an fluiden Systemen*, Universität Stuttgart (2001).
- [62] V. V. Sychev, A. A. Vasserman, V. A. Zagoruchenko, A. D. Kozlov und G. A. Spiridonov, *Thermodynamic Properties of Methane*, Springer Verlag, Berlin (1987).
- [63] G. Cuello, persönliche Mitteilung, (2001).
- [64] T. Bausenwein, H. Bertagnolli, K. Tödheide und P. Chieux, Determination of the Structure of fluid Deuterium Chloride by Neutron Diffraction at High Pressure, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95** (1991) 577.
- [65] T. Bausenwein, *Dissertation, Struktur und intermolekulare Wechselwirkungen in fluiden Systemen – Neutronenbeugungsmessungen an Chlorwasserstoff, Kohlendioxid und Ammoniak bis zu hohen Drücken und deren Interpretation mit Hilfe von statistisch-mechanischen Modellrechnungen*, Universität Würzburg (1992).
- [66] D. F. R. Mildner und J. M. Carpenter, Multiple scattering correction to neutron diffraction data of isotropic systems using optimized Monte Carlo techniques, *Acta Cryst.*, **A33** (1977) 954.
- [67] F. G. Bischoff, M. L. Yeater und W. E. Moore, Monte-Carlo evaluation of multiple scattering and resolution effects in double-differential neutron scattering cross-section measurements, *Nucl. Sci. Eng.*, **48** (1972) 266.
- [68] J. G. Powles, Analysis of a time-of-flight neutron diffractometer for amorphous materials. Structure of a molecule in a liquid, *Mol. Phys.*, **26** (1976) 1325.
- [69] E. Bartsch und H. Bertagnolli, Test of a Symmetry Reduced Extended RISM (XRISM) Equation Against Diffraction Experiments on Liquid Benzene and Hexafluorobenzene and Evaluation of Optimized Potentials, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91** (1987) 745.
- [70] E. Bartsch, *Dissertation*, Universität Würzburg (1987).

## Literaturverzeichnis

- [71] A. K. Soper, W. S. Howells und A. C. Hannon, *Analysis of Time-of-Flight Diffraction from Liquid and Amorphous Samples*, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton (1989).
- [72] G. M. Strauß, *Dissertation, Bestimmung der Nahordnung und intermolekularer Wechselwirkungen von Schwefelhexafluorid und Methan über einen weiten thermodynamischen Zustandsbereich mit Hilfe der Neutronenbeugung und Statistisch-mechanischer Rechnungen*, Universität Würzburg (1995).
- [73] H. H. Paalman und C. J. Pings, Numerical Evaluation of X-Ray Absorption Factors for Cylindrical Samples and Annular Sample Cells, *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 2635.
- [74] A. K. Soper und P. A. Egelstaff, Multiple Scattering and Attenuation of Neutrons in Concentric Cylinders: I. Isotropic First Scattering, *Nucl. Instr. and Meth.*, **178** (1980) 415.
- [75] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).
- [76] J. U. Weidner, H. Geisenfelder und H. Zimmermann, Röntgenstrukturuntersuchungen der flüssigen absoluten Schwefelsäure, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75** (1971) 800.
- [77] E. U. Franck und W. Spalhoff, Die kritischen Daten des Fluorwasserstoffs, *Z. Physikal. Chem.*, **8** (1956) 255.
- [78] M. Atoji und W. Lipscomb, The Crystal Structure of Hydrogen Fluoride, *Acta Cryst.*, **7** (1954) 173.
- [79] D. F. Smith, Hydrogen Fluoride Polymer Spectrum, Hexamer and Tetramer, *J. Chem. Phys.*, **28** (1958) 1040.
- [80] M. A. Suhm, J. T. F. and S. H. Ashworth und D. J. Nesbitt, High-Resolution Infrared Spectroscopy of DF trimer: A Cyclic Ground State Structure and DF Stretch Induced Inramolecular Vibrational Coupling, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5985.

### Literaturverzeichnis

- [81] D. Luckhaus, M. Quack, U. Schmitt und M. A. Suhm, On FTIR Spectroscopy in Asynchronously Pulsed Supersonic Free Jet Expansions and on the Interpretation of Stretching Spectra of HF Clusters, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99** (1995) 457.
- [82] M. Johnson, E. Sandor und E. Arzi, The Crystal Structure of Deuterium Fluoride, *Acta Cryst. B*, **31** (1975) 1998.
- [83] N. Hannay und C. Smyth, The Dipole Moment of Hydrogen Fluoride and the Ionic Character of Bonds, *J. Am. Soc.*, **68** (1946) 171.
- [84] G. Briegleb, Wasserstoffbindung und Konstitution, *Z. Elektroch.*, **50** (1944) 35.
- [85] P. Silvestrelli und M. Parrinello, Water Molecule Dipole in the Gas and in the Liquid Phase, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 3308.
- [86] P. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello und R. Car, Autoionization in Liquid Water, *Science*, **291** (2001) 2121.
- [87] R. Cole, Dielectric Constant and Association in Liquid HF, *J. Chem. Phys.*, **59** (1973) 1545.
- [88] I. Sheft und A. Perkins, Anhydrous Hydrogen Fluoride: Raman Spectrum of the Liquid, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38** (1976) 665.
- [89] J. H. Simons und J. W. Bouknight, The Density and Surface Tension of Liquid Hydrogen Fluoride, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932) 129.
- [90] J. Janzen und L. S. Bartell, Electron-diffraction structural study of polymeric gaseous hydrogen fluoride, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 3611.
- [91] G. Herzberg, 2. Auflage, D. Van Nostrand Company, New York (1955).
- [92] T. R. Dyke, B. J. Howard und W. Klemperer, Radiofrequency and Microwave Spectrum of the Hydrogen Fluoride Dimer; a Nonrigid Molecule, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 2442.
- [93] B. Howard, T. R. Dyke und W. Klemperer, The Molecular Beam Spectrum and the Structure of the Hydrogen Fluoride Dimer, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 5417.

*Literaturverzeichnis*

- [94] R. V. G. Rao und S. K. Dutta, An Equation of State of Lennard-Jones Fluids and Evaluation of some Thermodynamic Properties, *Z. Phys. Chem.*, **264** (1983) 771.
- [95] H. L. Johnston und E. R. Grilly, Viscosities of Carbon Monoxide, Helium, Neon, and Argon between 80 and 300 K. Coefficients of Viscosity., *J. Phys. Chem.*, **46** (1942) 948.
- [96] M. Trautz, A. Melster und R. Zink, Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen: XII. Gasreibung bei höheren Temperaturen, *Ann. Physik (5)*, **7** (1930) 409.
- [97] W. L. Jorgensen, Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10: Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 335.
- [98] W. L. Jorgensen, J. D. Madura und C. J. Swenson, Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6638.
- [99] G. Kaminski, E. M. Duffy, T. Matsui und W. L. Jorgensen, Free Energies of Hydration and Pure Liquid Properties of Hydrocarbons from OPLS All-Atom Model, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 13077.
- [100] R. Yamamoto, O. Kitao und K. Nakanishi, Monte Carlo Simulation of Fluoro Propane, *Fluid Phase Equilibria*, **104** (1995) 349.
- [101] M. K. Kansal und S. K. Trikha, Molecular Dynamics of the Phase Transition in Solid Deuterated Methane, *Aust. J. Phys.*, **46** (1993) 523.
- [102] R. A. Olafson, M. A. Thomas und H. L. Welsh, The Raman Spectrum of Methane-d<sub>4</sub>, *Can. J. Phys.*, **39** (1961) 436.
- [103] G. G. Shepherd und H. L. Welsh, The Raman Spectrum of Methane-d<sub>4</sub>, *J. Mol. Spectr.*, **1** (1957) 286.
- [104] L. S. Bartell und K. Kuchitsu, Mean and equilibrium molecular structures of methane and deuteriomethane as determined by electron diffraction, *J. Chem. Phys.*, **35** (1961) 1211.

# Lebenslauf

Markus Kreitmeir

Geboren am 22.11.1972 in Esslingen a.N.,  
ledig

## Schulbildung

1979 - 1983	Burgschule, Esslingen
1983 - 1992	Mörike Gymnasium, Esslingen
Juni 1992	Abitur

## Zivildienst

Okt. 1992 - Okt. 1993 Zivildienst am Katharinenhospital, Stuttgart

## Studium

Oktober 1992	Studium der Chemie an der Universität Stuttgart
Juni 1999 - Dez. 1999	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Bertagnolli, Thema: "Energiedispersive Röntgenbeugung an den Systemen wäßrige Zinkchloridlösungen und Wasser"
06. Dez. 1999	Abschluß als Diplom-Chemiker
seit Dez. 1999	Promotion am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Bertagnolli, Thema: "Untersuchungen fluider Systeme mit Computersimulationen und Neutronenbeugungsexperimenten"