

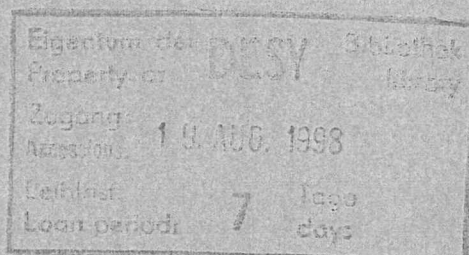


DESY-THESIS-1998-021
Juli 1998

**Strukturbestimmung
von Alkoholen unter hohem Druck
durch Neutronen- und Röntgenbeugung**

von

T. Weitkamp



ISSN 1435-8085

NOTKESTRASSE 85 - 22607 HAMBURG

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

To be sure that your reports and preprints are promptly included in the
HEP literature database
send them to (if possible by air mail):

DESY
Zentralbibliothek
Notkestraße 85
22603 Hamburg
Germany

DESY
Bibliothek
Platanenallee 6
15738 Zeuthen
Germany

**Strukturbestimmung
von Alkoholen unter hohem Druck
durch Neutronen- und Röntgenbeugung**

Diplomarbeit
am Fachbereich Physik der Universität Hamburg

vorgelegt von
Timm Weitkamp ^U

Hamburg, 6. April 1998

Strukturbestimmung von Alkoholen unter hohem Druck durch Neutronen- und Röntgenbeugung

Zusammenfassung

In Beugungsexperimenten mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung und heißen Neutronen ist die intermolekulare Struktur von flüssigem Methanol und Ethanol bei verschiedenen Drücken im Bereich 1 bis 2500 bar untersucht worden. Das Streubild ändert sich in diesem Druckbereich monoton und in etwa linear mit wachsendem Druck. Eine Änderung der Wasserstoffverbrückung durch Erhöhung des Druckes ist jedoch nicht zu erkennen. Die Auswertung der Neutronenbeugungsexperimente wird erschwert durch die starke Überlagerung der Wasserstoffbrückenkorrelation durch innermolekulare Beiträge und mögliche Fourierkomponenten in der Intensitätsverteilung der inkohärenten Streuung.

Structure determination of alcohols under high pressure by neutron and x-ray diffraction

Abstract

The intermolecular structure of liquid methanol and ethanol at room temperature and varying pressures from ambient to 2500 bar has been investigated by means of diffraction experiments with high-energy synchrotron radiation and hot neutrons. The scattered intensity shows a monotonous and approximately linear change with increasing pressure. There is, however, no discernible change of hydrogen bonding in the investigated liquids. The evaluation of the neutron data is made difficult by strong masking of the hydrogen-bond correlation by intramolecular contributions and possible Fourier components in the incoherent scattering intensity.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
1 Theorie der Beugung an Flüssigkeiten	11
1.1 Intensität einer gestreuten Welle	11
1.2 Differentieller Wirkungsquerschnitt	13
1.3 Einatomige Substanz	14
1.4 Erweiterung auf unterschiedliche Atomsorten	16
1.5 Auflösen von Einzelstrukturen	18
1.6 Strahlungsarten	19
1.6.1 Röntgenstrahlung	19
1.6.1.1 Beugung am freien Elektron	19
1.6.1.2 Formfaktoren für die Röntgenbeugung	20
1.6.1.3 Inelastische Streuung	21
1.6.2 Neutronen	22
1.6.2.1 Streulängen	22
1.6.2.2 Inkohärente Streuung	22
1.6.2.3 Verwendung unterschiedlicher Isotope	23
2 Das untersuchte System	25
2.1 Die Wasserstoffbrückenbindung	25
2.1.1 Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindung	25
2.1.2 Natur der Wasserstoffbrückenbindung	26
2.2 Methanol und Ethanol	27
2.2.1 Eignung von Methanol und Ethanol zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen in Flüssigkeiten	27
2.2.2 Bisherige Forschung	28
2.2.2.1 Molekulare Struktur	28
2.2.2.2 Intermolekulare Struktur	30

3	Experimenteller Aufbau	32
3.1	Die Diffraktometer	32
3.1.1	Neutronendiffraktometer D4b	33
3.1.2	Röntgendiffraktometer BW 5	34
3.2	Hochdruckaufbauten	36
3.2.1	Klammerzelle an D4b	36
3.2.2	Aufbau an BW 5	37
3.2.2.1	Pumpstand	38
3.2.2.2	Tankaufbauten und Verbindung vom Pumpstand zum Vakuumtank	39
3.2.2.3	Vakuumdurchführung der Hochdruck-Leitung	40
3.2.2.4	Vakuumschluß	41
3.2.2.5	Neue Hochdruckzellen	41
4	Auswertung der experimentellen Daten	47
4.1	Korrektur und Normierung der Rohdaten	47
4.1.1	Röntgendaten	47
4.1.2	Neutronendaten	50
4.2	Reduktion	54
4.3	Innermolekularer Anteil	54
4.4	Fouriertransformation	56
4.5	Bestimmung der Koordinationszahl	57
5	Ergebnisse	59
5.1	Durchführung der Messungen	59
5.2	Messungen mit Synchrotronstrahlung	60
5.2.1	Glasröhrchen-Messungen	60
5.2.2	Messungen mit den Hochdruckzellen	68
5.3	Messungen mit Neutronen	74
5.3.1	Dünnwandiger Behälter	74
5.3.2	Messungen in der Hochdruckzelle	78
	Zusammenfassung und Ausblick	83
	Abbildungsverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	86

INHALTSVERZEICHNIS **7**

Literaturverzeichnis **88**

A Fourier-Transformation einer kugelsymmetrischen Funktion **91**

Einleitung

In zahlreichen organischen und anorganischen Verbindungen wird die räumliche Struktur wesentlich durch Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Dennoch ist die Natur der Wasserstoffbrückenbindung auch heute nicht vollständig geklärt und nach wie vor Gegenstand experimenteller wie theoretischer Arbeiten.

Insbesondere sind die Mechanismen der Nahordnung in wasserstoffverbrückten Flüssigkeiten aufgrund unerwarteter Ergebnisse von Untersuchungen an Wasser in letzter Zeit verstärkt Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses. Die Alkohole Methanol und Ethanol gehören zu den einfachsten Systemen dieser Art und eignen sich deshalb besonders zur Untersuchung.

Zur Überprüfung theoretischer Modelle der intermolekularen Wechselwirkung wasserstoffverbrückter Substanzen ist es erforderlich, Experimente in einem möglichst weiten Wertebereich der thermodynamischen Zustandsvariablen durchzuführen. In Flüssigkeiten kann hierzu durch isotherme Kompression die Dichte verändert werden. Wegen der geringen Kompressibilität der kondensierten Phase sind dazu hohe Drücke erforderlich.

Direkten Zugang zur räumlichen Struktur amorpher Substanzen bieten neben Feinstrukturanalysen der Röntgenabsorptionskanten (engl. Extended x-ray absorption fine structure analysis, EXAFS) vor allem Beugungsexperimente. Sie liefern radiale Zweiteilchen-Korrelationsfunktionen der untersuchten Substanz, die unmittelbare Strukturinformationen enthalten. Zudem können diese Funktionen als Eingabegrößen für numerische Algorithmen dienen, mit deren Hilfe die dreidimensionale Struktur und die sie erzeugenden Potentiale bestimmt werden können, oder durch den Vergleich mit Voraussagen bestehender Potentialmodelle zu deren Überprüfung herangezogen werden.

Für die Beugung an makroskopischen Volumina kondensierter Phasen werden in der Regel Röntgenstrahlen oder Neutronen benutzt. Bei der Röntgenbeugung eignet sich hochenergetische Synchrotronstrahlung mit Photonenenergien von 70 keV und mehr besonders gut, weil sie von der Probe und den Gefäßwänden nur schwach absorbiert wird. Diesem Vorteil kommt bei der Durchführung von Experimenten unter Hochdruck wegen der dann erforderlichen dickwandigen Probenkammern besonderes Gewicht zu. Die Auswahl an Werkstoffen für die Konstruktion der Kammern ist gegenüber Röntgenbeugungsexperimenten mit niedrigerer Photonenenergie größer.

Beugungsexperimente mit Neutronen liefern zur Röntgenbeugung komplementäre Ergebnisse, die zur vollständigen Strukturbestimmung benötigt werden. Zudem werden Neutronen anders als Röntgenstrahlen in nennenswertem Ausmaß an Wasserstoff gestreut, so daß auch solche Teilstrukturen, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, erkennbar

werden. Die Methode der Isotopensubstitution gestattet es bei der Neutronenbeugung schließlich, einzelne Partialstrukturen zu isolieren.

Diese Arbeit stellt die Ergebnisse von Strukturuntersuchungen an Methanol und Ethanol bei Raumtemperatur unter Drücken von Atmosphärendruck bis 2500 bar vor. Für die Untersuchungen wurden Beugungsexperimente mit Neutronen am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble und mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Die Röntgenbeugungsexperimente erforderten dabei die Neukonstruktion einer Hochdruckapparatur einschließlich der Probenkammern.

Gliederung der Arbeit Die ersten beiden Abschnitte der vorliegenden Arbeit haben allgemeinen Charakter. Kapitel 1 behandelt die zum Verständnis der durchgeführten Experimente und zu ihrer Deutung erforderlichen theoretischen Grundlagen der Beugung an Flüssigkeiten einschließlich der Besonderheiten von Röntgenstrahlen und Neutronen.

In Kapitel 2 werden die untersuchten Systeme vorgestellt. Generellen Bemerkungen über die Wasserstoffbrückenbindung folgt dabei eine Beschreibung von Methanol und Ethanol, die auch eine Zusammenstellung der Ergebnisse früherer Strukturuntersuchungen enthält.

Die übrigen drei Kapitel sind den durchgeführten Experimenten gewidmet. Das Kapitel 3 mit dem Titel „Experimenteller Aufbau“ erläutert zunächst die benutzten Diffraktometer, dann die Hochdruckaufbauten, wobei detailliert auf die selbst entworfene Apparatur für den Einsatz am Hochenergie-Röntgenmeßplatz BW 5 eingegangen wird. In Kapitel 4 werden die zur Korrektur und Reduktion der aufgenommenen Daten erforderlichen Schritte sowie die Transformation der Informationen in den Realraum besprochen.

Die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse findet in Kapitel 5 statt. Am Schluß der Arbeit steht eine Zusammenfassung, in der auch ein Ausblick auf künftige Herausforderungen gegeben wird.

Kapitel 1

Theorie der Beugung an Flüssigkeiten

Die räumliche Struktur von Flüssigkeiten kann durch radiale Paarverteilungsfunktionen beschrieben werden. Sie hängen über eine Fouriertransformation mit der in Beugungsexperimenten von der Substanz kohärent gestreuten Intensität zusammen. In mehratomigen Flüssigkeiten addieren sich die Streubeiträge der einzelnen Atomsorten, die *partiellen* Strukturfunktionen. Zur Isolierung dieser Partialstrukturen sind verschiedene, unabhängige Intensitätsverteilungen aus mehreren Experimenten erforderlich.

Im folgenden wird zunächst die Theorie der Streuung beliebiger Wellen an Flüssigkeiten vorgestellt. Anschließend wird speziell auf die Röntgen- und die Neutronenstreuung eingegangen.

1.1 Intensität einer gestreuten Welle

Für die Amplitude $A(\mathbf{Q})$ der von einer Probe mit dem Volumen V_p gestreuten Welle gilt in kinematischer Näherung [Iba90]

$$A(\mathbf{Q}) = A_0 \int_{V_p} d^3r \rho_s(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.1)$$

für eine kontinuierliche Streudichte ρ_s . \mathbf{Q} ist der Streuvektor, also die Differenz aus

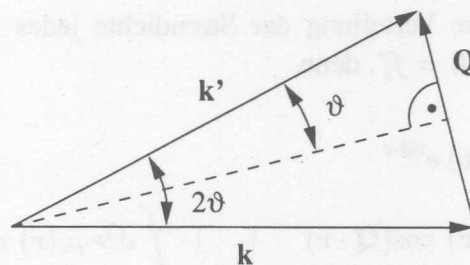


Abbildung 1.1: Zur Berechnung des Streuvektors aus dem Streuwinkel. \mathbf{k} , \mathbf{k}' : Wellenvektoren des einfallenden und des gebeugten Strahls, \mathbf{Q} : Streuvektor, 2ϑ : Streuwinkel

den Wellenvektoren des elastisch gestreuten und des einfallenden Strahls. Abbildung 1.1 erläutert die Beziehung zwischen \mathbf{Q} und dem Streuwinkel 2ϑ . In den Faktor A_0 geht die Entfernung R des Betrachters von der Probe reziprok ein. Für eine diskrete Verteilung von Streuzentren i mit Formfaktoren $f_i(\mathbf{Q})$ wird Gleichung 1.1 zu

$$A(\mathbf{Q}) = A_0 \sum_i f_i(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (1.2)$$

Die Formfaktoren oder *Streufaktoren* sind die Fourier-Transformierten der Streudichte-Verteilung jedes Streuzentrums, also

$$f_i(\mathbf{Q}) = \int_{V_i} d^3r \rho_s(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}. \quad (1.3)$$

Dabei bezeichnet V_i das Volumen, über das sich die Ladungsverteilung des Streuzentrums i erstreckt. Der Aufvektor \mathbf{r}_i kann beliebig gewählt werden, solange er in den Gleichungen 1.2 und 1.3 gleich definiert ist, und bezeichnet normalerweise einen irgendwie sinnvoll gewählten Mittelpunkt des Streuzentrums.

Der Formfaktor ist ein Maß für das Streuvermögen jedes Streuzentrums, und seine Abhängigkeit von \mathbf{Q} beschreibt die Abweichung des Streuzentrums von der Punktgestalt. Röntgenstrahlung wird hauptsächlich an Elektronen gestreut. Die $f_i(\mathbf{Q})$ sind damit die Fourier-Transformierten der Elektronendichteverteilungen der streuenden Atome oder Moleküle. Neutronen hingegen werden fast ausschließlich an den Atomkernen gestreut. Deren Durchmesser sind etwa hunderttausendmal kleiner als atomare Dimensionen. Kerne sind also für die Bestimmung molekularer Strukturen in sehr guter Näherung punktförmig, und die *Streulängen*, d. s. die Formfaktoren für Neutronenstreuung, sind in dem für diese Anwendung interessierenden Bereich von \mathbf{Q} konstant.

Die Intensität $I(\mathbf{Q})$ (die Zahl der am Betrachtungsort pro Zeit- und Flächeneinheit einfallenden Teilchen) des Beugungsbildes ist gleich dem Betragsquadrat der Amplitude, d. h.

$$I(\mathbf{Q}) = |A(\mathbf{Q})|^2 = A^*(\mathbf{Q})A(\mathbf{Q}) \quad (1.4)$$

$$= \sum_{i,j} f_i f_j^* e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (\text{mit } \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (1.5)$$

Für eine punktsymmetrische Verteilung der Streudichte jedes Streuzentrums sind die Formfaktoren f_i reell, d. h. $f_i = f_i^*$, denn

$$f(\mathbf{Q}) = \int d^3r \rho_s(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.6)$$

$$= \int d^3r \rho_s(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) + i \int d^3r \rho_s(\mathbf{r}) \sin(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Der erste Summand in Gleichung 1.7 ist reell. Der zweite, imaginäre Summand verschwindet, weil dort der Integrand das Produkt der geraden, weil punktsymmetrischen

Funktion ρ_s und der ungeraden Sinusfunktion und damit insgesamt ungerade ist. Das Integral über eine ungerade Funktion ist aber null. f ist also reell. Aus Gleichung 1.5 folgt damit

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{i,j} f_i f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{ij}}. \quad (1.8)$$

In Gleichung 1.8 kann die Summe aufgespalten werden in

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{i,j} f_i f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} \quad (1.9)$$

$$= \underbrace{\sum_i f_i^2}_{I_s} + \underbrace{\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} f_i f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{ij}}}_{I_d}. \quad (1.10)$$

Der Term I_s (*Selbstterm*) in Gleichung 1.10 enthält keine Strukturinformation. Von Interesse ist im folgenden nur der *Distinktterm* I_d .

1.2 Differentieller Wirkungsquerschnitt

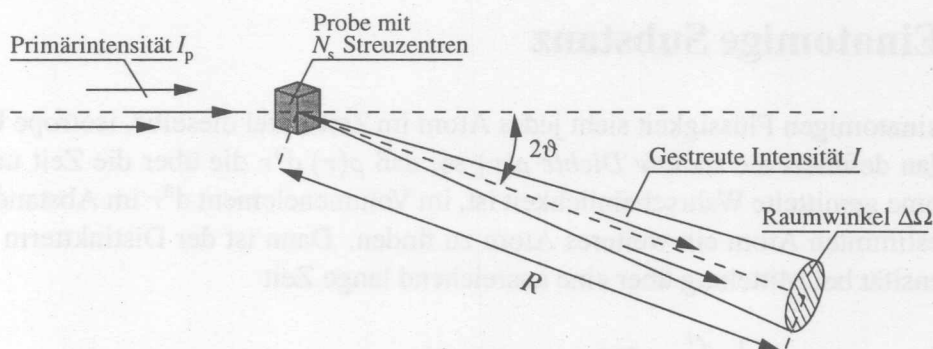


Abbildung 1.2: Zur Definition des differentiellen Wirkungsquerschnitts. Die räumliche Ausdehnung der Probe muß für die Gültigkeit der im Text gemachten Näherungen viel kleiner als die Entfernung R des Betrachters von der Probe sein.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ eines Streuvorgangs ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Streuung in Abhängigkeit von der Streurichtung. Abbildung 1.2 zeigt die sich zur Definition vorzustellende Anordnung: Fallen während einer Beobachtungszeit t Projektilteilchen mit einer Intensität I_p auf eine Probe und bezeichnet $N_d(2\vartheta)$ die Zahl der unter Streuwinkeln 2ϑ in Raumwinkelelemente $\Delta\Omega$ konstanter Größe gestreuten Projektile, so ist der auf die Zahl der Streuzentren normierte differentielle Wirkungsquerschnitt so definiert, daß

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega = \frac{N_d}{N_s} \cdot \frac{1}{I_p t}. \quad (1.11)$$

Mit dieser Definition ist der Wirkungsquerschnitt eine für jede Kombination aus Proben- substanz und Sondenstrahlung wohldefinierte Größe. Die gestreute Intensität I ist die Zahl der pro Zeiteinheit auf die Einheitsfläche gestreuten Projektile, d. h.

$$I(2\vartheta) = \frac{N_d}{\Delta\Omega R^2 t} \Leftrightarrow N_d = I \Delta\Omega R^2 t. \quad (1.12)$$

Aus den Gleichungen 1.11 und 1.12 ergibt sich als Beziehung zwischen dem differentiellen Wirkungsquerschnitt und der in einer Entfernung R vom Streuvolumen auftreffenden Intensität

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(2\vartheta) = \frac{I(2\vartheta)}{I_p} \cdot \frac{R^2}{N_s}. \quad (1.13)$$

In den hier beschriebenen Experimenten wurde entweder bei konstantem R und I_p ge- messen, oder die Zählraten sind auf konstante Werte dieser Größen korrigiert worden (Abschnitt 4). Außerdem findet stets eine Normierung auf die Zahl der Streuer statt. $I(2\vartheta)$ und $\frac{d\sigma}{d\Omega}(2\vartheta)$ unterscheiden sich dann nur durch eine Konstante. Daher kann eine experimentell bestimmte Verteilung $I(2\vartheta)$ auf Einheiten des differentiellen Wirkungs- querschnitts pro Molekül normiert werden (siehe Abschnitt 4) und ist dann identisch mit $\frac{d\sigma}{d\Omega}(2\vartheta)$.

1.3 Einatomige Substanz

In einer einatomigen Flüssigkeit sieht jedes Atom im Zeitmittel dieselbe, isotrope Umge- bung. Man definiert die *radiale Dichte* $\rho(r)$ so, daß $\rho(r) d^3r$ die über die Zeit und alle Einzelatome gemittelte Wahrscheinlichkeit ist, im Volumenelement d^3r im Abstand r von einem bestimmten Atom ein weiteres Atom zu finden. Dann ist der Distinktterm I_d der Streuintensität bei Mittelung über eine ausreichend lange Zeit

$$\begin{aligned} I_d(\mathbf{Q}) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} f_i f_j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}(t')} \\ &= N f^2 \int_{V_p} d^3r \rho(r) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

wobei die Formfaktoren f_i und f_j , die im einatomigen Fall alle gleich sind, durch f und die Summe über die Atome durch die Teilchenzahl N ersetzt worden sind. Nun ist die Fourier-Transformierte $\tilde{F}(\mathbf{Q})$ einer beliebigen kugelsymmetrischen Funktion

$$F(\mathbf{r}) = F(r, \vartheta, \varphi) = F(r) \quad (1.15)$$

wieder kugelsymmetrisch, und zwar ist (s. Anhang A)

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}) = \int d^3r F(r) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty dr r F(r) \sin Qr = \tilde{F}(Q). \quad (1.16)$$

Dies eingesetzt in Gleichung 1.14 ergibt

$$I_d(\mathbf{Q}) = Nf^2 \frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty dr r \rho(r) \sin Qr \quad (1.17)$$

$$= Nf^2 \rho_0 \underbrace{\frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty dr r g(r) \sin Qr}_{\tilde{g}(Q)} \quad (1.18)$$

$$= I_d(Q). \quad (1.19)$$

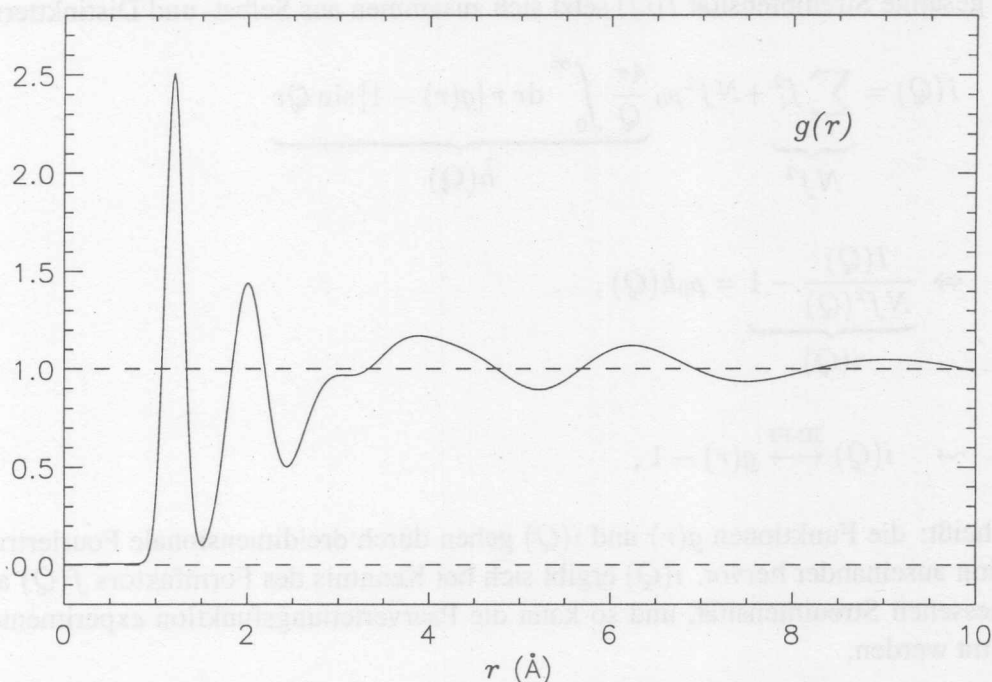


Abbildung 1.3: Typischer Verlauf einer Paarverteilungsfunktion. Für Abstände r unter etwa zwei Atomradien ist $g(r) = 0$. Es folgen im Nahordnungsbereich einige deutlich ausgeprägte Spitzen, die die ersten Koordinationssphären widerspiegeln. Die Mittenposition einer Spitze gibt dabei den Radius der Koordinationssphäre an, das Integral $\int 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$ über die Spitze die *Koordinationszahl*, d. i. die durchschnittliche Zahl Atome in der jeweiligen Sphäre, und die Breite der Verteilung ist ein Maß für die Delokalisierung. Mit zunehmendem Abstand geht die Ordnung verloren, und für Abstände von mehr als einigen atomaren Dimensionen gibt es kaum noch Korrelation von Teilchenabständen, d. h. $g(r) \approx 1$.

Die Funktion $g(r) = \rho(r)/\rho_0$ ist die *Paarverteilungsfunktion*. ρ_0 bezeichnet die makroskopische Atomzahldichte. $g(r)$ ist dimensionslos und strebt für große r gegen eins. Abbildung 1.3 zeigt den typischen Verlauf einer solchen Funktion. Die Paarverteilungsfunktion kann sowohl experimentell als auch durch Modellrechnungen bestimmt werden und stellt deshalb ein wichtiges Bindeglied zwischen Experiment und Theorie dar.

Aus Gleichung 1.18 ist ersichtlich, daß der Distinktterm $I_d(Q)$ im wesentlichen die Fourier-Transformierte $\tilde{g}(Q)$ der Paarverteilungsfunktion $g(r)$, multipliziert mit dem Quadrat des Formfaktors, ist.

Bei der Behandlung experimentell gewonnener Daten muß berücksichtigt werden, daß die konstante Asymptote $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ in der Paarkorrelationsfunktion im Beugungsbild durch einen Delta-Peak bei $Q = 0$ erzeugt wird. Dieser Beitrag kann aber in einem Beugungsexperiment nicht gemessen werden, weshalb das gemessene Beugungsbild die Fourier-Transformierte der Funktion $h(r) = g(r) - 1$ ist [War69]:

$$I_d(Q) = N f^2 \rho_0 \frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty dr r \underbrace{[g(r) - 1]}_{h(r)} \sin Qr. \quad (1.20)$$

Die gesamte Streuintensität $I(Q)$ setzt sich zusammen aus Selbst- und Distinktterm:

$$I(Q) = \underbrace{\sum_i f_i^2}_{N f^2} + N f^2 \rho_0 \underbrace{\frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty dr r [g(r) - 1] \sin Qr}_{\tilde{h}(Q)} \quad (1.21)$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{\frac{I(Q)}{N f^2(Q)}}_{i(Q)} - 1 = \rho_0 \tilde{h}(Q), \quad (1.22)$$

$$\leadsto i(Q) \xleftrightarrow{3D\text{-FT}} g(r) - 1, \quad (1.23)$$

das heißt: die Funktionen $g(r)$ und $i(Q)$ gehen durch dreidimensionale Fouriertransformation auseinander hervor. $i(Q)$ ergibt sich bei Kenntnis des Formfaktors $f(Q)$ aus der gemessenen Streuintensität, und so kann die Paarverteilungsfunktion experimentell bestimmt werden.

1.4 Erweiterung auf unterschiedliche Atomsorten

Besteht die zu untersuchende Substanz aus Atomen mehrerer Sorten, so kann man in der die Streuintensität beschreibenden Gleichung 1.8 die Doppelsumme über alle Einzelatome nach Atomsorten ordnen:

$$I = \sum_{i,j} f_i f_j e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (1.24)$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{i_{\alpha}} f_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{j_{\beta}} f_{\beta} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (1.25)$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} \sum_{i_{\alpha}} \sum_{j_{\beta}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}}. \quad (1.26)$$

Dabei sind α und β die Laufvariablen über die Atomsorten, i_{α} und j_{β} die Laufvariablen über die einzelnen Atome der jeweiligen Sorte.

Auch den Ausdruck in Gleichung 1.26 kann man in Selbst- und Distinktterm aufteilen:

$$I = \underbrace{\sum_{\alpha} N_{\alpha} f_{\alpha}^2}_{I_s} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} \sum_{i_{\alpha}} \sum_{\substack{j_{\beta} \\ (\alpha \neq \beta) \vee (i_{\alpha} \neq j_{\beta})}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}}}_{I_d} . \quad (1.27)$$

Analog zum einatomigen Fall definiert man *partielle radiale Dichtefunktionen* $\rho_{\alpha\beta}(r)$ so, daß $\rho_{\alpha\beta}(r) d^3r$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß sich ein Atom der Sorte β in einem Volumenelement d^3r im Abstand r von einem Atom der Sorte α befindet, und die dazugehörigen *partiellen Paarverteilungsfunktionen* $g_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta}/\rho_{\beta}^0$. Der Normierungsfaktor für $g_{\alpha\beta}$ wird so gewählt, daß $\lim_{r \rightarrow \infty} g_{\alpha\beta} = 1$. ρ_{β}^0 ist also die makroskopische Teilchendichte der Teilchensorte β , d. h.

$$\rho_{\beta}^0 = N_{\beta}/V_p . \quad (1.28)$$

Dann kann man im Distinktterm aus Gleichung 1.27 die zweite Summe über die Atome durch ein Integral ersetzen:

$$I_d(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta} \sum_{i_{\alpha}} \int_{V_p} d^3r \rho_{\beta}^0 g_{\alpha\beta}(r) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.29)$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V_p} f_{\alpha} f_{\beta} \frac{4\pi}{Q} \int_0^{\infty} dr r g_{\alpha\beta}(r) \sin Qr , \quad (1.30)$$

wobei im letzten Schritt die Beziehungen 1.28 und 1.16 benutzt worden sind. Auch hier interessiert der Zusammenhang zwischen den gemessenen Intensitäten und den Paarverteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$. Durch Einsetzen des Distinktterms 1.30 in Gleichung 1.27 erhält man

$$I = \sum_{\alpha} N_{\alpha} f_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V_p} f_{\alpha} f_{\beta} \underbrace{\frac{4\pi}{Q} \int_0^{\infty} dr r g_{\alpha\beta}(r) \sin Qr}_{\tilde{g}_{\alpha\beta}(Q)} . \quad (1.31)$$

Definiert man in Analogie zu $i(Q)$ im einatomigen Fall

$$i(Q) = \frac{I(Q) - \sum_{\alpha} N_{\alpha} f_{\alpha}^2}{\left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} f_{\alpha} \right)^2} , \quad (1.32)$$

so folgt

$$i(Q) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V_p} \frac{f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q)}{\left(\sum_{\alpha} N_{\alpha} f_{\alpha}(Q) \right)^2} \tilde{g}_{\alpha\beta}(Q) . \quad (1.33)$$

Im einatomigen Fall ergab die Fouriertransformation von $i(Q)$ die Paarverteilungsfunktion $g(r)$. Die Fourier-Transformierte $g(r)$ von $i(Q)$ aus Gleichung 1.33 ist wegen der Q -Abhängigkeit der Koeffizienten, mit denen die $\tilde{g}_{\alpha\beta}$ in $i(Q)$ gewichtet sind, eine Summe von Faltungen:

$$g(r) = \sum_{\alpha,\beta} \frac{N_\alpha N_\beta}{V_P} \text{FTTr} \left[\frac{f_\alpha f_\beta}{\left(\sum_\alpha N_\alpha f_\alpha \right)^2} \right] (r) \circ g_{\alpha\beta}(r), \text{ und} \quad (1.34)$$

$$i(Q) \xleftrightarrow{\text{3D-FT}} g(r) - 1. \quad (1.35)$$

Mit $g(r)$ aus Gleichung 1.34 ist eine *Gesamtverteilungsfunktion* definiert, deren Bedeutung im folgenden zu besprechen ist. Man beachte, daß der Verlauf von $g(r)$ nicht nur von der Struktur der streuenden Substanz, sondern im Unterschied zu den partiellen Korrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ auch von der verwendeten Strahlung abhängt.

1.5 Auflösen von Einzelstrukturen

Das Ermitteln der partiellen Paarverteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ aus der gestreuten Intensität im mehratomigen Fall ist nicht durch bloße Fourier-Transformation von $i(Q)$ möglich, weil die Fourier-Transformierte $g(r)$ eine mit den Formfaktoren gewichtete Mittelung über alle $g_{\alpha\beta}(r)$ darstellt. Im Prinzip sind für eine komplette Partialstrukturanalyse einer Substanz mit N Atomsorten $\frac{1}{2}N(N+1)$ unabhängige Streuexperimente erforderlich.

Solche komplementären Experimente lassen sich realisieren, indem man mehrere prinzipiell gleichartige Beugungsexperimente durchführt, in denen jedoch die Partialstrukturen mit unterschiedlichem Gewicht zur gestreuten Intensität beitragen, d. h. die Wirkungsquerschnitte der Sondenstrahlung mit den einzelnen Streuzentren relativ zueinander variieren. Bei der Verfolgung dieses Ziels sind grundsätzlich zwei Wege denkbar:

1. Man untersucht dieselbe Probe nacheinander mit unterschiedlichen Sondenstrahlen, deren Wechselwirkung mit den Streuzentren in der Probe möglichst grundlegend unterschiedlich ist. Neben der hier realisierten Verwendung von Strahlen aus unterschiedlichen Teilchenfamilien (Photonen und Neutronen) ist dabei auch die Benutzung von Projektilen derselben Art möglich, die jedoch verschiedene Energien haben und deshalb unterschiedlich mit der Probe wechselwirken. Ein solches Verfahren ist die resonante Röntgenstreuung, bei der die Photonenenergien jeweils einem elektronischen Übergang in einem Atom der Probensubstanz entsprechen.
2. Man untersucht mit ein und derselben Strahlung verschiedene Proben, die chemisch und strukturell identisch sind, aber die verwendete Strahlung unterschiedlich streuen. Diese Möglichkeit bietet sich bei Neutronenbeugungsexperimenten durch die Untersuchung verschiedener Isotope ein und desselben Stoffs und wird im Abschnitt 1.6.2 näher besprochen.

Liegen Daten aus Beugungsexperimenten mit unterschiedlichen Strahlungsarten vor, so sind die Streufaktoren der einzelnen Streuzentren in der Probe relativ zueinander für jede Strahlung unterschiedlich. Damit ist die Gewichtung der Partialstrukturen in den aus den Beugungsdaten errechenbaren Paarkorrelationsfunktionen $g(r)$ unterschiedlich. Durch Reverse Monte-Carlo- (RMC-) Algorithmen kann man dann räumliche Strukturen suchen, die mit den Ergebnissen aller Experimente konsistent sind. Eine derartige Strukturbestimmung ist desto eindeutiger möglich, je mehr unabhängige Daten vorliegen.

1.6 Strahlungsarten

Die Eigenarten der unterschiedlichen verwendeten Strahlungsarten erfordern jeweils eine spezielle Betrachtung. Bei der Röntgenbeugung etwa muß die Polarisationsabhängigkeit der gebeugten Intensität berücksichtigt werden, bei der Neutronenbeugung die inkohärent gestreute Intensität. Außerdem verdienen die Möglichkeiten Beachtung, die sich bei der Neutronenbeugung durch die Verwendung unterschiedlicher Isotope der Probensubstanz ergeben.

1.6.1 Röntgenstrahlung

1.6.1.1 Beugung am freien Elektron

Fällt ein Röntgenstrahl mit Intensität I_p in einem kartesischen Koordinatensystem in y -Richtung auf ein freies Elektron, so ergibt sich klassisch für die unter dem Winkel 2ϑ in die xy -Ebene gebeugte beobachtete Intensität I im Abstand R von dem streuenden Elektron [War69]

$$I(2\vartheta) = \frac{I_p}{R^2} \cdot \frac{r_e^2}{2} \cdot P(2\vartheta). \quad (1.36)$$

Dabei ist r_e der klassische Elektronenradius. Der Faktor $P(2\vartheta)$ beschreibt die Polarisationsabhängigkeit der Intensität. Sind p_x und p_z die auf die Gesamtamplitude normierten Amplituden der einfallenden Strahlung in x - bzw. z -Richtung ($p_x^2 + p_z^2 = 1$), so ist

$$P(2\vartheta) = 2 [p_x^2 \cos^2(2\vartheta) + p_z^2]. \quad (1.37)$$

Mit Gleichung 1.13 ergibt sich damit der THOMSON-Wirkungsquerschnitt der Streuung an einem freien Elektron:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} = \frac{r_e^2}{2} \cdot P(2\vartheta). \quad (1.38)$$

Der THOMSON-Wirkungsquerschnitt ist bis auf den Polarisationsfaktor identisch mit der konstanten Größe

$$1 \text{ eu (Elektroneneinheit)} = \frac{r_e^2}{2} = 3,97039 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2. \quad (1.39)$$

1.6.1.2 Formfaktoren für die Röntgenbeugung

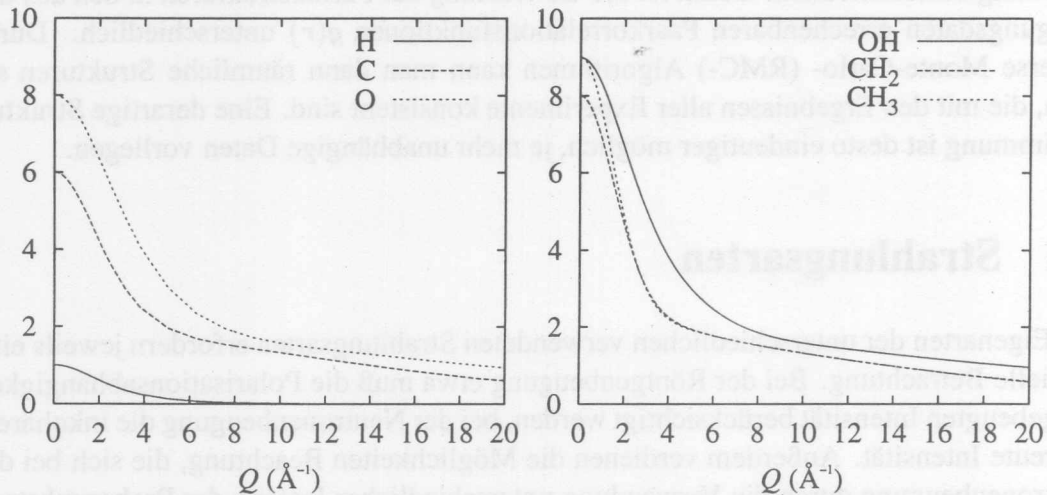


Abbildung 1.4: Links: Atomare Röntgenformfaktoren für Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, aus [Hub75]. Rechts: Formfaktoren für die Hydroxyl-, die Methyl- und die Methylgruppe, aus [Nar79].

Röntgenstrahlung wird in Materie hauptsächlich an Elektronen gestreut. Für den Röntgen-Formfaktor einer Ansammlung geladener Materieteilchen ist deshalb die Streudichte ρ_s in Gleichung 1.3 die Elektronendichte ρ_e dieser Anordnung. Der Formfaktor ist also

$$f(\mathbf{Q}) = \int d^3r \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)} \quad (1.40)$$

$$= \sum_j \langle j | e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)} | j \rangle, \quad (1.41)$$

wobei \mathbf{r}_0 der Mittelpunkt der Ladungsverteilung ist (siehe Abschnitt 1.1) und $|j\rangle$ die Zustandsvektoren der besetzten Elektronenzustände bezeichnen. Bei der Berechnung der Formfaktoren von Molekülen in Flüssigkeiten und Gasen ist zudem zu beachten, daß bei Mittelung über alle beleuchteten Moleküle und über ausreichend lange Zählzeiten alle Orientierungen der Teilchen gleichhäufig vorkommen. Der effektive molekulare Formfaktor der Probe ist daher eine Mittelung des Formfaktors eines einzelnen Moleküls über die Raumwinkelkoordinaten. Der Zusammenhang des Röntgenformfaktors mit der Elektronenverteilung bedeutet für die Formfaktoren von Atomen und kleinen Molekülen:

- Für $Q \rightarrow 0$ strebt der Formfaktor gegen die Zahl der Elektronen, bei neutralen Atomen also gegen die Ordnungszahl des Atoms. Da bei Streuung an mehratomigen Substanzen die Partialstrukturen in der gesamten gebeugten Intensität mit den Formfaktoren der beteiligten Atomsorten gewichtet sind, folgt, daß die Partialstrukturen leichter Elemente kaum zum Beugungsbild beitragen. Insbesondere trägt Wasserstoff kaum zur Beugung bei, so daß eine weitgehende Isolierung der Partialstrukturen der schwereren Elemente erfolgt.

- Der Durchmesser der Elektronenverteilung im Atom oder Molekül hat dieselbe Größenordnung wie die bei Strukturuntersuchungen interessierenden interatomaren Abstände. Die Formfaktoren zeigen deshalb bereits in demjenigen Bereich des Impulsübertrags einen starken Abfall mit wachsendem Q , in dem das Beugungsbild einer Probe wesentliche Strukturinformationen enthält. Weil aber die von der Partialstruktur der Streuzentrensorten α und β gebeugte Intensität proportional zu dem Produkt $f_\alpha(Q)f_\beta(Q)$ der Formfaktoren ist, sinkt auch sie deutlich mit steigendem Q . Die niedrigen Zählraten bei hohen Q bedingen in diesen Bereichen größere statistische Fehler der Meßdaten.

Abbildung 1.4 zeigt die aus HARTREE-FOCK-Rechnungen ermittelten atomaren Formfaktoren für Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff sowie von NARTEN berechnete Formfaktoren für die Hydroxyl-, die Methylen- und die Methylgruppe.

1.6.1.3 Inelastische Streuung

Elektromagnetische Strahlung wird auch inelastisch gestreut (COMPTON-Streuung). Der Wirkungsquerschnitt für COMPTON-Streuung unpolarisierter elektromagnetischer Strahlung an einem quasifreien Elektron ist der KLEIN-NISHINA-Wirkungsquerschnitt [Kle29]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{KN}} = \frac{r_e^2}{2 \underbrace{[1 + \gamma \cdot (1 - \cos 2\vartheta)]^2}_A} \cdot \left[1 + \cos^2 2\vartheta + \underbrace{\frac{\gamma^2 \cdot (1 - \cos 2\vartheta)^2}{1 + \gamma \cdot (1 - \cos 2\vartheta)}}_B \right] \quad (1.42)$$

γ ist die Photonenenergie in Einheiten der Ruhenergie des Elektrons. Der Term B in Gleichung 1.42 ist für Photonenenergien $E_\gamma \approx 100$ keV und Streuwinkel $2\vartheta \lesssim 20^\circ$ vernachlässigbar klein, und damit weicht $(d\sigma/d\Omega)_{\text{KN}}$ von $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Th}}$ nur durch den Faktor A im Nenner des ersten Terms ab.

Die von einem Atom comptongestreuete Intensität im Abstand R von dem streuenden Atom ergibt sich aus dem KLEIN-NISHINA-Wirkungsquerschnitt und einer Streufunktion $c(Q)$ für die Comptonstreuung zu

$$I(2\vartheta) = \frac{I_p}{R^2} \cdot c(Q) \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{KN}}(2\vartheta), \quad (1.43)$$

wenn I_p die einfallende Intensität ist. Die COMPTON-Streufunktion $c(Q)$ ist [Hub75]

$$c(Q) = \sum_j \sum_{k_j} |\langle k_j | e^{iQ \cdot (r-r_0)} | j \rangle|^2, \quad (1.44)$$

wobei $|j\rangle$ die im Grundzustand des Atoms besetzten und $|k_j\rangle$ die jeweils von $|j\rangle$ aus erreichbaren angeregten Elektronenzustände sind.

1.6.2 Neutronen

1.6.2.1 Streulängen

Die Streuung von Neutronen erfolgt fast ausschließlich an den Atomkernen. Deren typische Dimensionen sind etwa hunderttausendmal kleiner als die atomaren. Kerne sind in diesem Zusammenhang also in sehr guter Näherung punktförmig. Die *Streulängen*, d. s. die Formfaktoren für Streuung von Neutronen an Atomkernen, sind deshalb in dem für die Untersuchung atomarer Strukturen interessierenden Q -Bereich konstant. Der Zusammenhang zwischen der Streulänge b eines Kerns und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ für Neutronenstreuung an diesem Kern ist

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b|^2. \quad (1.45)$$

Die Streulängen variieren stark von Nuklid zu Nuklid und weisen keine monotone Abhängigkeit von der Nukleonen- oder Protonenzahl im Kern auf. Anders als bei der Röntgenbeugung tragen deshalb auch leichte Elemente, insbesondere Wasserstoff, nennenswert zur gebeugten Intensität bei und können so in Gegenwart schwererer noch erfaßt werden.

1.6.2.2 Inkohärente Streuung

Die Neutronenstreuung kann einen großen inkohärenten Anteil haben. Inkohärente Streuung erfolgt an unterschiedlich streuenden Zentren, die willkürlich in einer Struktur verteilt sind. Der gesamte Streuquerschnitt eines Ensembles von Kernen j mit Streulängen b_j läßt sich aufteilen in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil [Lov84]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inkoh}}, \quad (1.46)$$

wobei

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{koh}} = |\bar{b}|^2 \cdot \sum_{j,k} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{jk}} \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{inkoh}} = |b - \bar{b}|^2. \quad (1.47)$$

Dabei wird $b_{\text{koh}} = \bar{b}$ als *kohärente Streulänge* und $b_{\text{ink}} = \sqrt{|b - \bar{b}|^2}$ als *inkohärente Streulänge* bezeichnet.

Die inkohärente Streuung von Neutronen hat drei Ursachen. Zunächst liefert wie bei der Röntgenbeugung eine willkürliche Verteilung verschiedener Elemente einen inkohärenten Streuanteil. Da die Streulängen verschiedener Kerne unterschiedliche Vorzeichen haben können, lassen sich geeignete Nuklide mit gegennamigen Streulängen in einer Matrix so mischen, daß $\bar{b} = 0$ wird und der kohärente Streuanteil verschwindet — eine Möglichkeit, die bei der Verwendung von Röntgenstrahlung nicht besteht. Diese Methode wird bei der Konstruktion von Hochdruckzellen angewendet, um Braggreflexe aus den Gefäßwänden

zu unterdrücken (siehe Abschnitt 3.2.1). Aus Gleichung 1.47 ist ersichtlich, daß die Eliminierung der kohärenten Streuung zu einer Verstärkung des inkohärenten Streuanteils führt.

Die inkohärente Neutronenstreuung hat noch zwei weitere Ursachen. Liegt ein Element in mehreren Isotopen vor, so führen diese durch ihre unterschiedlichen Streulängen zu inkohärenter Streuung. Bei spinbehafteten Kernen schließlich ist die Neutronenstreuung auch abhängig von der Orientierung des Kernspins relativ zu dem des Neutrons. Sind die Kernspins nicht ausgerichtet oder die Neutronen unpolarisiert, so liefert auch dies einen Beitrag zur inkohärenten Streulänge.

1.6.2.3 Verwendung unterschiedlicher Isotope

Durch gezielte Verwendung bestimmter Isotope oder Isotopenmischungen lassen sich in Neutronenbeugungsexperimenten die Gewichte der Elemente in der Gesamtverteilungsfunktion $g^n(r)$ für Neutronenstreuung verändern. So können wie bei der Verwendung unterschiedlicher Strahlungsarten unabhängige Daten gewonnen werden, die dann z. B. zur Strukturbestimmung durch RMC-Rechnungen benutzt werden können. Außerdem ist auf diese Art die direkte Isolierung von Einzelstrukturen möglich. Dazu wendet man zwei Methoden an: die *Differenzmessung* und die *Isotopenmischung*.

Bei einer Differenzmessung zieht man die in aufeinanderfolgenden Messungen mit unterschiedlichen Isotopen für eine Atomsorte s gewonnenen Intensitätsverteilungen $I'(Q)$ und $I(Q)$ voneinander ab. Unter der in der Regel sehr gut erfüllten Voraussetzung, daß die Strukturen des substituierten und des ursprünglichen Systems identisch sind und der einzige für die Streuung relevante Unterschied die Streulänge b_s des Substituenden ist, ergibt sich aus Gleichung 1.31

$$I'(Q) - I(Q) = N_s \cdot (b_s'^2 - b_s^2) + \sum_{\alpha} N_{\alpha} \rho_s^0 b_{\alpha} (b_s' - b_s) \frac{4\pi}{Q} \int_0^{\infty} dr r g_{\alpha s}(r) \sin Qr, \quad (1.48)$$

d. h. in die Intensitätsdifferenz gehen nur noch die Verteilungsfunktionen der substituierten Atomsorte ein.

Eine Isotopenmischung ist günstig, wenn zwei stabile Isotope eines Elementes Streulängen mit unterschiedlichem Vorzeichen haben. Dann ist eine Mischung der Isotope dergestalt möglich, daß die mittlere Streulänge der Kerne dieser Atomsorte verschwindet („Nullmischung“). Die Partialstrukturen dieser Atomsorte erscheinen dann nicht in der kohärent gestreuten Intensität.

Der Verwendung der Isotopensubstitution liegt die Annahme zugrunde, daß verschiedene isotopensubstituierte Spezies einer Substanz sich strukturell nicht unterscheiden. Diese Annahme beruht darauf, daß die Wechselwirkung zwischen Atomen in kondensierter Materie zwischen den Elektronenhüllen der Atome erfolgt, deren räumliche Gestalt und energetische Struktur praktisch nicht isotopenabhängig ist.

Auch experimentell ist die Annahme der Isotopenunabhängigkeit der räumlichen Struktur bestätigt. Die in jüngster Zeit begonnene Suche nach Isotopieeffekten in der Struktur von

Methanol [Ben96] zeigt, daß diese Effekte in der Größenordnung von zwei Prozent oder weniger der Gesamtstreuintensität liegen.

Die inaktive Neutronenstreuung bei neutrothermischer Flüssigkeit zeigt ein Elementarstrukturmodell vor, so führt dies durch eine unterschiedliche Streuung zu inaktiver Streuung. Bei epithermalen Neutronen ist die Neutronenstreuung auch abhängig von der Orientierung der Kristalle, so kann die Neutronenstreuung nicht ausgerechnet über die Neutronenstreuung, so führt dies zu einer Neutronenstreuung.

1.4.2.2 Verwendung unterschiedlicher Isotope

Durch gezielte Verwendung bestimmter Isotope oder Isotopenmischungen lassen sich in Neutronenstreuungsexperimenten die Geometrie der Kristalle in der Gesamtstreuung (Funktion $\chi(\mathbf{Q})$) für Neutronenstreuung verändern. So können wie bei der Verwendung unterschiedlicher Streuungselemente unterschiedliche Daten gewonnen werden, die dann z. B. zur Strukturbestimmung durch RMC-Methoden benutzt werden können. Außerdem ist auf diese Art die direkte Bestimmung von Kristallstrukturen möglich. Dazu werden zwei Methoden zur Differenzierung und die Neutronenstreuung.

Bei einer Differenzierung stellt man die in aufeinanderfolgenden Messungen mit unterschiedlichen Isotopen für eine Atomart A gewissen Intensitätsverteilungen $I(\mathbf{Q})$ und $I(\mathbf{Q})$ gegenüber. Unter der in der Regel sehr gut erfüllten Voraussetzung, daß die Strukturen der Substanzen und des Neutronenstreuungssystems identisch sind und die Streuung für die Streuung relevante Parameter für die Streuung A der Substanzen ist ergibt sich aus Gleichung 1.31

$$I(\mathbf{Q}) - I(\mathbf{Q}) = N_A \cdot (b_A - b_B) \cdot \chi(\mathbf{Q}) + \sum_{i \neq A} N_i \cdot (b_i - b_j) \cdot \chi(\mathbf{Q}) \quad (1.48)$$

Es ist die Intensitätsdifferenz ΔI in die Intensitätsfunktion der Substanz $\chi(\mathbf{Q})$ einbezogen.

Eine Isotopenmischung im Gegensatz, wenn zwei stabile Isotope eines Elementes Streuung zur unterschiedlichen Verteilung haben. Dazu ist eine Mischung der Isotope hergestellt möglich, daß die mittlere Streulänge der Kristalle Atome verschwindet (Nullstreuung). Die Kristallstruktur dieser Atome erscheint dann nicht in der Kristallstruktur.

Der Vergleich zur Isotopenmischung liegt die Annahme zugrunde, daß verschiedene Isotopenmischungen Spezies einer Substanz sich unterschiedlich unterscheiden. Die so Annahme beruht darauf, daß die Wechselwirkung zwischen Atomen in Kristallen und Molekülen zwischen den Elementen der Atome erfolgt, durch räumliche Gestalt und energetische Struktur praktisch nicht unterschiedlich ist.

Auch experimentell ist die Annahme der Isotopenmischung für kristalline Substanzen bestätigt. Die in jüngster Zeit gewonnenen Daten nach Isotopeffekten in der Streuung von

Kapitel 2

Das untersuchte System

2.1 Die Wasserstoffbrückenbindung

In zahlreichen wasserstoffhaltigen Substanzen existiert neben den starken Bindungsformen der kovalenten und der Ionenbindung eine weitere Bindungsart, bei der sich ein Wasserstoffatom zwischen zwei anderen Atomen X und Y befindet, deren Abstand dadurch geringer als in Abwesenheit der Wasserstoffatome ist. Diese Bindung nennt man *Wasserstoffbrückenbindung* [Gre88].

2.1.1 Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindung

Trotz der vergleichsweise geringen Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindungen von etwa 0,2 bis 2 eV [Gre88] haben diese häufig bedeutenden Einfluß auf die biologischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Substanz. So sind die Schmelz- und Siedetemperaturen der wasserstoffverbrückten Verbindungen H_2O , NH_3 und HF viel höher als diejenigen der Wasserstoffverbindungen anderer Elemente der jeweils gleichen Hauptgruppe. Auch elektrische Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante werden durch die Wasserstoffbrückenbindung entscheidend beeinflußt. Für den spektroskopischen Nachweis von Wasserstoffbrücken bedeutend sind unter anderem eine Intensitätszunahme und Frequenzverschiebung der X – H-Streckschwingung gegenüber dem nicht wasserstoffgebundenen Fall sowie eine Intensitätsabnahme der Beugeschwingung [Gre88].

Wesentlich bestimmen Wasserstoffbrückenbindungen schließlich die Struktur zahlreicher anorganischer und organischer Substanzen in allen Aggregatzuständen. Die Kristallstruktur von Eis und die außergewöhnlichen Eigenschaften flüssigen Wassers sind durch Wasserstoffbrückenbindungen festgelegt. Auch die Anomalie des Wassers, d. h. das Dichtemaximum flüssigen Wassers bei einer Temperatur von $3,7\text{ }^\circ\text{C}$, das Leben in zufrierenden Gewässern ermöglicht, ist ein Resultat der Wasserstoffbrückenbindungen. In den Nukleinsäuren, die die Synthese von Proteinen in lebenden Organismen kontrollieren und über die Gene Erbinformationen übertragen, binden Wasserstoffbrücken die Nukleotidpaare

Zytosin–Guanin und Thymin–Adenin und sorgen so für die Komplementarität der beiden Stränge der Desoxyribonukleinsäure (DNS). Weitere Wasserstoffbrücken erzeugen die Schraubenstruktur der DNS.

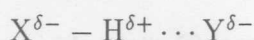
2.1.2 Natur der Wasserstoffbrückenbindung

Der Wasserstoff nimmt unter den chemischen Elementen in bezug auf seine Bindungsmöglichkeiten eine Sonderrolle ein, die drei Ursachen hat [Ash76]:

1. Der Ionenrumpf eines Wasserstoffatoms ist ein bloßer Atomkern und damit 10^5 mal kleiner als jedes andere einfach ionisierte Atom.
2. Die Edelgaskonfiguration, die vom Wasserstoff angestrebt wird, ist die des Heliums. Sie hat als einzige nur zwei statt acht Elektronen in der äußersten Schale.
3. Die Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms ist mit 13,6 eV ungewöhnlich hoch.

Aus diesen Gründen verhält sich Wasserstoff in kondensierten Stoffen grundlegend anders als die anderen Elemente. Wegen der hohen Ionisationsenergie geht Wasserstoff keine Ionenbindung ein, in der er als Kation vorliegt. Die Möglichkeit zur kovalenten Bindung ist beschränkt auf eine Bindung pro Wasserstoffatom. Seiner vernachlässigbaren Größe wegen kann der Wasserstoffkern schließlich mit anderen Ionen Strukturen bilden, die mit keinem anderen Ion möglich sind.

Frühe Beschreibungen der Wasserstoffbrückenbindung beruhten auf einem rein elektrostatischen Ansatz, bei dem die Bindung durch partielle Ladungen entsteht:



Dieser Ansatz stimmt überein mit der Beobachtung, daß Wasserstoffbrücken meistens zwischen Atomen mit hoher Elektronegativität gebildet werden. Er erklärt jedoch zahlreiche Eigenschaften der Bindung nicht, z. B. die Tatsache, daß in sauerstoffhaltigen Wasserstoffbrücken der Winkel $H \cdots O - Z$ meist 110 bis 120° beträgt (Abbildung 2.1), was auf die Beteiligung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs und einen kovalenten Anteil an der Bindung hindeutet. Auch die obengenannte Veränderung der $X - H$ -Schwingungsspektren läßt sich nicht befriedigend durch einen rein elektrostatischen Ansatz erklären, ebensowenig die Tatsache, daß es keine Beziehung zwischen dem elektrischen Dipolmoment der Base Y und der Stärke der Brücke gibt [Gre88].

Eine Theorie der Wasserstoffbrückenbindung muß daher sowohl den elektrostatischen als auch den kovalenten Anteil der Bindung berücksichtigen. Wegen der geringen Bindungsstärke dürfen auch andere Störungen nicht vernachlässigt werden [Gre88]. Betrachtet man überdies noch flüssige Systeme, in denen viele Teilchen stark wechselwirken, so muß die theoretische Beschreibung durch Simulationsrechnungen, z. B. mit molekulardynamischen (MD-) oder Monte-Carlo- (MC-) Verfahren [All89] erfolgen. Die Vorhersagen solcher Rechnungen über das Verhalten des betrachteten Systems müssen dann über einen möglichst umfassenden Bereich der thermodynamischen Zustandsvariablen experimentell überprüft werden.

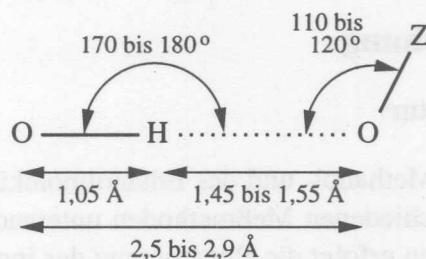


Abbildung 2.1: Dimensionen einer typischen O – H...O-Wasserstoffbrückenbindung (nach [Alc90])

2.2 Methanol und Ethanol

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Alkohole sind Gegenstand umfassender experimenteller und theoretischer Untersuchungen und, in den letzten Jahren, von Computersimulationen [Jor86, Hau87, Sto88, Alo91, Svi94]. Dennoch sind auch heute weder die räumliche Struktur der flüssigen Alkohole noch die Wechselwirkungsmechanismen zwischen den Molekülen in der Flüssigkeit vollständig bekannt. Fest steht indessen, daß flüssige Alkohole stark wasserstoffverbrückt sind. Zur Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindungen in Flüssigkeiten eignen sich die Alkohole Methanol und Ethanol besonders gut.

2.2.1 Eignung von Methanol und Ethanol zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen in Flüssigkeiten

Methanol (CH_3OH) und Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) sind die einfachsten Alkohole und gehören zur homologen Reihe Wasser (H_2O), Methanol, Ethanol und der schwereren primären Alkohole. Unter den Alkoholen bieten sie sich zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen an

- wegen der geringen Teilchenzahl im Molekül, die sowohl die theoretische Beschreibung als auch die Auswertung von Meßdaten erleichtert, und
- wegen der geringen Größe des Kohlenwasserstoffrestes, die eine bedeutende Rolle der wasserstoffbrückenbildenden Hydroxylgruppe in der intermolekularen Wechselwirkung erwarten läßt.

Gegenüber Wasser, dessen Molekül aus noch weniger Einzelatomen besteht, bieten die Alkohole den Vorteil, daß jedes Molekül nur an zwei Wasserstoffbrücken teilhaben kann; beim Wasser sind es vier.

2.2.2 Bisherige Forschung

2.2.2.1 Molekulare Struktur

Die räumliche Struktur des Methanol- und des Ethanolmoleküls ist in unterschiedlichen Aggregatzuständen mit verschiedenen Meßmethoden untersucht worden. In Beugungsexperimenten an Flüssigkeiten erfolgt die Bestimmung der innermolekularen Struktur in der Regel durch Anpassen eines parametrisierten molekularen Formfaktors an Meßdaten aus einem geeigneten Bereich des Impulsübertrags Q (siehe Abschnitt 4.3). Die untere Grenze dieses Bereichs ergibt sich dabei aus der Forderung, daß der Beitrag der intermolekularen Struktur zur Streuintensität bereits hinreichend klein sein soll. Die Obergrenze wird durch den experimentellen Aufbau und die Forderung nach ausreichender Statistik bestimmt. Zuweilen wird die molekulare Struktur auch aus den fouriertransformierten, also den Realraum-Daten, ermittelt.

Abbildung 2.2 zeigt schematisch die molekulare Struktur von Methanol und erläutert die normalerweise zu ihrer Beschreibung benutzten Parameter. In Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse verschiedener Messungen für die Strukturparameter angegeben. In den molekularen Formfaktor gehen auch die quadratisch gemittelten Abweichungen $l_{\alpha\beta}$ von den Gleichgewichts-Atomabständen $r_{\alpha\beta}$ ein.

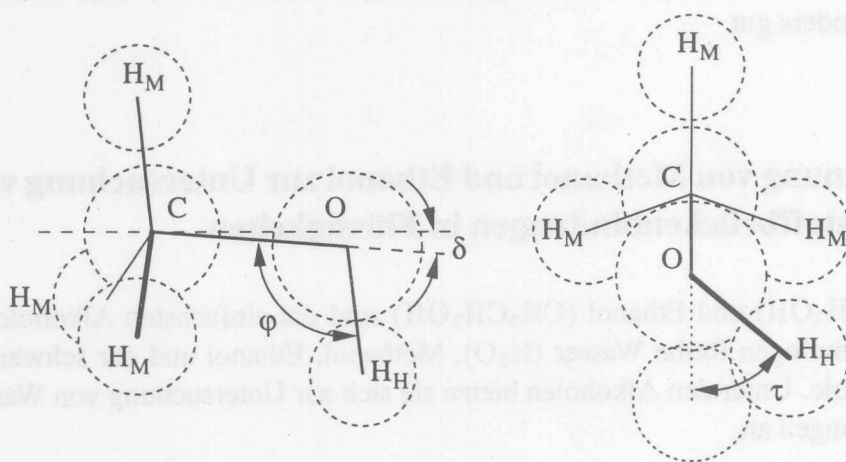


Abbildung 2.2: Struktur des Methanol-Moleküls. Die Wasserstoffatome sind zur Unterscheidung ihrer Positionen indiziert (siehe auch Text). Das Sauerstoffatom liegt sehr nahe an der Symmetrieachse der Methylgruppe, die Verschiebung δ beträgt nicht mehr als 4° . Die interatomaren Abstände sind dann vollständig definiert durch die Bindungslängen r_{CH_M} , r_{CO} , r_{OH_H} , den Knickwinkel $\varphi = \angle \text{COH}_H$ und den Torsionswinkel τ . Die Potentialbarriere für Änderungen von τ ist niedrig [Mon81].

Die genaue Kenntnis der molekularen Struktur ist zur Bestimmung der intermolekularen Struktur durch Beugungsexperimente dann erforderlich, wenn es intermolekulare Abstände gibt, die ähnliche Werte haben wie andere, innermolekulare Abstände. Das ist bei Methanol und Ethanol für die $\text{O} \cdots \text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindung der Fall. Diese Bindung kann aber nur mit Neutronen-, nicht mit Röntgenbeugung erfaßt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit Neutronenbeugung nur an Methanol durchgeführt wurde, wird die moleku-

Tabelle 2.1: Molekulare Strukturparameter von Methanol, bestimmt in unterschiedlichen Experimenten an unterschiedlichen Phasen und Isotopen. Der Aggregatzustand ist in Klammern hinter der Summenformel angegeben (l: flüssig, g: gasförmig). Die Atome sind bezeichnet wie in Abbildung 2.2. Die mittleren Auslenkungen $l_{\alpha\beta}$ aus den Atomabständen $r_{\alpha\beta}$ sind nur für den Abstand r_{CO} angegeben; für die übrigen Abstände sind sie z. B. in [Mon81] bestimmt.

Referenz	$\frac{r_{OH}}{\text{Å}}$	$\frac{r_{CH}}{\text{Å}}$	$\frac{r_{CO}}{\text{Å}}$	φ	$\frac{l_{CO}}{\text{Å}}$	Substanz	Methode
[Mon81]	1,030(11)	1,070(4)	1,411(9)	99,7(1,2)°	0,10(7)	CD ₃ OD(l)	n-Beugung, $\lambda = 0,5 \text{ Å}$
[Mon81]	1,027(8)	1,062(2)	1,424(4)	103,4(1,2)°	0,04(4)	CD ₃ OD(l)	n-Beugung, $\lambda = 0,7 \text{ Å}$
[Lee68]	0,9451(34)	1,0936(32)	1,4246(24)	108,53(48)°		CH ₃ OH(g) CD ₃ OH(g) CH ₃ OD(g)	Mikrowellen
[Kim59]	0,960(15)	1,095(10)	1,428(3)	109(3)°	0,049	CH ₃ OH(g)	e-Beugung
[Mag82]			1,437(3)		0,09(2)	CH ₃ OH(l)	Röntgenbeugung
[Nar84]			1,437(2)		0,064(2)	CH ₃ OH(l)	Röntgenbeugung

Die molekulare Struktur von Ethanol ist etwas knapper vorgestellt als die von Methanol. Abbildung 2.3 zeigt die Struktur des Ethanol-Moleküls. Das Besetzungsverhältnis der Konformationen hat auf das Beugungsbild keinen nennenswerten Einfluß [Mon82]. In Tabelle 2.2 sind die aus verschiedenen Messungen an der flüssigen Phase ermittelten Strukturparameter des Moleküls gezeigt. Zur Unterscheidung der Atompositionen innerhalb des Moleküls sind in den Abbildungen 2.2 und 2.3 die Wasserstoffatome in der Methylgruppe mit H_M , in der Ethylgruppe mit H_E und in der Hydroxylgruppe mit H_H bezeichnet. Diese Nomenklatur wird auch im Rest dieser Arbeit verwendet.

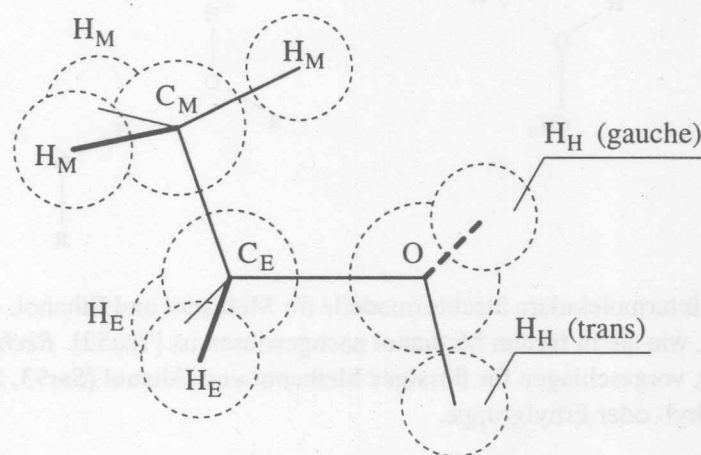


Abbildung 2.3: Molekulare Struktur von Ethanol. Jedes Molekül liegt in einer der beiden Konformationen *cis* oder *gauche* vor, deren Besetzungsverhältnis jedoch keinen nennenswerten Einfluß auf das Beugungsbild hat [Mon82].

Tabelle 2.2: Molekulare Strukturparameter von flüssigem Ethanol, bestimmt in verschiedenen Beugungsexperimenten. Die Atome sind bezeichnet wie in Abbildung 2.3.

Referenz	$\frac{r_{C_M C_E}}{\text{Å}}$	$\frac{r_{C_E O}}{\text{Å}}$	$\frac{r_{C_M O}}{\text{Å}}$	$\angle C_M C_E O$	Substanz	Methode
[Mon82]	1,5297	1,571(16)	2,557(58)	111,1(1,6)°	C ₂ D ₅ OD(l)	n-Beugung
[Nar84]	1,540(3)	1,437(2)	2,472(4)	112,2(4)°	C ₂ H ₅ OH(l)	Röntgenbeugung

2.2.2.2 Intermolekulare Struktur

Die intermolekulare Struktur von Methanol und Ethanol wird bestimmt durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils einem Hydroxyl-Wasserstoffatom und einem Sauerstoffatom eines benachbarten Moleküls. Die Wasserstoffbrücke ist gestreckt, d. h. der Winkel $\angle O - H_H \cdots O$ beträgt etwa 180°. Im Festkörper bilden Methanol-Moleküle unendlich lange Zickzackketten (Abbildung 2.4) [Tau52]. Die Zahl nächster gleichartiger Nachbarn eines Sauerstoffatoms (*Koordinationszahl*) ist zwei.

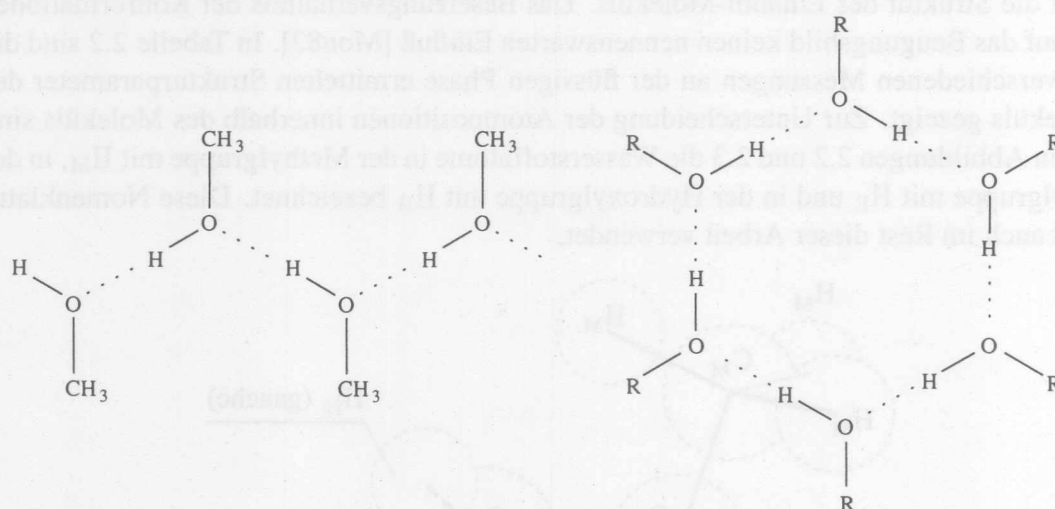


Abbildung 2.4: Intermolekulare Strukturmodelle für Methanol und Ethanol. *Links:* Lineare Zickzackkette, wie sie in festem Methanol nachgewiesen ist [Tau52]. *Rechts:* Zyklische Hexamerstruktur, vorgeschlagen für flüssiges Methanol und Ethanol [Sar93, Sar94]. R bezeichnet die Methyl- oder Ethylgruppe.

In der flüssigen Phase ist die Koordinationszahl deutlich kleiner. Verschiedene Experimentatoren haben Koordinationszahlen von 1,45 bis 1,8 ermittelt [Mag82, Nar84]. Der mittlere Abstand zwischen zwei nächsten Sauerstoffatomen ist mit etwa 2,8 Å deutlich größer als im Methanolkristall mit 2,66 Å. Die Polymere in der Flüssigkeit liegen möglicherweise — ähnlich wie im Kristall — in Form gestreckter Ketten vor [Mag82, Svi94]. SARKAR und JOARDER halten nach der Analyse bekannter Meßdaten jedoch tetra- und hexamere Ringstrukturen für wahrscheinlich (Abbildung 2.4) [Sar93, Sar94]. In der Gasphase von Methanol sind zyklische Tetramere schon lange nachgewiesen [Wel51]. Neuere Experimente scheinen weitere Hinweise darauf zu liefern, daß Ringstrukturen zumindest

im Bereich tieferer Temperaturen von etwa $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ auch in flüssigem Methanol vorliegen [Yam96].

Röntgenbeugungsdaten an Ethanol bei Raumtemperatur unter Hochdruck [Bre95] zeigen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen mit zunehmender Dichte teilweise aufbrechen; genaue quantitative Aussagen konnten aber bisher nicht gemacht werden.

Im Jahr 1993 stellten POSTORINO *et al.* [Pos93] mittels Neutronenbeugungsexperimenten an Wasser im überkritischen Bereich, also bei Drücken und Temperaturen oberhalb der Werte $p_c = 221\text{ bar}$ und $T_c = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, ein den Voraussagen bisheriger Modellrechnungen qualitativ zuwiderlaufendes Verhalten fest: die Wasserstoffbrücken schienen schon knapp über der kritischen Temperatur fast vollständig aufzubrechen, während die Simulationen in diesem Bereich noch weitgehende Stabilität vorhersagten. Weitere Messungen [Bru96] und neue Auswertemethoden [Sop97a] haben bestätigt, daß das Verhalten überkritischen Wassers nicht befriedigend durch bisherige Modelle beschrieben wird. Die Ergebnisse jüngster Untersuchungen ähnlicher Art an Methanol [Yam97] liegen noch nicht in endgültiger Form vor.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Zur Gewinnung von Informationen über die Struktur flüssiger Alkohole unter hohem Druck wurden im Rahmen dieser Arbeit Beugungsexperimente mit Neutronen und mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung durchgeführt. Der erste Teil dieses Kapitels stellt die dazu benutzten Diffraktometer vor. Im zweiten Teil werden dann die Hochdruckaufbauten besprochen. Insbesondere mußte für die Messungen mit Synchrotronstrahlung eine Hochdruck-Apparatur neu konstruiert werden, die ausführlich vorgestellt wird.

3.1 Die Diffraktometer

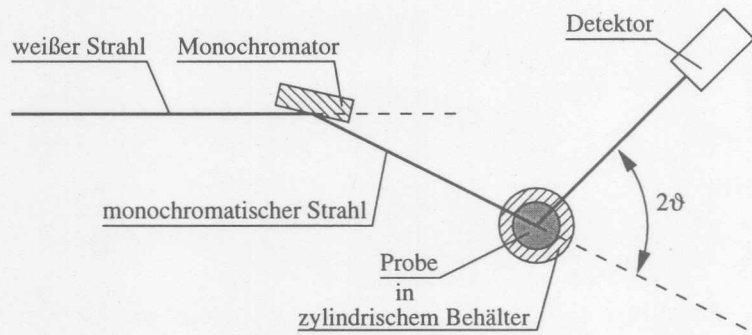


Abbildung 3.1: Aufbau eines Zweiachsen-Diffraktometers (schematisch). Ein polychromatischer Strahl durchläuft einen Monochromator (im Bild einen Kristall in Reflexionsgeometrie). Der monochromatische Strahl trifft auf die Probe und wird von dieser gestreut. Die gestreute Intensität wird in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ gemessen. Zu den in der Zeichnung weggelassenen wesentlichen Bauelementen gehören Blenden, die zur Kollimation des Primärstrahls und des gebeugten Strahls erforderlich sind, sowie Strahlfänger für den weißen und den monochromatischen Strahl.

Für Beugungsexperimente an Flüssigkeiten werden in der Regel Diffraktometer im Zweiachsen-Betrieb benutzt (Abbildung 3.1). Die für Strukturuntersuchungen an Flüssigkeiten unter hohem Druck verwendeten Arten von Strahlung müssen zwei wesentliche Bedingungen erfüllen: Erstens soll die verwendete Strahlung Materie gut durchdringen können.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der verwendeten Strahlungsarten, exemplarisch aufgeführt für jeweils eine typische Teilchenenergie. Von links nach rechts stehen in den Spalten: die Strahlungsart, die Teilchenenergie E , die Wellenlänge λ und der einem Impulsübertrag $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$ entsprechende Beugungswinkel 2ϑ .

Strahlung	E	λ	2ϑ bei $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$
Photonen	100 keV	0,125 \AA	23°
Neutronen	330 meV	0,5 \AA	105°

Diese Forderung ergibt sich schon aus dem Wunsch, die Struktur im Innern einer makroskopischen Probe kondensierter Materie zu bestimmen, ohne daß das Meßergebnis durch Oberflächeneffekte verfälscht wird. Sie wird verstärkt durch die Verwendung dickwandiger Probenkammern, wie sie für Hochdruckexperimente erforderlich ist.

Zudem muß ein ausreichend großer Bereich des Impulsübertrags Q erreichbar sein, damit die Fourier-Transformierte des Beugungsbildes, also die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$, eine ausreichende Auflösung hat. Liegt die Intensitätsverteilung bis zu einem größten Impulsübertrag Q_{\max} vor, so lassen sich im r -Raum noch Strukturen bis hinunter zu Dimensionen von

$$\Delta r \approx \frac{\pi}{Q_{\max}} \quad (3.1)$$

aufösen. Aus diesem Grunde sollte zur Untersuchung molekularer Strukturen ein Impulsübertrag

$$Q_{\max} \approx 20 \text{ \AA}^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta r \approx 0,15 \text{ \AA} \quad (3.2)$$

erreichbar sein.

Diese Bedingungen werden erfüllt von hochenergetischer Synchrotronstrahlung im Energiebereich oberhalb etwa 70 keV und von heißen Neutronen. Tabelle 3.1 zeigt die Energien, die Wellenlängen und die zur Erreichung von $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$ erforderlichen Beugungswinkel jeweils eines typischen Teilchens dieser Strahlungsarten.

Für die vorliegende Arbeit konnten Messungen mit Synchrotronstrahlung am Strahl BW 5 des Speicherrings DORIS am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg und Neutronenmessungen am Diffraktometer D4b beim Kernreaktor des Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt werden. Im folgenden wird auf den Aufbau der beiden Diffraktometer eingegangen.

3.1.1 Neutronendiffraktometer D4b

Das Diffraktometer D4b [Ibe94, ILL97] am ILL ist speziell für Strukturuntersuchungen an Flüssigkeiten, amorphen Festkörpern und dichten Gasen konzipiert. Neutronen, die durch Passieren heißen Graphits auf eine mittlere kinetische Energie von einigen hundert Millielektronenvolt gebracht worden sind („heiße“ Neutronen), werden durch Braggreflexion an einem Kupferkristall monochromatisiert. Die Intensität des monochromatischen

Primärstrahl wird überwacht durch Messung der an einer im Strahl befindlichen Uranfolie gestreuten Neutronenintensität mit einem ^3He -Detektor.

Der Primärstrahl wird zunächst durch eine Blende im Abstand von 0,3 m zur Probe horizontal und vertikal kollimiert. Eine weitere vertikale Blende befindet sich 50 mm von der Probe entfernt. Das Probengefäß befindet sich in einem Tank, dessen Durchmesser mit 0,5 m so groß ist, daß in den kollimierten gebeugten Strahlen keine von der Tankwand braggreflektierten Neutronen enthalten sind. Durch Evakuierung des Tanks wie der übrigen Teile des Strahlwegs ist störende Streuung durch Luft ausgeschlossen.

Zwei voneinander unabhängige 2ϑ -Detektorarme, die mit Luftkissen auf einem polierten Marmoruntergrund (*Tanzboden*) um die vertikale Probenachse gedreht werden können, dienen der winkelaufgelösten Erfassung der gestreuten Intensität. Der gebeugte Strahl wird in jedem dieser Arme durch eine Reihe von Absorberringen kollimiert und fällt dann auf einen ^3He -Multidetektor mit 64 Zellen.

Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt 1,5 m für den Detektorarm 1, der den Bereich kleiner Beugungswinkel abdeckt, und 0,75 m für den Detektorarm 2. Die Zellen der Multidetektoren sind 2,54 mm voneinander entfernt, so daß die Winkelabstände zwischen den einzelnen Zellen von Detektor 1 und 2 jeweils $0,1$ bzw. $0,2^\circ$ sind.

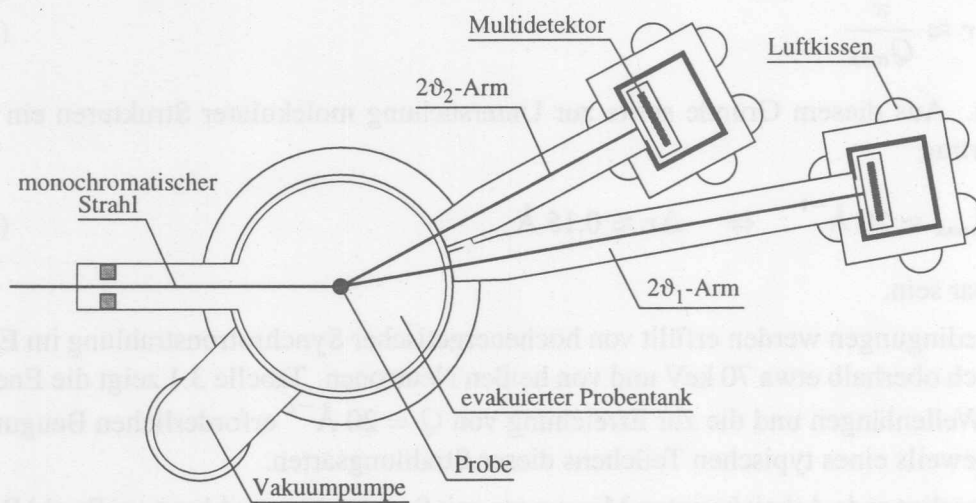


Abbildung 3.2: Aufbau des Diffraktometers D4b an der Quelle für heiße Neutronen beim ILL (nach [ILL97], siehe auch Text). Der Monochromator ist nicht mit eingezeichnet.

3.1.2 Röntgendiffraktometer BW 5

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung im Energiebereich 80 bis 100 keV am Diffraktometer BW 5 [Sch95, Bou98] bei DO-RIS in Hamburg durchgeführt. Synchrotronstrahlung ist gebündelte elektromagnetische Strahlung, die durch transversale Beschleunigung eines Stroms geladener Teilchen mit relativistischen Geschwindigkeiten erzeugt wird. In Ringbeschleunigern entsteht sie bereits durch die Ablenkung der Teilchen auf die Ringbahn. Eine wesentliche Erhöhung

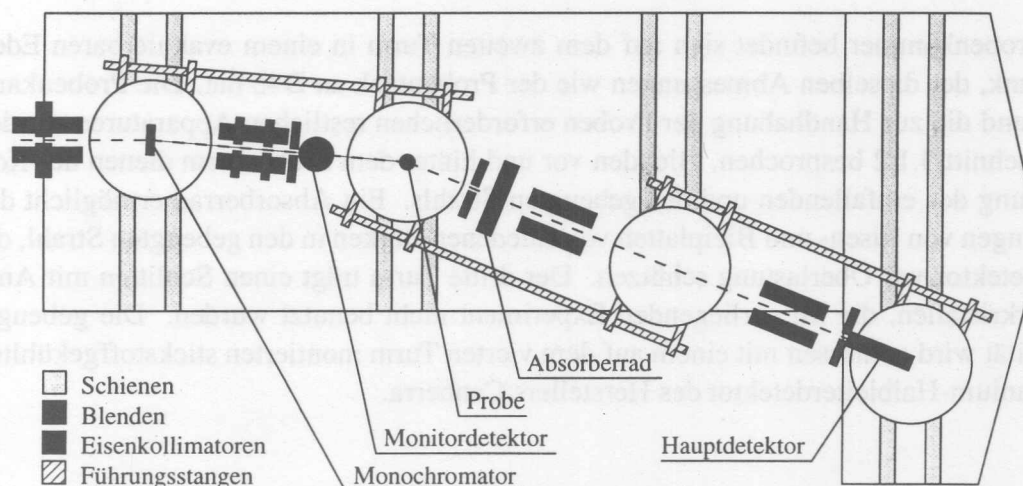


Abbildung 3.3: Das Röntgendiffraktometer am hochenergetischen Synchrotronstrahl BW 5 am Speicherring DORIS. Von links nach rechts, also in Strahlrichtung, sind Monochromator-, Proben-, Analysator- und Detektorturm eingezeichnet. Für die hier beschriebenen Experimente wurde das Instrument im Zweiachsenbetrieb, also ohne Analysatorkristall, benutzt. Die verlängerte Translationsschiene für den Detektorturm ermöglicht das Anfahren von Beugungswinkeln bis 25 Grad.

der Strahlungsausbeute liefern periodische Strukturen von Ablenkmagneten, durch die die Teilchen auf eine wellenförmige Bahn gezwungen werden, entlang der sie bei jeder Biegung Photonen emittieren. Je nach Abstrahlverhalten unterscheidet man bei diesen Strukturen zwischen *Wiggeln* und *Undulatoren*.

Die am Strahl BW 5 zur Verfügung stehende hochenergetische Synchrotronstrahlung wird durch den harten Röntgenwiggler HARWI 2 erzeugt. Durch einen Kupferabsorber werden dann aus dem kontinuierlichen Wigglerspektrum Photonen mit Energien unter etwa 40 keV weitgehend herausgefiltert. Nur die übrige, hochenergetische Strahlung gelangt in die Meßhütte, in der das Diffraktometer aufgebaut ist.

Die Elemente des Diffraktometers befinden sich auf Türmen, die von Schrittmotoren senkrecht zur Richtung des in die Hütte einfallenden Strahls bewegt werden können. Führungsstangen sorgen dafür, daß bei der Translation Blenden und Detektoren richtig ausgerichtet bleiben. Das gesamte Instrument ist auf einer Granitplatte montiert.

Abbildung 3.3 zeigt den Aufbau. Durch eine erste Blende vor dem Monochromator wird der Querschnitt des einfallenden Strahls definiert. Der Monochromatorkristall und ein wassergekühlter Strahlfänger für den weißen Strahl befinden sich auf dem ersten Diffraktometerturm in einem zur Wärmeabfuhr mit Helium gespülten Tank. Zur Monochromatisierung wurde im vorliegenden Fall ein Si-TaSi₂-Kristall verwendet [Neu96], die Beugung erfolgte dabei an der (111)-Ebene der Silizium-Matrix.

Die auf die Probe treffende Intensität ist wegen der mit der Zeit abfallenden Stärke des Teilchenstroms im Speicherring und wegen Schwankungen seiner Lage stärker zeitabhängig als die von Reaktorneutronen. Zur Normierung der Meßdaten dient ein hinter dem Monochromator installierter Natriumjodid-Szintillationsdetektor, der die Comptonstreuung an einer Aluminiumfolie erfaßt.

Die Probenkammer befindet sich auf dem zweiten Turm in einem evakuierbaren Edelstahltank, der dieselben Abmessungen wie der Probenkammer an D4b hat. Die Probenkammern und die zur Handhabung der Proben erforderlichen restlichen Apparaturen werden in Abschnitt 3.1.2 besprochen. Blenden vor und hinter dem Probenkammer dienen der Kollimierung des einfallenden und des gebeugten Strahls. Ein Absorberrad ermöglicht das Einbringen von Eisen- und Bleiplatten verschiedener Stärken in den gebeugten Strahl, die den Detektor vor Überlastung schützen. Der dritte Turm trägt einen Schlitten mit Analysatorkristallen, die im vorliegenden Experiment nicht benutzt wurden. Die gebeugte Intensität wird gemessen mit einem auf dem vierten Turm montierten stickstoffgekühlten Germanium-Halbleiterdetektor des Herstellers Canberra.

3.2 Hochdruckaufbauten

Um die Probenflüssigkeiten unter Drücke von einigen tausend Bar zu setzen, wurden unterschiedliche Prinzipien angewendet. Bei den Neutronenmessungen kam eine vom ILL gestellte Klammerzelle zum Einsatz. Für die Experimente mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung wurde der Druck mit einer Spindelpresse erzeugt und hydraulisch übertragen. Die hierfür erforderlichen Apparaturen und die Probenkammern wurden selbst konstruiert. Im folgenden werden die beiden technischen Prinzipien kurz diskutiert, und es wird eingehend die Hochdruckapparatur an BW 5 beschrieben.

3.2.1 Klammerzelle an D4b

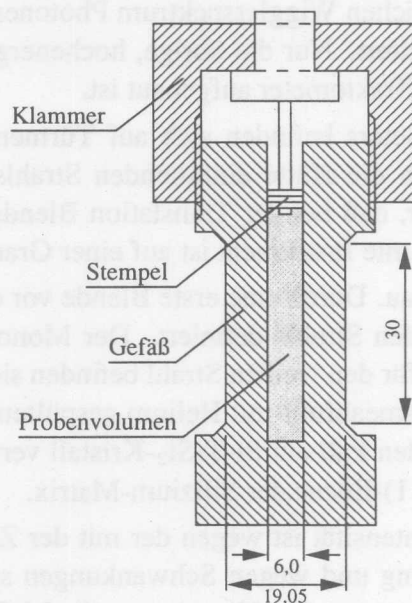


Abbildung 3.4: Die für die Messungen am Neutronendiffraktometer D4b benutzte Klammerzelle. Die Maße sind in Millimeter angegeben.

Bild 3.4 zeigt die am ILL benutzte Klammerzelle. Die Probe wird unter Druck gesetzt, indem mit Hilfe einer Presse der Stempel in das Probengefäß gedrückt wird. Nach Fixierung des Stempels mit einer Klammer kann die Zelle der Presse entnommen und am Meßplatz eingesetzt werden.

Die Verwendung einer Klammerzelle bietet gegenüber Hochdrucksystemen mit hydraulischer Druckübertragung den Vorteil eines sehr kompakten und robusten Aufbaus. Es sind keine Leitungen oder Ventile erforderlich. Allerdings muß die Zelle für jede Druckänderung komplett aus dem Diffraktometer ausgebaut werden, und die benötigte Presse muß zugänglich sein.

Die verwendete Klammerzelle ist gefertigt aus $\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}$. Die kohärente Streulänge dieser Legierung ergibt sich mit den Streulängen von Titan und Zirkon,

$$b_{\text{koh}}^{\text{Ti}} = -3,44 \text{ b} \quad \text{und} \quad b_{\text{koh}}^{\text{Zr}} = 7,16 \text{ b}, \quad (3.3)$$

zu null, wodurch keine kohärente Streuung von Neutronen an der Küvette stattfindet und damit keine störenden Pulverlinien erscheinen. Die Küvette hat einen Innendurchmesser von 6 mm. Der Außendurchmesser ist 19,05 mm, die beleuchtbare Höhe beträgt 30 mm.

Die Bestimmung des Probendrucks erfolgte indirekt durch Messung der Änderung des Küvettenumfangs mittels eines auf die Außenwand geklebten Dehnungsmeßstreifens (DMS). Im Prinzip ist aber auch der Anschluß eines Drucksensors möglich, wenn die Küvette dafür vorgesehen ist. Die Kalibrierung des DMS-Signals erfolgte durch Vergleich mit einer baugleichen anderen Klammerzelle, die über einen Drucksensor-Anschluß verfügte.

3.2.2 Aufbau an BW 5

Für die Experimente am Diffraktometer BW 5 wurde ein Hochdrucksystem gewählt, das eine Druckänderung am Meßplatz und ohne Ausbau der Hochdruckzelle ermöglicht. Die Anlage mußte weitgehend neu konstruiert werden, denn an BW 5 waren vor der Durchführung der hier beschriebenen Experimente noch keine Hochdruck-Versuche unter vergleichbaren Bedingungen gemacht worden. Ein evakuierbarer Edelstahltank für Experimente an Flüssigkeiten stand aber bereits zur Verfügung. Von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen wurden uns freundlicherweise ein Pumpstand zur Druckerzeugung sowie eine Hochdruckzelle aus Beryllium, die bislang an einer Röntgenröhre eingesetzt worden war, zur Verfügung gestellt.

Damit an BW 5 Hochdruckexperimente durchgeführt werden konnten, mußte eine Apparatur neu konstruiert werden, die die Druckübertragung vom neben dem Diffraktometer installierten Pumpstand zu der im Vakuumtank befindlichen Hochdruckzelle sowie die Messung des Drucks ermöglicht.

Außerdem wurden zwei neue Hochdruckzellen aus Titan konstruiert. Die Benutzung hochenergetischer Synchrotronstrahlung erweitert wegen der geringen Absorption das Spektrum an möglichen Werkstoffen gegenüber Röntgenstrahlung niedrigerer Energie, bei denen man auf das leichte Beryllium festgelegt ist. Alternativen zu Beryllium sind

schon wegen dessen Toxizität [Sax75] erwünscht. Vor allem aber liefern Experimente unter Verwendung verschiedener Wandmaterialien, deren Braggreflexe im allgemeinen auch an unterschiedlichen Stellen im reziproken Raum liegen, komplementäre Ergebnisse.

Bei der Konstruktion der Apparatur wurde soweit möglich auf im Handel erhältliche Hochdruck-Komponenten zurückgegriffen. Einige Einzelteile mußten selbst konstruiert werden, ebenso die neuen Küvetten. Die Anlage wurde auf Betriebsdrücke bis 4000 bar ausgelegt. Der maximale Druck wird zusätzlich begrenzt durch den zulässigen Betriebsdruck der jeweiligen Probenkammer.

Eine Übersicht über die gesamte Hochdruckapparatur geben die Abbildungen 3.5 und 3.6 sowie das Schaltbild des Pumpstandes (Abbildung 3.7).

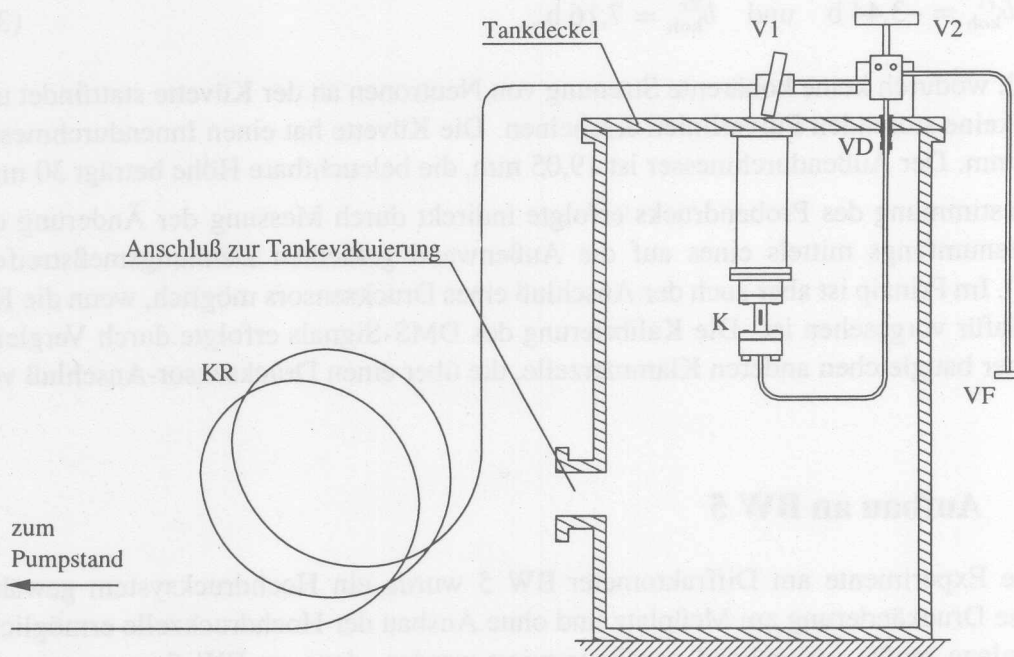


Abbildung 3.5: Die konstruierte Hochdruckapparatur. KR: Kapillarrohr, V1: Sperrventil Pumpstand, V2: Sperrventil Vakuumananschluß, VD: Vakuumdurchführung der Hochdruckleitung, K: Küvette, VF: Vakuumananschluß zur Evakuierung der Hochdruckleitung. Der Dehnungsmeßstreifensensor zur Druckmessung befindet sich hinter dem Sperrventil V1 und ist deshalb nicht zu sehen. Die Strahlrichtung zeigt in die Zeichenebene hinein.

3.2.2.1 Pumpstand

Bild 3.7 zeigt ein Schaltbild des Pumpstandes. Dessen wesentliches Element ist eine Spindelpresse (Nr. 8 in der Abbildung). Nach dem Befüllen des hochdruckseitigen Teils (linke Seite in der Abbildung) durch Öffnen des Ventils 3 wird bei geschlossenen Ventilen 3 und 4 durch Drehen der Spindel die Flüssigkeit verdichtet. Zuvor kann mit der Vorpumpe 6 ein Vordruck von einigen hundert Bar erzeugt werden.

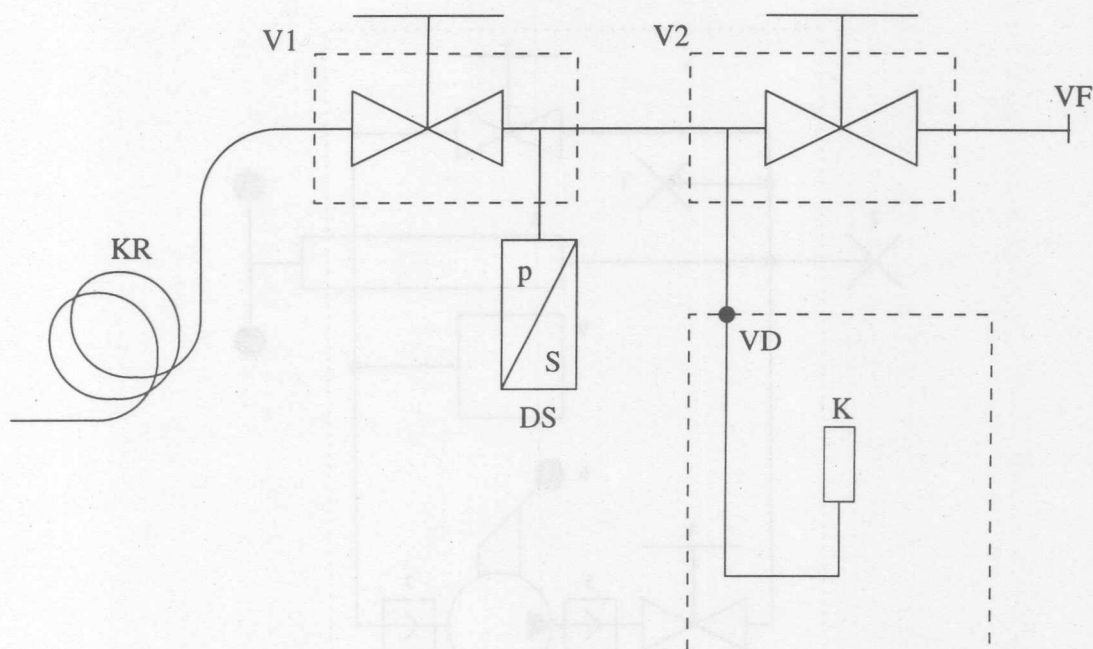


Abbildung 3.6: Schaltbild der Apparatur aus Abbildung 3.5 mit denselben Bezeichnungen. Hier ist auch der Drucksensor DS zu sehen.

Im Regelfall werden derartige Pumpstände mit einer speziellen Hydraulikflüssigkeit betrieben, und die Übertragung des Drucks auf die Probensubstanz erfolgt über einen Faltenbalg. Solche Bälge sind sehr empfindlich und können schon bei relativ geringen Druckdifferenzen zwischen beiden Seiten zerstört werden. Da zudem die verwendeten Probensubstanzen Methanol und Ethanol leicht zu handhaben und nicht teuer sind, wurde auf die Verwendung eines gesonderten Druckmittels verzichtet und der gesamte Druckkreis stets mit der jeweiligen Probensubstanz gefüllt.

3.2.2.2 Tankaufbauten und Verbindung vom Pumpstand zum Vakuumtank

Die neu konstruierten Teile der Hochdruckanlage vom Pumpstand bis einschließlich zur Hochdruckzelle sind in den Abbildungen 3.5 und 3.6 gezeigt.

Der zylindrische Edelstahlbehälter, in dem die Probenkammer zur Unterdrückung von Luftstreuung aufgehängt wird, hat einen Durchmesser von 500 mm und ist 695 mm hoch. Die Verbindung vom Pumpstand zu diesem Vakuumtank erfolgt über ein flexibles Hochdruck-Kapillarrohr (KR), in das eine Wendung mit drei Windungen von ca. 400 mm Durchmesser gebogen ist. Diese Wendung erlaubt eine Bewegung des Tanks mit der Probenkammer relativ zum Pumpstand um je etwa 50 mm in der Lotrechten sowie entlang der Verbindungsrichtung Tank—Pumpstand. Das sind die beiden Richtungen senkrecht zur Richtung des Synchrotronstrahls, entlang denen die Probe justiert werden muß.

Auf dem Tankdeckel finden ein Drucksensor (DS), eine Verzweigung zur Evakuierung der Probenkammer sowie zwei Sperrventile (V1 und V2) Platz. Eines dieser Ventile (V1) dient der Trennung des Probenvolumens vom Pumpstand, das andere dem Absperren des Vakuumanchlusses (VF, s. Abschnitt 3.2.2.4).

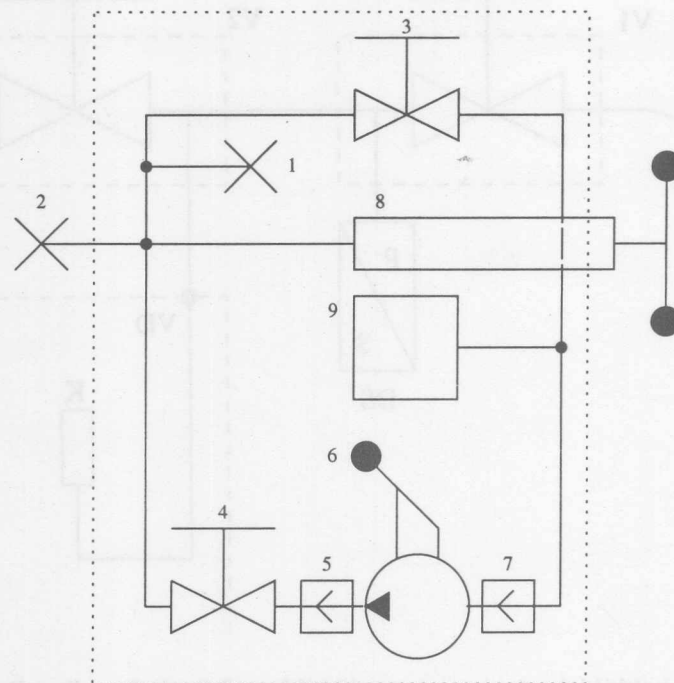


Abbildung 3.7: Pumpstand (schematisch): (1,2) Nutzanschlüsse, (3,4) Sperrventile, (5,6,7) Vorpumpe, (8) Spindelpresse, (9) Vorratsbehälter

Die kommerziell erhältlichen Komponenten wurden mit Ausnahme des Druckmeßgerätes aus dem Sortiment des Anbieters Nova Werke Deutschland, Dortmund, bezogen. Der Druckmesser, ein Dünnfilm-Dehnungsmeßstreifensensor, und das zugehörige Anzeigegerät sind Produkte des Herstellers Alexander Wiegand GmbH & Co., Klingenberg/Main.

3.2.2.3 Vakuumdurchführung der Hochdruck-Leitung

Die Hochdruckleitung vom Pumpstand zur Probenkammer muß vakuumdicht in das Innere des Edelstahltanks geführt werden. Diese Vakuumdurchführung ist in Abbildung 3.8 gezeigt. In eine handelsübliche Vakuumdurchführung wird eine zuvor passend gedrehte „SwageLok“-Verschraubung für Rohre mit Außendurchmesser 8 mm gelötet. Auf das Hochdruck-Rohr wird ein Adapter-Rohrstück vakuumdicht geklebt, das den „SwageLok“-Außenkonus trägt. Auf diese Weise kann ein die Festigkeit des Hochdruck-Rohres beeinträchtigendes Schweißen umgangen werden. Das Hochdruck-Rohr kann dann von unten, d. h. von der späteren Innenseite, durch den Tankdeckel geführt werden, und durch Anziehen der „SwageLok“-Verbindung erfolgt die Vakuumdichtung. Rohr und Tankdeckel können so beliebig oft wieder voneinander getrennt werden. Zudem kann die Öffnung im Tankdeckel bei dessen Benutzung für spätere, andere Experimente anderweitig verwendet werden, z. B. für elektrische Durchführungen.

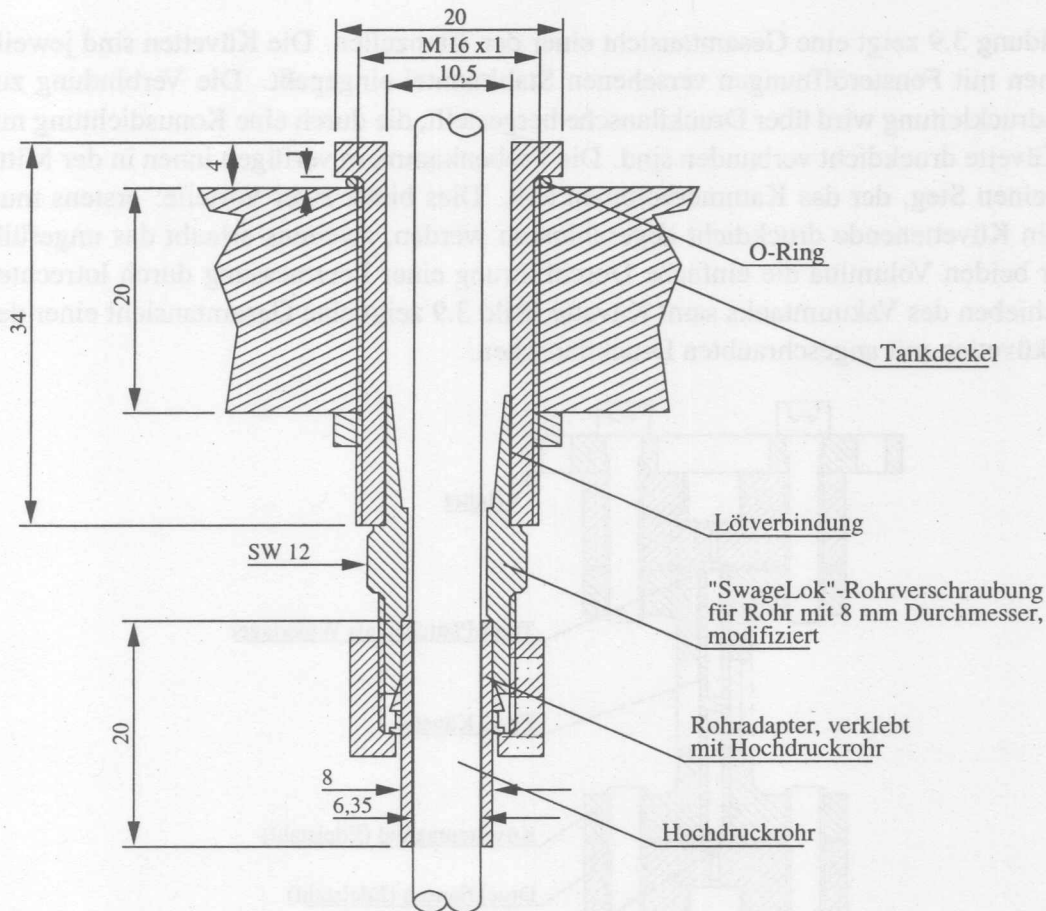


Abbildung 3.8: Durchführung des Hochdruck-Rohres in den Vakuumtank durch den Deckel

3.2.2.4 Vakuumanschluß

Zur leichteren luftfreien Befüllung der Probenkammer ist das Volumen von der Probenkammer bis zum Ventil V1 evakuierbar. Zum Anschluß einer Vakuumpumpe ist in ein vom Sperrventil V2 abgehendes Hochdruckrohr ein Vakuumflansch (VF) eingelötet, an den ein Schlauch angeschlossen wird, der zur Vakuumpumpe führt.

3.2.2.5 Neue Hochdruckzellen

Bei der Konstruktion neuer Probenkammern für Hochdruck-Experimente gilt es, Werkstoff und Maße so zu wählen, daß ein guter Kompromiß zwischen Streucharakteristik und Druckbelastbarkeit erzielt wird. Ein weiteres Problem ist der druckdichte Anschluß der Küvette an die zum Pumpstand führende Hochdruckleitung.

Aus Gründen der einfachen Fertigung, der Stabilität und der Symmetrie der Beugungsgeometrie werden zylindrische Küvetten benutzt. Als Material wurde Titan gewählt. Die Kriterien bei der Wahl des Werkstoffs und der Maße werden unten besprochen.

Abbildung 3.9 zeigt eine Gesamtansicht einer der Titanzellen. Die Küvetten sind jeweils in einen mit Fensteröffnungen versehenen Stahlmantel eingepaßt. Die Verbindung zur Hochdruckleitung wird über Druckflansche hergestellt, die durch eine Konusdichtung mit der Küvette druckdicht verbunden sind. Die Probenkammern verfügen innen in der Mitte über einen Steg, der das Kammervolumen teilt. Dies bietet zwei Vorteile: erstens muß nur ein Küvettenende druckdicht abgeschlossen werden, zweitens erlaubt das ungefüllte der beiden Volumina die einfache Durchführung einer Leermessung durch lotrechtes Verschieben des Vakuumtanks samt Küvette. Bild 3.9 zeigt eine Gesamtansicht einer der Titanküvetten mit angeschraubten Druckflanschen.

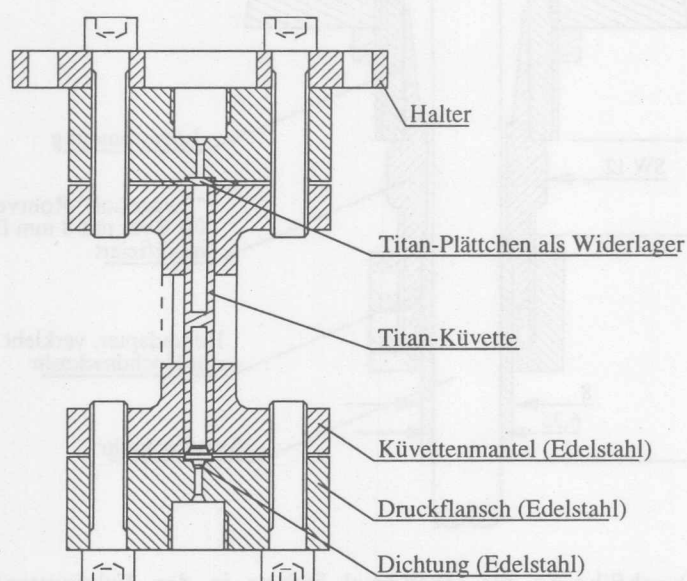


Abbildung 3.9: Titanküvette mit angeschraubten Druckflanschen

Gewünschte Eigenschaften Zum Erreichen befriedigender Zählstatistik sind ein großes beleuchtetes Probenvolumen sowie die Minimierung von Absorption und Streuung des Primärstrahls in den Küvettenwänden, die das Nutzsinal schwächen und ein Untergrundsignal erzeugen, erforderlich.

Die Absorption in den Küvettenwänden spielt bei der Verwendung hochenergetischer Synchrotronstrahlung im Bereich über 70 keV, wie sie am Meßplatz BW 5 am DORIS-Speicherring zur Verfügung steht, nur eine unwesentliche Rolle. Von Bedeutung hingegen ist auch bei hochenergetischer Strahlung die Untergrundstreuung durch die Küvettenwände, deren Anteil an der gesamten Streuintensität unten abgeschätzt wird.

Um möglichst hohe Betriebsdrücke zu erlauben, müssen der Werkstoff gute Festigkeitskennwerte aufweisen und die Wandstärke ausreichend groß sein. Auch die Berechnung des zulässigen Betriebsdruckes wird weiter unten besprochen.

Tabelle 3.2: Röntgenstreuquerschnitte und -absorptionskoeffizienten von Beryllium, Titan, Methanol und Ethanol. Die Daten gelten für eine Photonenenergie von 100 keV und sind [Hub75] entnommen. Die Größen sind im Text definiert.

Stoff	$\frac{\sigma_{el}}{\text{barn}}$	$\frac{\sigma_{inel}}{\text{barn}}$	$\frac{\sigma_{el} + \sigma_{inel}}{\text{barn}}$	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$	$\frac{\rho_m}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{\rho_0}{10^{23} \text{ cm}^{-3}}$	$\frac{\mu}{\text{mm}^{-1}}$
Ti	2,247	10,28	12,527	47,9	4,51	0,567	7,10
Be	0,02755	1,957	1,985	9,0	1,85	1,238	2,46
CH ₃ OH	0,2355	8,7732	9,009	32,0	0,791	0,149	1,34
C ₂ H ₅ OH	0,3106	12,992	12,992	46,0	0,789	0,102	1,34

Abschätzung der Wandstreuung Um eine grobe Abschätzung des Verhältnisses der Intensitäten von Streuung durch die Küvettenwand und Streuung durch die Probe zu erhalten, stellen wir folgende Betrachtung an.

Beim Durchtritt elektromagnetischer Strahlung durch ein Materieelement der Dicke dx verändert sich die Intensität I um

$$dI = -I\mu dx, \quad (3.4)$$

wobei der Absorptionskoeffizient $\mu = \sigma\rho_0$ ist. ρ_0 ist die Teilchenzahldichte, die sich aus Massendichte ρ und Molmasse M nach $n = \rho N_L/M$ berechnet (N_L : LOSCHMIDT-Zahl) ergibt. Der totale Wirkungsquerschnitt σ ist die Summe der Wirkungsquerschnitte aller für die Schwächung verantwortlichen Prozesse. Wir berücksichtigen nur die kohärente (elastische) und die inkohärente (Compton-) Streuung mit den Wirkungsquerschnitten σ_{el} und σ_{inel} . Für den Absorptionskoeffizienten μ folgt

$$\mu = (\sigma_{el} + \sigma_{inel}) \frac{\rho_m N_L}{M}. \quad (3.5)$$

Tabelle 3.2 zeigt die Streuquerschnitte und die daraus berechneten Absorptionskoeffizienten für die Wandmaterialien Titan und Beryllium und die Probensubstanzen Methanol und Ethanol.

Beim Durchtritt durch ein Materiestück endlicher Dicke x ergibt sich aus Gleichung 3.4 für die Intensität der die Probe ungestreut verlassenden Strahlung

$$I_{trans} = I_0 e^{-\mu x}; \quad (3.6)$$

die totale Intensität der gestreuten Strahlung ist dann

$$I_{streu} = I_0 - I_{trans} = I_0 \cdot (1 - e^{-\mu x}). \quad (3.7)$$

Man betrachte nun die beiden in Abbildung 3.10 skizzierten Fälle. Bei einer leeren Küvette (links im Bild) tritt nur Wandstreuung auf. Die Dicke der durchstrahlten Materie ist $x = d_a - d_i$, d. h. die gestreute Intensität ist

$$I_{streu}^{Wand} = I_0 \cdot (1 - e^{-\mu_{Wand}(d_a - d_i)}). \quad (3.8)$$

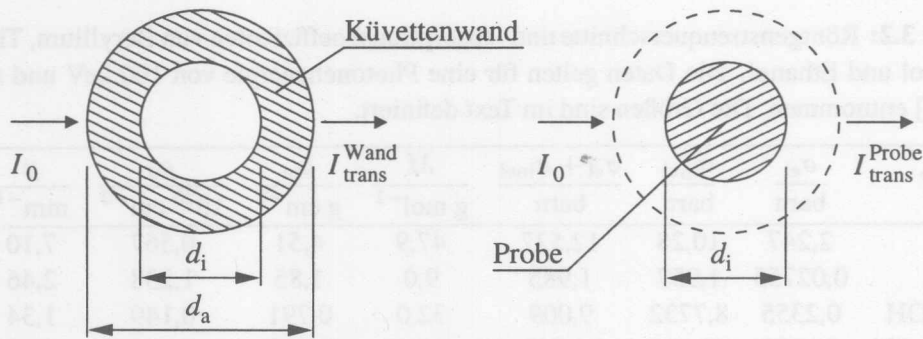


Abbildung 3.10: Zur Abschätzung des Intensitätenverhältnisses aus Wand- und Probenstreuung. Man betrachtet zunächst die Streuung der leeren Küvette (*links*), dann die Streuung der Probe ohne Küvette (*rechts*).

Tabelle 3.3: Intensitätenverhältnisse von Wand- und Probenstreuung für Titanküvetten mit einem Außendurchmesser von $d_a = 7$ mm und verschiedenen Innendurchmessern d_i

d_i mm	$\frac{I_{streu}^{Wand}}{I_{streu}^{Probe}}$
4,0	4,0
5,0	2,1
5,4	1,6
5,6	1,3

Betrachtet man die Probe ohne Wand (rechts im Bild), so ist die durchstrahlte Dicke $x = d_i$, so daß

$$I_{streu}^{Probe} = I_0 \cdot (1 - e^{-\mu_{Probe} d_i}) . \quad (3.9)$$

Für das Verhältnis der Intensitäten ergibt sich also

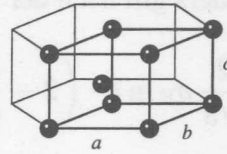
$$\frac{I_{streu}^{Wand}}{I_{streu}^{Probe}} = \frac{1 - e^{-\mu_{Wand}(d_a - d_i)}}{1 - e^{-\mu_{Probe} d_i}} \approx \frac{\mu_{Wand}(d_a - d_i)}{\mu_{Probe} d_i} . \quad (3.10)$$

Der rechte Ausdruck in Gleichung 3.10 gilt, falls die Exponenten hinreichend nahe Null liegen.

Diese Abschätzung der Intensitätenverhältnisse ist sehr grob. Bei der Berechnung der Probenstreuung wird nicht berücksichtigt, daß der in die Probe eintretende Strahl tatsächlich schon einmal die Wand durchquert hat und so geschwächt worden ist. Umgekehrt ist der Strahl beim zweiten Passieren der Zellenwand durch die Probe geschwächt worden, was ebenfalls vernachlässigt wird. Ist die Schwächung nicht zu stark, liefert Gleichung 3.10 dennoch einen Anhaltspunkt für die Auswahl eines Werkstoffs für die Küvette. Tabelle 3.3 führt die Intensitätenverhältnisse für Küvetten aus Titan mit einem Außendurchmesser von $d_a = 7$ mm und verschiedenen Innendurchmessern d_i auf. Für die durchzuführenden Messungen wurden zwei Küvetten mit je 7 mm Außen- und 4 mm

Tabelle 3.4: Maße der Einheitszellen von Beryllium und Titan (aus [Don73]). Die nebenstehende Skizze erläutert die Größenbezeichnungen.

Material	$\frac{a}{\text{Å}}$	$\frac{c}{\text{Å}}$
Be	2,268	3,594
Ti	2,953	4,729



bzw. 5,5 mm Innendurchmesser konstruiert. Für die bereits vorhandene Berylliumküvette mit demselben Außendurchmesser und einem Innendurchmesser von 2 mm ergibt sich aus Gleichung 3.10

$$\frac{I_{\text{Wand streu}}}{I_{\text{Probe streu}}} = 4,3 \quad (\text{Be-Küvette } d_a=7 \text{ mm, } d_i=2 \text{ mm}). \quad (3.11)$$

Die Intensitätenverhältnisse für Titanküvetten der betrachteten Maße sind nach dieser Abschätzung bei — wie in Abschnitt 3.2.2.5 gezeigt wird — vergleichbarer Druckbeständigkeit mindestens so gut wie das der Berylliumküvette.

Die Abschätzung gilt nur für Q -Bereiche außerhalb der Braggreflexe des Küvettenmaterials. An deren Stellen ist das Signal unbrauchbar. Von Bedeutung ist daher auch die Lage der Braggreflexe des Wandmaterials. Beryllium und Titan weisen beide hcp-Struktur auf. Die Einheitszelle ist bei Beryllium kleiner (Tabelle 3.4), weshalb die Reflexe im Q -Raum weiter auseinanderliegen als bei Titan (Abbildung 3.11).

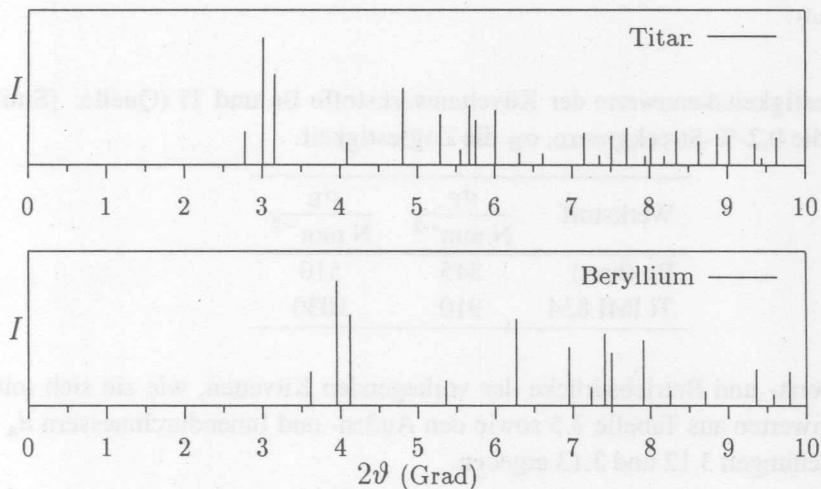


Abbildung 3.11: Lage der Braggreflexe von Titan und Beryllium für eine Photonenenergie von 100 keV. Die Abszisse ist der Beugungswinkel. Auf der Ordinatenachse ist die Intensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

Berechnung der zulässigen Betriebsdrücke Die Berechnung der maximal zulässigen Betriebsdrücke für die Küvetten erfolgt nach [Buc67]. Für den Berstdruck eines dickwandigen Hohlzylinders gilt nach der Von-Mises-Hypothese

$$p_{\text{berst}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_F \ln k \cdot \left(2 - \frac{\sigma_F}{\sigma_B} \right), \quad (3.12)$$

wobei

- σ_F die 0,2-%-Streckgrenze,
- σ_B die Zugfestigkeit,
- k das Verhältnis von Außen- zu Innenradius

bezeichnen.

Es muß zweifache Sicherheit gegen Bersten bestehen, d. h. der Sicherheitsfaktor ist $S_B = 2,0$. Bei spröden Werkstoffen wird der zulässige Druck zusätzlich begrenzt durch die Sicherheit gegen Trennbruch. Der Trennbruch herbeiführende Druck ist

$$p_{\text{trenn}} = \sigma_B \cdot \frac{k^2 - 1}{k^2 + 1}. \quad (3.13)$$

Auch hier ist der Sicherheitsfaktor $S_T = 2,0$. Der tatsächliche zulässige Betriebsdruck p_{zul} ist der kleinere der aus den Gleichungen 3.12 und 3.13 nach Division durch den Sicherheitsfaktor sich ergebenden Werte.

Die Festigkeitskennwerte σ_F und σ_B für die harte Phase von Beryllium und für die verwendete Titanlegierung IMI 834 sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Tabelle 3.6 zeigt für die beiden Titanküvetten und die Berylliumküvette die aus den Gleichungen 3.12 und 3.13 errechneten Drücke sowie den sich daraus ergebenden zulässigen Betriebsdruck p_{zul} .

Tabelle 3.5: Festigkeitskennwerte der Küvettenwerkstoffe Be und Ti (Quelle: [Smi83]). σ_F bezeichnet die 0,2-%-Streckgrenze, σ_B die Zugfestigkeit.

Werkstoff	$\frac{\sigma_F}{\text{N mm}^{-2}}$	$\frac{\sigma_B}{\text{N mm}^{-2}}$
Be (hart)	345	510
Ti IMI 834	910	1030

Tabelle 3.6: Berst- und Betriebsdrücke der vorliegenden Küvetten, wie sie sich mit den Festigkeitskennwerten aus Tabelle 3.5 sowie den Außen- und Innendurchmessern d_a bzw. d_i aus den Gleichungen 3.12 und 3.13 ergeben.

Werkstoff	$\frac{d_a}{\text{mm}}$	$\frac{d_i}{\text{mm}}$	$\frac{p_{\text{berst}}}{\text{bar}}$	$\frac{p_{\text{trenn}}}{\text{bar}}$	$\frac{p_{\text{zul}}}{\text{bar}}$
Be (hart)	7,0	2,0	6604	4330	2165
Ti IMI 834	7,0	4,0	6565	5229	2614
Ti IMI 834	7,0	5,5	2803	2437	1218

Kapitel 4

Auswertung der experimentellen Daten

Die zur Auswertung der gewonnenen Daten erforderlichen Schritte lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen unterscheiden. Zunächst müssen an den gemessenen Intensitätsverteilungen Korrekturen angebracht werden, die auf Eigenschaften der verwendeten Strahlung und der Apparatur zurückzuführen sind, in die hingegen keine Annahmen über die Struktur der Probe eingehen. Diese Korrekturen sind für jede benutzte Technik unterschiedlich und werden für die Experimente mit Synchrotronstrahlung und die Neutronenbeugung getrennt erläutert. An ihrem Ende steht die Kenntnis der kohärent gebeugten Intensität in absoluten Einheiten.

Zur weiteren Reduktion der Daten sind dann Schritte erforderlich, die bereits gewisse Annahmen über die Struktur der untersuchten Probe beinhalten. Zur Berechnung der reduzierten Intensität ist etwa die Kenntnis der Formfaktoren der in der Probe enthaltenen Streuzentren erforderlich, und wenn man aus der gesamten Strukturinformation den intermolekularen Teil extrahieren will, so muß dazu unter Umständen die innermolekulare Struktur bekannt sein.

Die Fouriertransformation der Daten in den Realraum ergibt die radialen Paarkorrelationsfunktionen, deren Bedeutung in Kapitel 1 besprochen ist. In diesem Kapitel werden technische Einzelheiten der Transformation diskutiert. Der letzte Teil des Abschnitts ist dem Problem der Bestimmung von Koordinationszahlen gewidmet.

4.1 Korrektur und Normierung der Rohdaten

4.1.1 Röntgendaten

Die an den Röntgendaten anzubringenden Korrekturen ergeben sich aus den in Abschnitt 1.6.1 besprochenen Eigenschaften von Synchrotronstrahlung und der in Abbildung 4.1 skizzierten Geometrie des Diffraktometeraufbaus.

Umrechnung des Streuwinkels in den Impulsübertrag Abbildung 1.1 auf Seite 11 zeigt bereits den Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel 2ϑ , den Wellenvektoren k

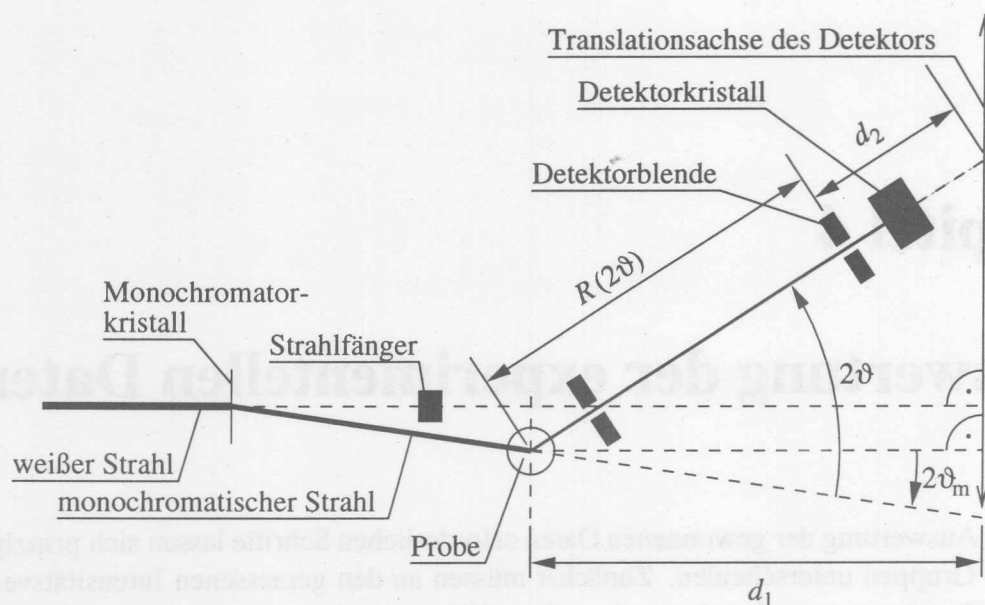


Abbildung 4.1: Geometrie des verwendeten Aufbaus am Röntgendiffraktometer BW 5. d_1 : Abstand Probe—Detektor-Translationsachse, d_2 : Abstand Detektor—Detektorblende

und k' des einfallenden und des gebeugten Strahls und dem Streuvektor \mathbf{Q} . Zusammen mit der Photonen-Dispersionsrelation

$$E_\gamma = \frac{\hbar k}{c} \quad (4.1)$$

ergibt sich der Impulsübertrag $Q = |\mathbf{Q}|$ zu

$$Q = 2k \sin \vartheta = \frac{2E_\gamma}{\hbar c} \sin \vartheta, \quad (4.2)$$

wobei \hbar das Plancksche Wirkungsquantum und c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit bezeichnen, d. h. $\hbar c = 1973,27 \text{ keV } \text{\AA}$. E_γ ist die Photonenenergie. Sie wird ermittelt durch Aufnahme eines Energiespektrums des monochromatisierten Primärstrahls mit einem Vielkanalanalysator, der zuvor mit dem Linienspektrum der Gammastrahlung einer radioaktiven Referenzquelle kalibriert worden ist.

Totzeitkorrektur Der verwendete Germaniumdetektor hat mit dem nachgeschalteten Verstärker eine Totzeit von $\tau = 5 \mu\text{s}$, innerhalb der nach Registrierung eines Ereignisses einfallende Photonen nicht gezählt werden. Solche Photonen verlängern überdies die Totzeit (engl. *extendable dead time*). Bezeichnen \dot{N}_{exp} die Zählrate, also den Quotienten aus der Anzahl registrierter Photonen und der Zählzeit, und \dot{N}_0 die Rate der tatsächlich einfallenden Photonen, so gilt

$$\dot{N}_{\text{exp}} = \dot{N}_0 \cdot e^{-\dot{N}_0 \tau}. \quad (4.3)$$

Aus Gleichung 4.3 kann die interessierende Rate \dot{N}_0 numerisch bestimmt werden.

Polarisationskorrektur Die Gleichungen 1.36 und 1.37 (Seite 19) geben die Polarisationsabhängigkeit der Intensität gebeugter Röntgenstrahlung an. Synchrotron- und Wigglerstrahlung sind stark in der Ebene der Umlaufbahn des Elektronenstrahls linear polarisiert, die im vorliegenden Fall identisch mit der Beugungsebene ist. Der Polarisationsgrad am Strahl BW 5 beträgt etwa 90 Prozent, d. h. mit den Bezeichnungen aus Gleichung 1.37 sind

$$p_x^2 = 0,9 \quad \text{und} \quad p_z^2 = 0,1. \quad (4.4)$$

Zur Eliminierung der Polarisationsabhängigkeit muß die Zählrate \dot{N}_{exp} durch den Polarisationsfaktor $P(2\vartheta)$ aus Gleichung 1.37 geteilt werden. Man erhält die korrigierte Rate

$$\dot{N}_{\text{korr}} = \frac{\dot{N}_{\text{exp}}}{2[p_x^2 \cos^2(2\vartheta) + p_z^2]}. \quad (4.5)$$

Mehrfachstreuung Aufgrund der kleinen Wirkungsquerschnitte für die Streuung hochenergetischer Synchrotronstrahlung (Tabelle 3.2 auf Seite 43) und der daraus resultierenden großen freien Weglängen der Photonen beim Durchgang durch die Probe ist der Anteil mehrfach gestreuter Photonen am Detektorsignal vernachlässigbar klein [Neu94]. Auf eine entsprechende Korrektur wird deshalb verzichtet.

Aperturänderung durch lineare Bewegung des Detektors Da zum Abrastern verschiedener Beugungswinkel 2ϑ der Hauptdetektor nicht um die Probenachse gedreht, sondern senkrecht zur Richtung des weißen Primärstrahls verschoben wird, ändert sich die Größe des von ihm erfaßten Raumwinkелеlementes mit 2ϑ . Die korrigierte Zählrate \dot{N}_{korr} ergibt sich aus der gemessenen Intensität \dot{N}_{exp} mit den Bezeichnungen aus Abbildung 4.1 zu

$$\dot{N}_{\text{korr}} = \dot{N}_{\text{exp}} \cdot \frac{R^2(2\vartheta)}{R^2(0)} = \dot{N}_{\text{exp}} \cdot \left(\frac{\frac{d_1}{\cos(2\vartheta_m + 2\vartheta)} - d_2}{\frac{d_1}{\cos(2\vartheta_m)} - d_2} \right)^2. \quad (4.6)$$

Die Werte für d_1 und d_2 in den beiden Meßzeiten sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Geometrieparameter des BW 5-Diffraktometers (siehe auch Abbildung 4.1). d_1 : Abstand zwischen Probenzentrum und Translationsachse des Detektors, d_2 : Entfernung zwischen Detektorblende und senkrechter Drehachse des Detektors

Meßzeit 1 (März 1997)	$d_1 = 1613,5 \text{ mm}$	$d_2 = 380,0 \text{ mm}$
Meßzeit 2 (Juli 1997)	$d_1 = 1424,5 \text{ mm}$	$d_2 = 370,0 \text{ mm}$

Bestimmung des Probenanteils an der Streuung Zur Ermittlung der von der Probe gestreuten Intensität muß im Prinzip nur der Zählratenverlauf bei leerer Probenkammer von den Daten aus Messungen mit gefüllter Kammer abgezogen werden. Sowohl der einfallende als auch der gestreute Strahl werden jedoch in den Küvettenwänden und in der Probe geschwächt. Von PAALMAN und PINGS [Paa62] stammt ein Algorithmus, der diesen Effekt für voll ausgeleuchtete zylindrische Gefäße korrigiert. Das Verfahren wurde für die vorliegende Arbeit auf nur teilweise beleuchtete Behälter erweitert und in die Auswertung implementiert. Es ist sowohl auf die Röntgen- als auch auf die Neutronenstreuung anwendbar. Das entwickelte Rechnerprogramm wurde durch Vergleich mit tabellierten Ergebnissen für Spezialfälle [Rou70] getestet.

Normierung auf Elektroneneinheiten Die bisher besprochenen Korrekturen eliminieren systematische Fehler aus dem qualitativen Verlauf der Intensität. Nun soll die gemessene Winkelverteilung der Zählrate auf absolute Einheiten des differentiellen Wirkungsquerschnitts pro Molekül normiert werden.

Bei großen Werten von Q oszilliert der differentielle Wirkungsquerschnitt der gestreuten Strahlung um die Summe aus elastischem Selbststreuungs- und Comptonanteil, also um

$$\sum_{\alpha} f_{\alpha}^2(Q) \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Th}} + \sum_{\beta} c_{\beta}(Q) \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{KN}}, \quad (4.7)$$

wobei α und β Laufvariablen über die Streuzentren im Molekül sind. Die Formfaktoren $f_{\alpha}(Q)$ und die Comptonstreuungsfunktionen $c_{\beta}(Q)$ sind im Abschnitt 1.6.1 definiert, ebenso die Wirkungsquerschnitte $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Th}}$ und $(d\sigma/d\Omega)_{\text{KN}}$. Durch Skalieren des Hoch- Q -Verlaufs der Zählrate auf den Ausdruck 4.7 erhält man die Normierungskonstante auf Einheiten des Wirkungsquerschnittes. Hier wird als Einheit die Elektroneneinheit gewählt.

Die Anwendung der Methode wird im vorliegenden Fall dadurch erleichtert, daß aus den Zählraten die Polarisationsabhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts, die eine starke Winkelabhängigkeit der Intensität bewirkt, bereits eliminiert worden ist. Der Polarisationsfaktor muß daher vor der Skalierung auch aus den Wirkungsquerschnitten $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Th}}$ und $(d\sigma/d\Omega)_{\text{KN}}$ im Ausdruck 4.7 entfernt werden.

Das Ergebnis der Normierung hängt von den angenommenen Formfaktoren und COMPTON-Streuungsfunktionen ab, für deren Werte Ergebnisse früherer Rechnungen verwendet werden. Als elastische Formfaktoren $f_{\alpha}(Q)$ werden die von NARTEN [Nar79] berechneten Formfaktoren für die Methyl-, die Ethyl- und die Hydroxylgruppe benutzt, deren Verlauf in Abbildung 1.4 auf Seite 20 gezeigt ist. Für den inelastischen Anteil finden die COMPTON-Streuungsfunktionen für freie Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome Verwendung, die in [Hub75] tabelliert sind.

4.1.2 Neutronendaten

Umrechnung des Streuwinkels in den Impulsübertrag Die genaue Bestimmung der DE-BROGLIE-Wellenlänge λ der Neutronen erfolgte durch Anpassen an die gemessenen

Positionen der Braggreflexe einer polykristallinen Nickelprobe. Die Ergebnisse für die Wellenlänge λ und die über die Beziehungen

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}, \quad v = \frac{\hbar k}{m_n} \quad (4.8)$$

berechneten Werte für die Wellenzahl k , die kinetische Energie E_{kin} und die Geschwindigkeit v sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. m_n bezeichnet die Ruhmasse des Neutrons. Die Berechnung von Q aus dem Beugungswinkel 2ϑ erfolgt dann nach

$$Q = 2k \sin \vartheta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta. \quad (4.9)$$

Tabelle 4.2: Mittlere Wellenlänge λ , Wellenzahl k , kinetische Energie E_{kin} und Geschwindigkeit v der verwendeten Neutronen. Die angegebenen Unsicherheiten ergeben sich nur aus der Anpassung an die Positionen der Pulverlinien der zur Bestimmung benutzten Nickelprobe.

λ Å	k Å ⁻¹	E_{kin} meV	v m s ⁻¹
0,7501(1)	8,911(1)	164,54(5)	5610,6(8)

Mehrfachstreuung Anders als im Falle der Photonen ist der Anteil der mehrfach gestreuten Neutronen an der Gesamtintensität nicht zu vernachlässigen. BLECH und AVERBACH [Ble65] haben für zylindrische Proben aus inkohärent streuenden Materialien eine Abschätzung für den Mehrfachstreuanteil vorgestellt. Die Eingabeparameter sind

- μR , das Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten und dem Radius der Probe,
- R/h , der Quotient aus dem Probenradius und der beleuchteten Höhe,
- σ_s/σ_t , der Quotient aus dem totalen Wirkungsquerschnitt für Streuprozesse und dem Gesamtwirkungsquerschnitt für Wechselwirkungen der Probe mit Neutronen der betreffenden Wellenlänge.

Der Neutronen-Absorptionskoeffizient μ einer Substanz ergibt sich aus der Teilchendichte ρ_0 und dem Wirkungsquerschnitt σ_a jedes Teilchens für Neutronenabsorption zu

$$\mu = \rho_0(\sigma_a + \sigma_i) = \rho_0\sigma_t. \quad (4.10)$$

Die relevanten Absorptions- und Streueigenschaften sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Absorptionskoeffizienten für nichtelementare Substanzen ergeben sich dann aus der Teilchendichte und der stöchiometrisch gewichteten Summe der Absorptionskoeffizienten der konstituierenden Nuklide, also z. B. für volldeutrieretes Methanol zu

$$\mu_{\text{CD}_3\text{OD}} = \rho_0^{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (\sigma_a^{\text{C}} + \sigma_a^{\text{O}} + 4\sigma_a^{\text{D}}), \quad (4.11)$$

Tabelle 4.3: Kohärente Streulängen b_{koh} und Wirkungsquerschnitte für die Wechselwirkung von Neutronen mit den Nukliden in den verwendeten Proben- und Wandmaterialien. σ_{koh} : Querschnitt für die kohärente Streuung; σ_{ink} : Querschnitt für die inkohärente Streuung; σ_s : gesamter Streuquerschnitt; σ_a : Absorptionsquerschnitt; σ_t : gesamter Wirkungsquerschnitt für Streuung und Absorption. Die Daten sind [Mun97] entnommen. Die Absorptionsquerschnitte für die benutzte Neutronenenergie sind unter Ausnutzung der Proportionalität $\sigma_a \propto v^{-1}$ aus den Literaturdaten ermittelt worden. Der Index „nat“ bedeutet die natürliche Isotopenmischung eines Elements.

Nuklid	$\frac{b_{\text{koh}}}{\text{fm}}$	$\frac{\sigma_{\text{koh}}}{\text{b}}$	$\frac{\sigma_{\text{ink}}}{\text{b}}$	$\frac{\sigma_s}{\text{b}}$	$\frac{\sigma_a}{\text{b}}$	$\frac{\sigma_t}{\text{b}}$
^1H	-3,7406	1,7583	80,27	82,03	0,130	82,16
^2H	6,671	5,592	2,05	7,64	0,000204	7,64
natC	6,6460	5,551	0,001	5,551	0,00137	5,55
natO	5,803	4,232	0,0008	4,232	0,000075	4,23
natTi	-3,438	1,485	2,87	4,35	2,39	6,74
natV	-0,3824	0,0184	5,08	5,1	1,99	7,09
natZr	7,16	6,44	0,02	6,46	0,0725	6,53

wobei $\rho_0^{\text{CH}_3\text{OH}}$ die makroskopische Molekülzahldichte von Methanol ist. Bei den Messungen unter Druck ist die Veränderung der Dichte zu berücksichtigen. Der Streuquerschnitt σ_s wird genähert durch die Summe der kohärenten und inkohärenten Querschnitte der Nuklide,

$$\sigma_s = 4\pi(b_{\text{koh}}^2 + b_{\text{ink}}^2), \quad (4.12)$$

und der Gesamtwirkungsquerschnitt ist die Summe von Streu- und Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a. \quad (4.13)$$

Als Eingabeparameter für die Mehrfachstreu-Abschätzung schließlich werden für die gefüllten Küvetten gemittelte μ und σ_s/σ_t verwendet. Für die leeren Küvetten wird statt des Küvettenradius die Wandstärke der Küvette eingesetzt.

Die Anwendung dieser Methode stellt nur eine relativ grobe Näherung des Mehrfachstreuanteils dar. Inelastizitätseffekte bleiben unberücksichtigt, und das Verfahren gilt streng nur für isotrope, makroskopisch homogene Streuer. Heterogene Streuer, bestehend aus Gefäß und Probe, sind nicht vorgesehen. Resultierende Fehler in dem ermittelten Mehrfachstreuanteil werden aber zum großen Teil bei der Näherung des inkohärenten Anteils der Primärstreuung und seiner durch Inelastizitätseffekte bedingten Anisotropie ausgeglichen.

Inkohärenter Anteil Der von der Gesamtzählrate abzuziehende inkohärente Anteil an der Streuung erhält durch die Inelastizität der Streuung eine Anisotropie. Da die Streuung

an leichten Kernen besonders stark vom ideal elastischen Fall abweicht, ist die Anisotropie bei Streuung an Wasserstoff groß, zumal leichter Wasserstoff eine große inkohärente Streulänge hat.

Das zur Bestimmung des inkohärenten Streuanteils übliche Verfahren geht auf PLACZEK zurück und besteht darin, ein gerades Polynom zweiten oder vierten Grades in Q an die gemessenen Intensitätsverteilungen anzupassen und dieses dann als die inkohärente Intensität anzunehmen [Neu94, Mon81]. PLACZEKS Überlegungen gelten allerdings nur für solche Streuer, deren Masse die des Neutrons deutlich übersteigt. Das ist für Wasserstoffkerne nicht der Fall. Tatsächlich kann ein angepaßtes Polynom Fourierkomponenten in interessierenden Bereichen internuklearer Abstände haben und so die radiale Korrelationsfunktion verfälschen, indem es scheinbare Strukturen im Realraum generiert. Dieses Problem ist zum Beispiel ausführlich bei SOPER *et al.* [Sop97a] im Zusammenhang mit Neutronenbeugung an Wasser diskutiert worden; eine endgültige Lösung liegt noch nicht vor.

Auch bei den vorliegenden Daten erzeugt das angepaßte Polynom Artefakte im Ortsraum (Abschnitt 5.3.1). Aus diesem Grunde wird bei der Auswertung der inkohärente Anteil durch die ersten Fourierkomponenten der gestreuten Intensität genähert. Diese Methode schließt das Erzeugen von Artefakten durch die Näherung aus. Sollte jedoch die Verteilung der wahren inkohärent gestreuten Neutronen Fourierkomponenten im interessierenden r -Bereich besitzen, so werden diese nicht berücksichtigt und können das Ergebnis nach wie vor verfälschen.

Bestimmung des Probenanteils an der Streuung Bei der Subtraktion der von Streuung an den Behälterwänden herrührenden Intensität wurde wie bei den Daten aus Photonenstreuung verfahren. Auch hier gilt, daß die Absorptionseffekte, wiewohl durch das PAALMAN-PINGS-Verfahren berücksichtigt, gering sind.

Normierung auf Barn Zur Kalibrierung der Zählrate auf absolute Einheiten des differentiellen Wirkungsquerschnitts wurde die Streuung an einem Vanadiumstab von 4 mm Radius gemessen. Vanadium ist ein fast vollständig inkohärent streuendes Material, und sein Streuquerschnitt ist bekannt (Tabelle 4.3). Ist die Zahl der Vanadiumkerne im beleuchteten Volumen bekannt, so kann die Zählrate auf den differentiellen Wirkungsquerschnitt pro Kern normiert werden.

Dazu werden zunächst an die Rohdaten der Kalibrierungsmessung die oben beschriebenen Korrekturen für Selbstabsorption und Mehrfachstreuung angebracht. Dabei unterliegt die Qualität der Näherung für den Mehrfachstreuanteil nicht den oben aufgeführten Einschränkungen, weil nun genau die Annahmen erfüllt sind, die in [Ble65] gemacht werden. Die Anzahl der beleuchteten Vanadiumkerne wird aus der beleuchteten Höhe, dem Radius des Vanadiumstabes, der molaren Masse von Vanadium und seiner makroskopischen Massendichte ρ_m bestimmt. Für diese finden sich aber in der Literatur zwei voneinander abweichende Werte:

$$\rho_m = \begin{cases} 6,092 \text{ g cm}^{-3} & [\text{Bre91}] \\ 5,96 \text{ g cm}^{-3} & [\text{CRC87}] \end{cases} \quad (4.14)$$

Benutzt wurde der in [Bre91] angegebene Wert. Eine weitere mögliche Quelle von Ungenauigkeiten ist die mit der Zeit auftretende Einlagerung von Wasserstoff in Vanadium.

4.2 Reduktion

Die Berechnung der reduzierten Intensitäten $i^x(Q)$ und $i^n(Q)$ für die Röntgen- bzw. die Neutronendaten ergibt sich aus Gleichung 1.32 von Seite 17 unter Berücksichtigung der inkohärenten Streuung zu¹

$$i^x(Q) = \frac{I(Q) - \sum_{\alpha} f_{\alpha}^2(Q) - \sum_{\beta} c'_{\beta}(Q)}{\left(\sum_{\alpha} f_{\alpha}(Q)\right)^2} \quad (4.15)$$

und

$$i^n(Q) = \frac{I(Q)}{\left(\sum_{\alpha} b_{\alpha, \text{koh}}\right)^2} \quad (4.16)$$

Die inkohärente Streuung und der Selbstterm sind in der normierten Intensität $I(Q)$ für die Neutronendaten bereits eliminiert. Bei den Röntgendaten bedingt der Abfall der Formfaktoren $f_{\alpha}(Q)$ mit wachsendem Q eine Verschlechterung der Statistik im Hoch- Q -Bereich.

4.3 Innermolekularer Anteil

Zur Extraktion intermolekularer Teilchenpaarkorrelationen aus der Gesamtverteilungsfunktion, die von innermolekularen Korrelationen bei ähnlichen Abständen überlagert sind, muß deren Anteil an der gestreuten Intensität abgeschätzt und von der Gesamtintensität abgezogen werden.

Die Abschätzung kann analytisch oder mittels einer Simulationsrechnung erfolgen. Das herkömmliche Verfahren ist die analytische Näherung, bei der die Ortskorrelationen der Streuzentren im Molekül als Folge einer Bewegung in harmonischen Paarpotentialen gesehen werden. Der Anteil eines Paares (α, β) von Streuzentren in einem Molekül an der kohärenten Streuintensität ist dann [Nar84]

$$I_{\alpha\beta} = f_{\alpha}(Q)f_{\beta}(Q) \frac{\sin Qr_{\alpha\beta}}{Qr_{\alpha\beta}} \cdot e^{-\frac{Q^2 t_{\alpha\beta}^2}{2}}, \quad (4.17)$$

¹Die Größe $c'(Q)$ entspricht dabei der COMPTON-Streufunktion $c(Q)$ aus Gleichung 1.44, multipliziert mit dem die Winkelabhängigkeit des KLEIN-NISHINA-Wirkungsquerschnitts beschreibenden Faktor A^{-1} aus Gleichung 1.42.

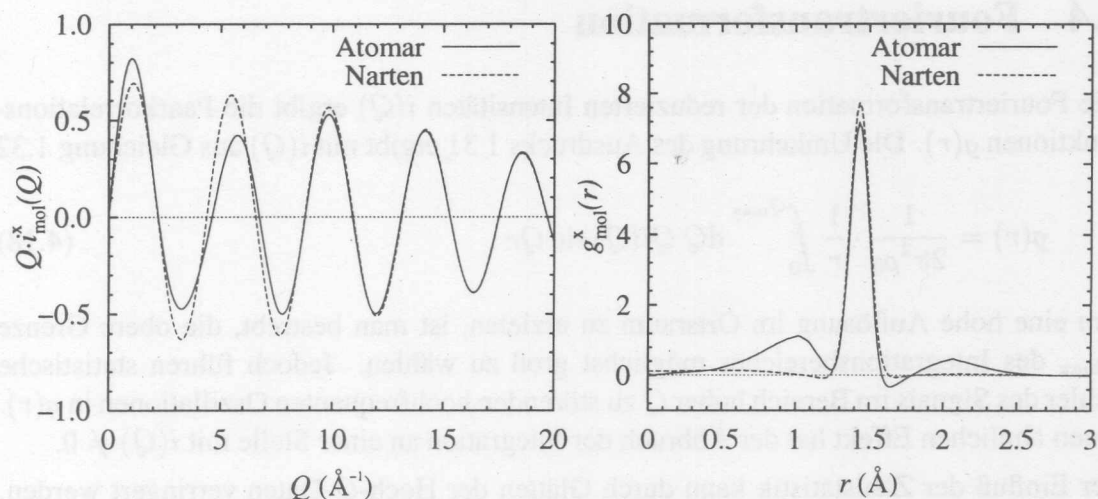


Abbildung 4.2: Intramolekularer Beitrag zur reduzierten Intensität (*links*) und zur Paarkorrelationsfunktion (*rechts*) bei Röntgenbeugung an Methanol, berechnet nach zwei Modellen. Durchgezogene Linie: Annahme von Elektronenverteilungen freier Atome. Gestrichelt: Annahme kugelsymmetrischer CH_3 - und OH -Streuzentren [Nar79]

wobei $f_\alpha(Q)$ und $f_\beta(Q)$ die Formfaktoren der Streuzentren für die jeweilige Strahlung sind. $r_{\alpha\beta}$ bezeichnet den Gleichgewichtsabstand. Durch den Exponentialterm (DEBYE-WALLER-Faktor) wird der Einfluß der mittleren quadratischen Auslenkung $l_{\alpha\beta}^2$ aus der Ruhelage berücksichtigt.

Der gesamte inermolekulare Anteil $I_{\text{mol}}(Q)$ an der kohärenten Intensität ist dann die Summe der Ausdrücke 4.17 für alle inermolekularen Streuzentrenpaare (α, β) . Bei der Anpassung an die Meßdaten wird in der Regel der entstehende Summenausdruck durch die in Abschnitt 2 beschriebenen Strukturparameter des Moleküls dargestellt. In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind die Ergebnisse solcher Anpassungen, durchgeführt von verschiedenen Gruppen, wiedergegeben. Abbildung 4.2 zeigt für verschiedene Modellierungen der Streuzentren den inermolekularen Anteil an den aus der Röntgenbeugung zu ermittelnden Strukturinformationen über Methanol im Impuls- und im Ortsraum.

Die Näherung durch eine Simulationsrechnung fußt ebenfalls auf den Strukturparametern des Moleküls. Harmonische Potentiale werden jedoch nur für die von den Strukturparametern direkt beschriebenen Korrelationen, d. h. für die Streck-schwingungen zwischen chemisch gebundenen Teilchenpaaren und für die Knickschwingungen zwischen Bindungen, angenommen. Man generiert dann numerisch eine Vielzahl von Molekülkonfigurationen mit statistisch fluktuierenden, in Mittelwerten und mittleren Abweichungen den Eingabeparametern entsprechenden Bindungslängen und -winkeln und entnimmt der so berechneten Gesamtheit die übrigen Paarkorrelationen. Das Verfahren wird für variierende Sätze von Strukturparametern durchgeführt und so an die Meßdaten angepaßt.

4.4 Fouriertransformation

Die Fouriertransformation der reduzierten Intensitäten $i(Q)$ ergibt die Paarkorrelationsfunktionen $g(r)$. Die Umkehrung des Ausdrucks 1.31 ergibt mit $i(Q)$ aus Gleichung 1.32

$$g(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho_0} \cdot \frac{1}{r} \int_0^{Q_{\max}} dQ Q i(Q) \sin Qr. \quad (4.18)$$

Um eine hohe Auflösung im Ortsraum zu erzielen, ist man bestrebt, die obere Grenze Q_{\max} des Integrationsbereiches möglichst groß zu wählen. Jedoch führen statistische Fehler des Signals im Bereich hoher Q zu störenden hochfrequenten Oszillationen in $g(r)$. Einen ähnlichen Effekt hat der Abbruch der Integration an einer Stelle mit $i(Q) \neq 0$.

Der Einfluß der Zählstatistik kann durch Glätten der Hoch- Q -Daten verringert werden. Zur Vermeidung von Abbrucheffekten gibt es mehrere Wege. Verbreitet ist die Multiplikation des Integranden mit einer in Q auf null abfallenden Einhüllenden, etwa einer entsprechend gestreckten Kosinusquadrat-Funktion oder einer *Lorch-Funktion*, d. i. [Neu94]

$$\frac{\sin Q'}{Q'} \quad \text{mit} \quad Q' = \pi \cdot \frac{Q}{Q_{\max}}. \quad (4.19)$$

Dieses Verfahren verschlechtert jedoch deutlich die Ortsauflösung, weil der Hoch- Q -Bereich des Integranden, der kurzperiodige Veränderungen der Korrelationsfunktion im Realraum beschreibt, durch die Einhüllende gedämpft wird. Eine weitere Möglichkeit ist die Integration bis zu einer Nullstelle Q_0 des Integranden. Hier bleiben die Informationen für $Q > Q_0$ gänzlich unberücksichtigt. Die Verschlechterung der Auflösung ist dennoch geringer als bei der Multiplikation mit einer Einhüllenden. Will man den gesamten vermessenen Q -Bereich ausnutzen, so bietet sich schließlich noch die Möglichkeit, die Ordinaten des Integranden um eine Konstante genau so zu verschieben, daß sein Wert bei maximalem Q verschwindet. Diese Verschiebung wirkt sich nur auf die erste Fourierkomponente aus. Im Ortsraum wird dann die Information für $r \lesssim \pi/Q_{\max}$ unbrauchbar. Dort sind aber für hinreichend großes Q_{\max} keine Korrelationen zu erwarten, so daß die Einschränkung nicht schwer wiegt. Für die Auswertung der vorliegenden Daten wurde auf die beiden zuletzt beschriebenen Methoden zurückgegriffen.

Zur Extrapolation der Daten auf $Q = 0$ wurde benutzt, daß der kohärente Wirkungsquerschnitt einem Grenzwert

$$\lim_{Q \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}} = \left(\sum_{\alpha} f_{\alpha} \right)^2 \rho k_B T \kappa \quad (4.20)$$

zustrebt, wobei

- $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{koh}}$ den kohärenten Streuquerschnitt,
- k_B die BOLTZMANN-Konstante,
- T die Temperatur und
- κ die isotherme Kompressibilität

bezeichnen. Die Summierung erfolgt über die Teilchensorten. Die Druckabhängigkeit

der Kompressibilität von Methanol und Ethanol ist von BRIDGMAN bestimmt worden und in [Bri31] tabelliert. Die dort angegebenen Werte wurden auf die benutzten Drücke interpoliert. Auch die zur Bestimmung von $g(r)$ erforderlichen Moleküldichten $\rho_0(p)$ für die beiden Substanzen wurden mit Hilfe der in diesem Buch angegebenen relativen Volumina bestimmt und sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Tabelle 4.4: Moleküldichten $\rho_0(p)$ von Methanol und Ethanol bei Raumtemperatur und verschiedenen Drücken p . Die Werte wurden aus den in [Bre91] angegebenen Dichten bei Normalbedingungen und den in [Bri31] tabellierten relativen Volumina für verschiedene Drücke bei 20 °C berechnet.

$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{\rho_0}{\text{\AA}^{-3}} (\text{CH}_3\text{OH})$	$\frac{\rho_0}{\text{\AA}^{-3}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$
1	0,0149	0,0102
1013	0,0160	0,0110
2026	0,0168	0,0115
3039	0,0174	0,0119

Bei der Darstellung der Ortskorrelationen für verschiedene Drücke p und damit für verschiedene makroskopische Dichten $\rho_0(p)$ sind die radialen Dichtefunktionen $\rho(r, p) = \rho_0(p)g(r, p)$ den auf $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r, p) = 1$ normierten Paarkorrelationsfunktionen g vorzuziehen, weil eine Änderung der Besetzung von Koordinationsschalen sich direkt in einer Änderung der jeweiligen Spitze in ρ widerspiegelt. Gleiche Gestalt und Höhe eines Peaks in $\rho(r, p)$ bei verschiedenen Drücken bedeuten, daß die Besetzung der Koordinationssphäre unverändert ist. In $g(r, p)$ ist das wegen der einheitlichen Normierung trotz unterschiedlicher makroskopischer Dichten nicht der Fall.

4.5 Bestimmung der Koordinationszahl

Die erste zwischenmolekulare Koordinationssphäre wird bei den Alkoholen durch die Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Die Bestimmung der Koordinationszahl für diese Sphäre ist daher wünschenswert, weil sie eine Quantifizierung der Wasserstoffverbrückung in der Probe darstellt.

Die Koordinationszahl K kann prinzipiell auf zweierlei Art ermittelt werden. Das erste Verfahren beruht auf einer Analyse der Daten im Ortsraum. Von der lokalen Gesamtdichtefunktion müssen dazu gegebenenfalls zunächst die der interessierenden Struktur im Realraum überlagerten inner- und zwischenmolekularen Korrelationen abgezogen werden. Die erhaltene Differenz ist dann noch mit den Gewichtungskoeffizienten aus Gleichung 1.34,

$$\text{FTr} \left[\frac{f_\alpha f_\beta}{\left(\sum_\alpha N_\alpha f_\alpha \right)^2} \right] (r) \quad (4.21)$$

gefaltet. Bei Daten aus der Röntgenbeugung sind diese Koeffizienten Q -abhängig, und es muß eine echte Entfaltung durch Multiplikation im Impulsraum durchgeführt werden, während sich bei Neutronen die Faltung wegen der Q -Unabhängigkeit der Streulängen auf die Multiplikation mit einer Konstanten reduziert und die Renormierung auch im Realraum durchgeführt werden kann. Das Resultat ist die partielle radiale Dichtefunktion $\rho_{\alpha\beta}(r)$; das Integral

$$K_{\alpha\beta} = \int_{r_1}^{r_2} dr 4\pi r^2 \rho_{\alpha\beta}(r) \quad (4.22)$$

die Koordinationszahl. Die Integrationsgrenzen r_1 und r_2 sind dabei die Grenzen der Koordinationsschale.

Die zweite Methode besteht darin, im Impulsraum an das Beugungsbild einen parametrisierten Ausdruck für die durch die Wasserstoffbrücke gebeugte Intensität anzupassen, der die Koordinationszahl als anzupassende Normierungskonstante enthält. Auch hier müssen zuvor die Beiträge überlagerter Korrelationen eliminiert werden, durch Abzug eines modellierten Ausdrucks oder durch Beschränkung des Q -Bereiches, an den gefittet wird [Nar84].

Beide Methoden erfordern Annahmen, deren Plausibilität und deren Einfluß auf das Ergebnis zu diskutieren ist. Zwei wesentliche Unwägbarkeiten sind zu nennen:

1. Die Gestalt der im Orts- oder im Impulsraum abzuziehenden Untergrundbeiträge aus intra- und anderen intermolekularen Korrelationen ist nicht gut bekannt.
2. Im Fall der Röntgenbeugung sind die Elektronenverteilung in den Streuzentren und damit die Formfaktoren nicht genau bekannt.

Es ist deshalb nicht erstaunlich, daß sich zum Beispiel die in Abschnitt 2.2.2.2 genannten Ergebnisse verschiedener Gruppen für die Koordinationszahl der $O \cdots O$ -Korrelation aus Röntgenstreuexperimenten stark unterscheiden. In dieser Arbeit wird deshalb auf den Versuch einer tatsächlichen Bestimmung von Koordinationszahlen verzichtet. Bei den Neutronenexperimenten zeigt sich (siehe Abschnitt 5.3.1), daß Variationen in der Näherung für den innermolekularen Teil einen zu großen Einfluß haben. Die Röntgendaten verhalten sich sehr empfindlich auf die Wahl des Formfaktors, worauf in Abschnitt 5.2.1 (ab Seite 5.2.1) bei der Diskussion der Ergebnisse noch eingegangen wird. Allerdings ist hier zumindest für Methanol ein quantitativer Vergleich mit Daten von NARTEN und HABENSCHUSS möglich.

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Durchführung der Messungen

Die Messungen wurden im Laufe des Jahres 1997 durchgeführt. Am Röntgendiffraktometer BW 5 standen zwei Meßzeiten im März und im Juli zur Verfügung. In der März-Meßzeit wurden Messungen mit der dünnwandigeren der beiden Titanküvetten an Methanol und Ethanol durchgeführt. Die dickwandigere Titanzelle erlitt bereits zu Beginn der Messungen einen Riß und konnte nicht mehr verwendet werden. In der zweiten Meßzeit wurden zusätzliche Messungen an Methanol mit der Berylliumzelle vorgenommen.

Am ILL standen nur sechs Meßtage zur Verfügung. Aus diesem Grunde wurde hier nur Methanol untersucht, und zwar in den isotopensubstituierten Formen CD_3OD und CD_3OH . In Tabelle 5.1 sind die Bezugsquellen für die Proben angegeben.

Zur Bestimmung der Struktur bei Atmosphärendruck wurde sowohl mit Neutronen als auch mit Röntgenstrahlung zunächst eine Messung durchgeführt, bei der sich die Probe in einem dünnwandigen Behälter befand. Bei den Neutronenmessungen wurde dabei als Behälter ein Vanadiumröhrchen mit 5,0 mm Innendurchmesser und 0,1 mm Wandstärke benutzt; für die Röntgenexperimente kamen dünne Glasröhrchen (3 mm Innendurchmesser, 0,01 mm Wandstärke) zum Einsatz.

Mit den Hochdruckzellen wurden sowohl Messungen bei erhöhten Drücken als auch bei Atmosphärendruck durchgeführt. Wegen der großen Wandstärke und der damit verbundenen stärkeren Wechselwirkung der Strahlung mit den Gefäßwänden sind die mit diesen

Tabelle 5.1: Übersicht über die verwendeten Proben. Angegeben sind Isotopenzusammensetzung, Lieferant und Reinheitsangaben der Lieferanten.

Strahlung	Substanz	Formel	Lieferant	Reinheit
Photonen	Methanol	CH_3OH	Merck, Darmstadt	99,8 % (GC)
	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		99–100 % (GC)
Neutronen	Methan-d3-ol	CD_3OH	Aldrich, Steinheim	99 at. % D
	Methanol-d4	CD_3OD		99,95 at. % D

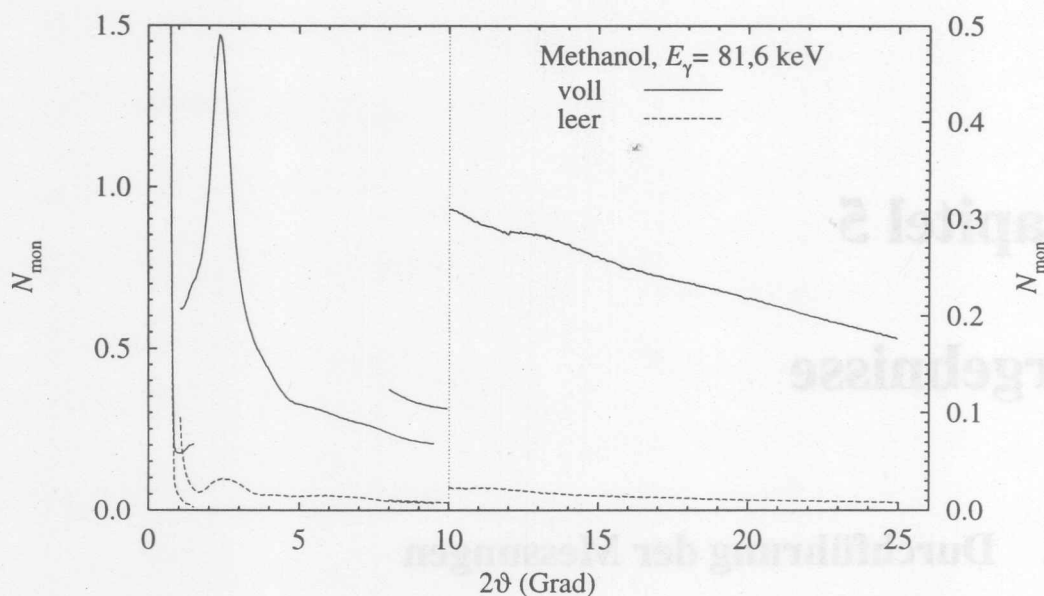


Abbildung 5.1: Rohdaten aus den Glasröhrchen-Messungen an Methanol in der ersten Meßzeit am Strahl BW 5, korrigiert auf Totzeit, Polarisation und Raumwinkeländerung. Aufgetragen ist der Quotient N_{mon} aus der Zahl der vom Hauptdetektor und der vom Monitordetektor registrierten Ereignisse. Der Winkelbereich $2\theta > 10^\circ$ ist gegenüber dem Bereich kleinerer Winkel in der Ordinatenrichtung um den Faktor 3 gestreckt. Während der Abrasterung des Beugungswinkels 2θ wurden die Blendeneinstellungen verändert, um im Bereich höherer Winkel mehr Intensität zu liefern.

Zellen gewonnenen Daten empfindlicher auf Ungenauigkeiten in den Datenkorrekturen als die Messungen mit den dünnwandigen Röhrchen.

Benutzt man jedoch die Hochdruckzellen-Daten nur dazu, Intensitätendifferenzen von Messungen bei verschiedenen Drücken zu bilden, so löschen sich die angebrachten Korrekturen und deren Fehler weitgehend aus. Man behält dann Informationen über die Strukturänderung bei Änderung des Drucks. Die Strukturinformation für Atmosphärendruck ist bereits aus den Messungen in dünnwandigen Behältern bekannt.

5.2 Messungen mit Synchrotronstrahlung

5.2.1 Glasröhrchen-Messungen

Die Abbildungen 5.1 bis 5.3 zeigen die am Strahl BW 5 an Methanol und Ethanol in Glasröhrchen unter Atmosphärendruck aufgenommenen Daten. Die technischen Korrekturen, d. h. Totzeit-, Raumwinkel- und Polarisationskorrektur sind wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben durchgeführt. Zudem sind die Signale auf die Zahl der vom Monitordetektor während der Zählzeit registrierten Ereignisse normiert.

Die Reduktion der Daten erfolgt wie im Abschnitt 4.2 beschrieben. Für die Berechnung des Selbstterms wurden die von Narten [Nar79] berechneten Formfaktoren für die Ethyl-, die Methyl- und die Hydroxylgruppe benutzt, die schon in Abbildung 1.4 gezeigt sind.

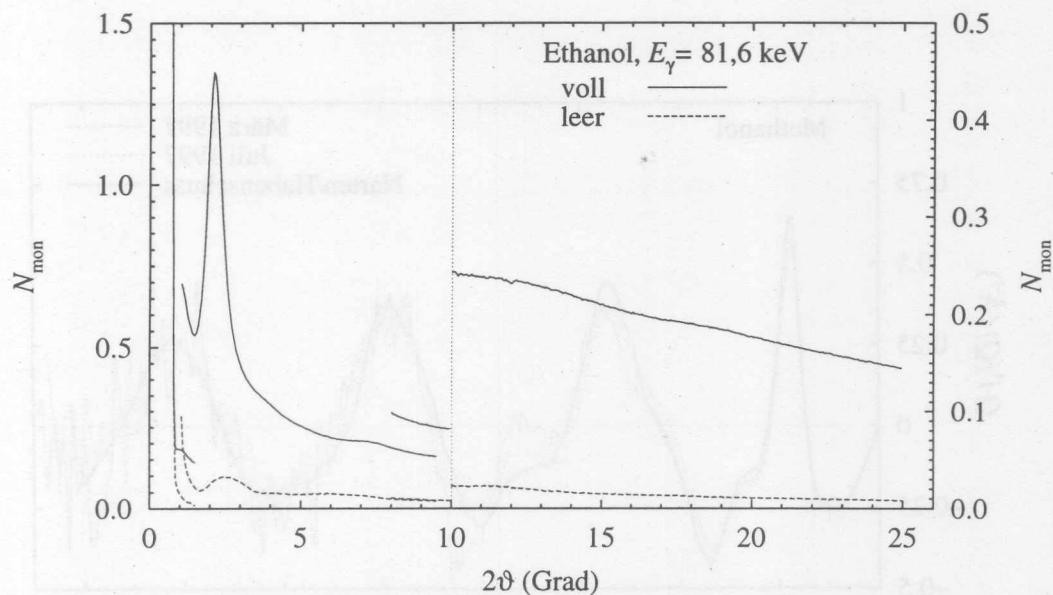


Abbildung 5.2: Rohdaten aus Glasröhrchen-Messungen an Ethanol (siehe auch Bildunterschrift 5.1).

Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen die mit dem Impulsübertrag Q gewichteten reduzierten Intensitäten $i^x(Q)$ für Methanol und Ethanol aus unseren Messungen sowie den 1984 von NARTEN und HABENSCHUSS [Nar84] gemessenen Verlauf dieser Größen. Die Übereinstimmung zwischen den Kurven ist gut, Unterschiede sind jedoch besonders im

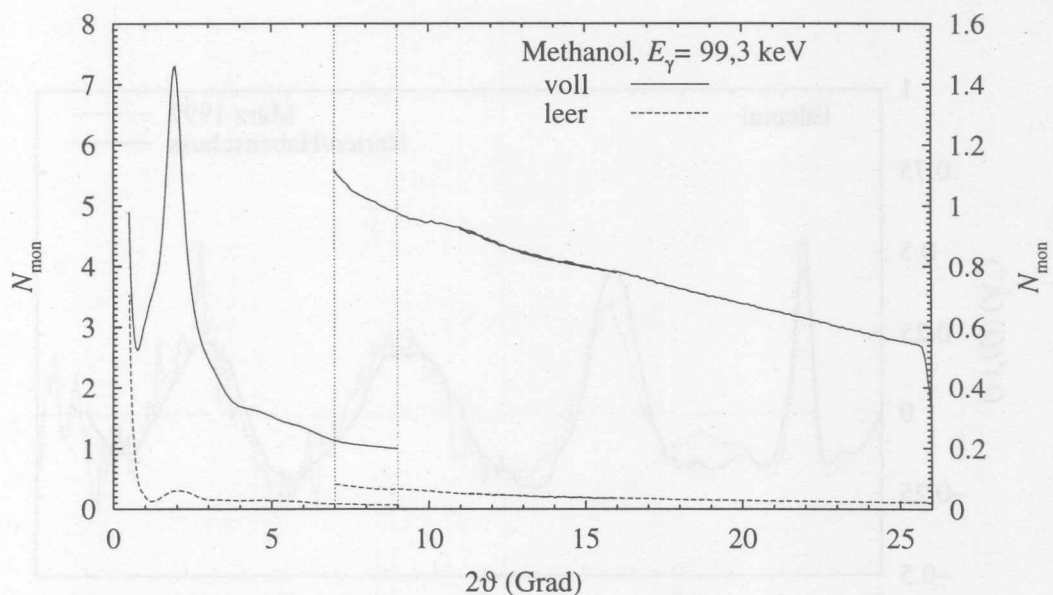


Abbildung 5.3: Rohdaten aus den Glasröhrchen-Messungen an Methanol in der zweiten Meßzeit an DORIS. Es sind die gleichen Größen aufgetragen wie in den Bildern 5.1 und 5.2. Auf verschiedene Blendeneinstellungen während der 2θ -Scans wurde in dieser Meßzeit verzichtet. Die im Bereich 7 bis 26° aufgenommenen Signale sind gegenüber den im Bereich $-0,5$ bis -9° gemessenen um den Faktor 5 gestreckt.

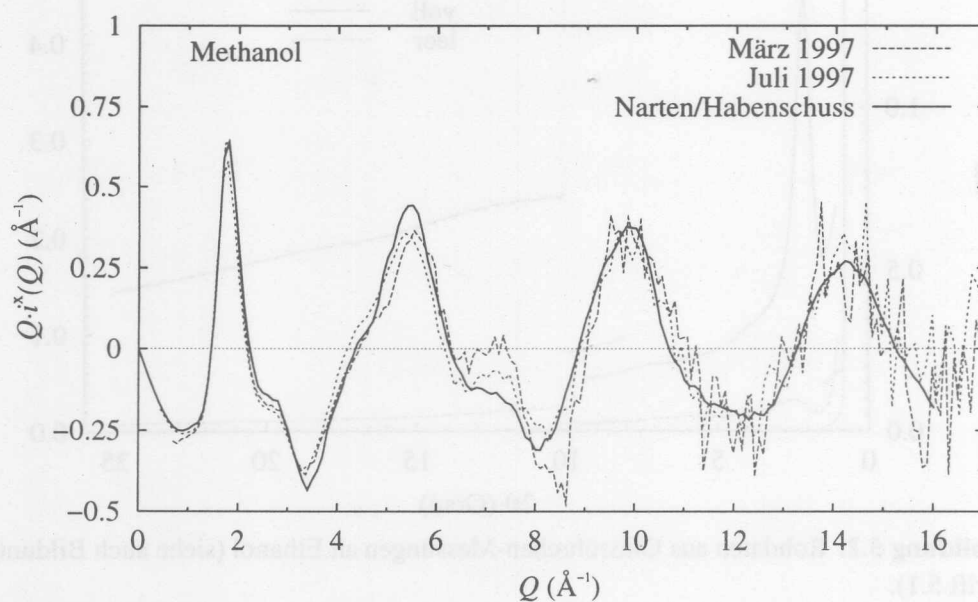


Abbildung 5.4: Reduzierte Intensität $i^x(Q)$, gewichtet mit dem Impulsübertrag Q , für Methanol unter Atmosphärendruck aus den beiden Meßreihen am Röntgendiffraktometer BW 5 sowie aus einer früheren Messung an einer Röntgenröhre [Nar84].

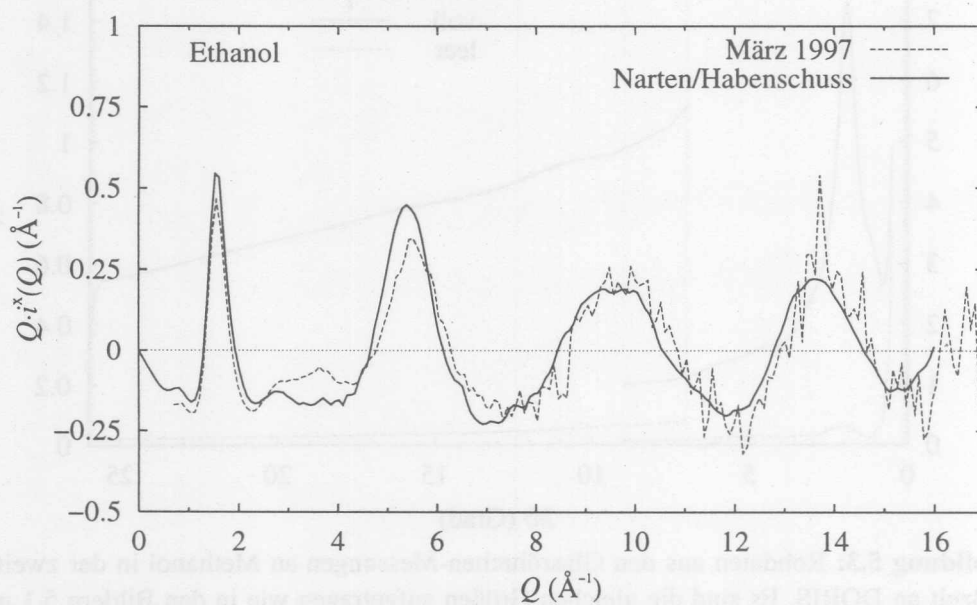


Abbildung 5.5: Q -gewichtete reduzierte Intensität für Ethanol. Neben dem selbst gemessenen Verlauf von $Qi^x(Q)$ sind auch hier die Daten aus [Nar84] aufgeführt.

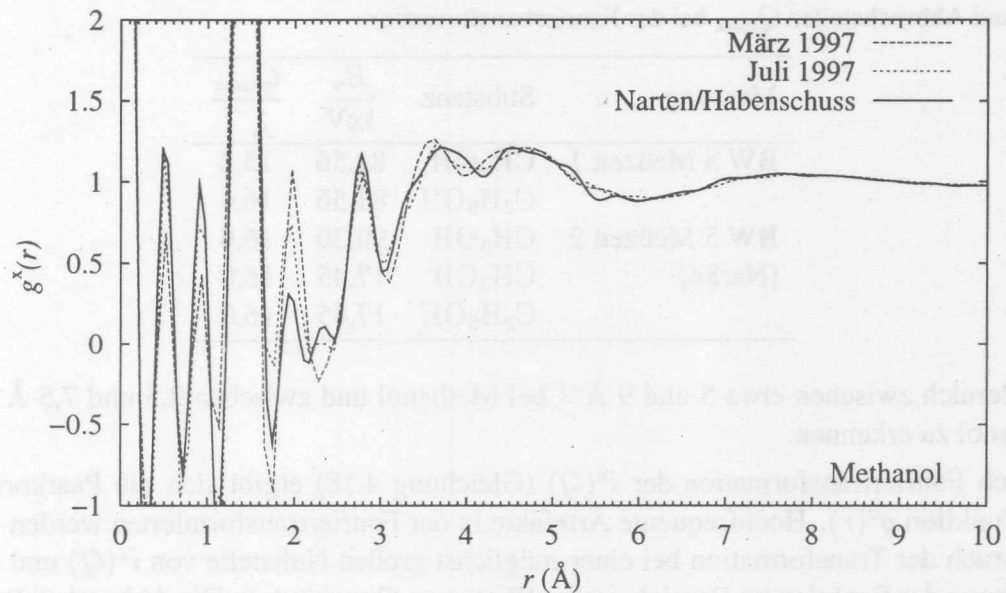


Abbildung 5.6: Paarverteilungsfunktion $g^x(r)$ für Methanol aus beiden Messungen am Diffraktometer BW 5 sowie aus [Nar84]. Die Funktion enthält sowohl die inner- als auch die zwischenmolekularen Korrelationen. Deutlich ist die scharfe Partialstruktur der wasserstoffverbrückten Sauerstoffzentren benachbarter Moleküle bei $2,8 \text{ \AA}$ zu erkennen.

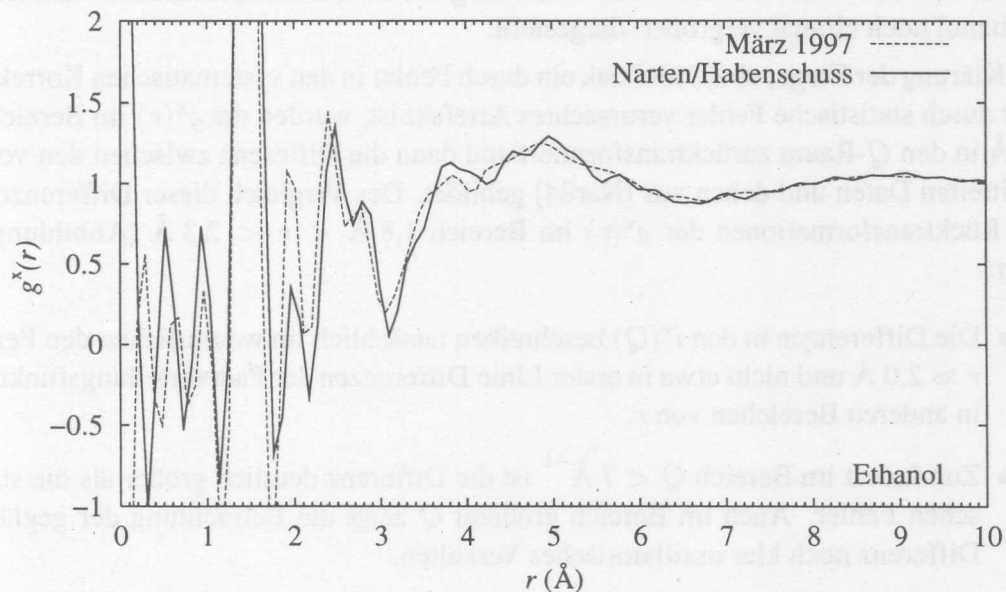


Abbildung 5.7: Gesamtpaarverteilungsfunktion $g^x(r)$ für Ethanol. Wie bei Methanol in Bild 5.6 ist auch hier ein O...O-Abstand von $2,8 \text{ \AA}$ zu erkennen. Die Teilstruktur ist hier jedoch von inneren Abständen des größeren Ethanolmoleküls überlagert.

Tabelle 5.2: Photonenenergien E_γ für die Röntgenmessungen in dünnwandigen Behältern und Abbruchstellen Q_{\max} bei der Fouriertransformation

Messung	Substanz	$\frac{E_\gamma}{\text{keV}}$	$\frac{Q_{\max}}{\text{\AA}^{-1}}$
BW 5 Meßzeit 1	CH ₃ OH	81,56	15,2
	C ₂ H ₅ OH	81,56	16,4
BW 5 Meßzeit 2 [Nar84]	CH ₃ OH	99,30	16,0
	CH ₃ OH	17,45	16,0
	C ₂ H ₅ OH	17,45	16,0

Q -Bereich zwischen etwa 5 und 9 \AA^{-1} bei Methanol und zwischen 2,5 und 7,5 \AA^{-1} bei Ethanol zu erkennen.

Durch Fouriertransformation der $i^x(Q)$ (Gleichung 4.18) ergibt sich die Paarkorrelationsfunktion $g^x(r)$. Hochfrequente Artefakte in der Fouriertransformierten werden durch Abbruch der Transformation bei einer möglichst großen Nullstelle von $i^x(Q)$ und durch Glättung der Funktion im Bereich großer Werte von Q verhindert. Die Abbruchstellen der Fouriertransformation sind, zusammen mit den Energien der benutzten Photonen, für unsere Daten und die aus [Nar84] in Tabelle 5.2 angegeben. Die Paarverteilungsfunktionen sind in den Abbildungen 5.6 und 5.7 zu sehen, wiederum zusammen mit den Resultaten von NARTEN und HABENSCHUSS.

In auffälligem Kontrast zu der ansonsten sehr guten Übereinstimmung der Literaturdaten mit den hier neu präsentierten steht eine Spitze bei $r \approx 2,0 \text{\AA}$, die bei NARTEN und HABENSCHUSS nicht erscheint. In Abbildung 5.8 ist der entsprechende r -Bereich für Methanol noch einmal vergrößert dargestellt.

Zur Klärung der Frage, ob dieser Peak ein durch Fehler in den systematischen Korrekturen oder durch statistische Fehler verursachtes Artefakt ist, wurden die $g^x(r)$ im Bereich $r > 1,8 \text{\AA}$ in den Q -Raum zurücktransformiert und dann die Differenz zwischen den von uns ermittelten Daten und denen aus [Nar84] gebildet. Der Vergleich dieser Differenzen mit den Rücktransformationen der $g^x(r)$ im Bereich $1,8 \text{\AA} < r < 2,3 \text{\AA}$ (Abbildung 5.9) zeigt:

- Die Differenzen in den $i^x(Q)$ beschreiben tatsächlich im wesentlichen den Peak bei $r \approx 2,0 \text{\AA}$ und nicht etwa in erster Linie Differenzen der Paarverteilungsfunktionen in anderen Bereichen von r .
- Zumindest im Bereich $Q < 7 \text{\AA}^{-1}$ ist die Differenz deutlich größer als die statistischen Fehler. Auch im Bereich größerer Q zeigt die Betrachtung der geglätteten Differenz noch klar oszillatorisches Verhalten.
- Das oszillatorische Verhalten der Differenz schließt aus, daß diese auf Fehler in den systematischen Korrekturen zurückzuführen ist, da diese nicht oszillieren.

Weiter kann ausgeschlossen werden, daß es sich um eine nicht korrekt abgezogene Eigenschaft der als Probenkammer verwendeten Glasröhrchen handelt. Diese beste-

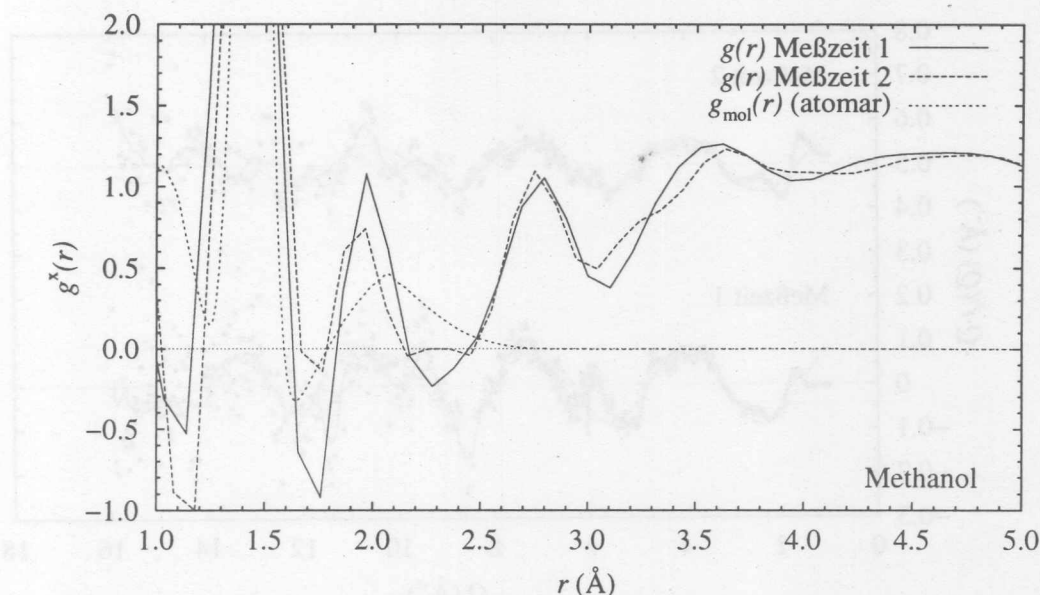


Abbildung 5.8: Ausschnitt aus den Methanol-Paarverteilungsfunktionen. Der Peak bei 2,0 Å ist für die $g^x(r)$ aus den beiden Meßzeiten von unterschiedlicher Gestalt, aber in jedem Fall höher als der mit eingezeichnete innermolekulare Anteil g_{mol}^x der Verteilungsfunktion, wie er sich durch Modellierung aus den Formfaktoren freier Atome ergibt. Die Debye-Waller-Faktoren der im Bereich $r \approx 2$ Å bestimmenden molekularen Abstände r_{CH_H} und r_{OH_M} sind dabei als verschwindend angenommen, um eine obere Grenze für g_{mol}^x an der Peakposition zu erhalten.

hen aus SiO_2 , dessen Röntgen-Paarkorrelationsfunktion keine Maxima bei 2,0 Å aufweist [Pou95b]. Schließlich wurden unterschiedliche Photonenenergien von etwa 80 und 100 keV für die Messungen benutzt (Tabelle 5.2). Eine gerätebedingte Oszillation des Signals in Abhängigkeit vom Beugungswinkel scheidet als Ursache damit ebenfalls aus. Es ist also unwahrscheinlich, daß es sich bei dem beobachteten Peak um ein Artefakt handelt.

Mögliche Verursacher in Methanol sind die innermolekularen $\text{C} \cdots \text{H}_\text{H}$ - und $\text{O} \cdots \text{H}_\text{M}$ -Abstände, die beide in den betreffenden r -Bereich fallen. Bei der theoretischen Berechnung der innermolekularen Röntgen-Paarkorrelationsfunktion mit den Formfaktoren von NARTEN werden die Wasserstoffatome nicht als gesonderte Streuzentren erfaßt, und etwaige durch sie verursachte Strukturen in $g^x(r)$ können prinzipiell nicht modelliert werden (Abbildung 4.2). Auch eine aus den atomaren Formfaktoren berechnete molekulare Paarverteilungsfunktion, die zumindest prinzipiell durch Wasserstoffkorrelationen bedingte Strukturen erlaubt, kann aber die Schärfe der beobachteten Struktur nicht reproduzieren, selbst bei der extremen Annahme verschwindender Debye-Waller-Faktoren.

Die Bestimmung der Koordinationszahl für die $\text{O} \cdots \text{O}$ -Korrelationsschale ist mit Problemen verbunden, die bereits im Abschnitt 4.5 angesprochen wurden. Für die Daten aus den Röntgenbeugungsexperimenten sind hier besonders die durch andere inter- und bei Ethanol auch innermolekulare Korrelationen bedingte Untergrundintensität sowie die Gestalt des Formfaktors für das Sauerstoff-Streuzentrum entscheidend.

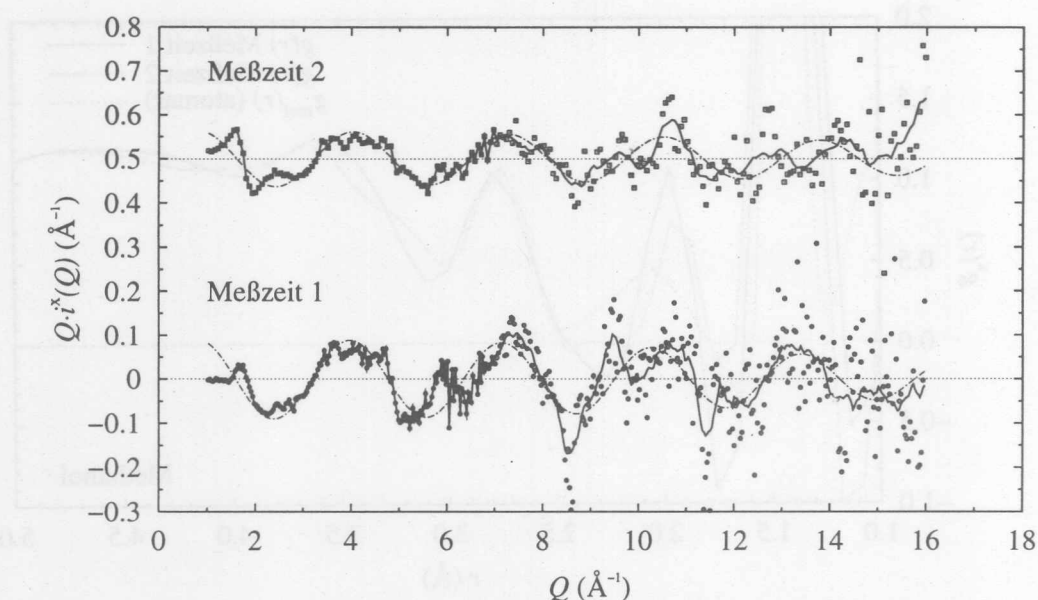


Abbildung 5.9: Zu dem Peak bei $2,0 \text{ \AA}$ in $g^x(r)$ für Methanol (siehe Text). Punkte: Differenz der aus dem Bereich $r > 1,8 \text{ \AA}$ rücktransformierten $Q^i^x(Q)$ zwischen den hier vorgestellten Daten und denen von NARTEN und HABENSCHUSS; durchgezogene Linie: dasselbe geglättet; strichpunktierte Linie: rücktransformiertes $Q^i^x(Q)$ für den Bereich $1,8 \text{ \AA} < r < 2,3 \text{ \AA}$. Die Daten aus der zweiten Meßzeit sind um $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ nach oben verschoben.

Die Näherungen für den Sauerstoff-Formfaktor können zwei extreme Formen annehmen. NARTEN nimmt bei der Modellierung der Alkoholmoleküle die Existenz eines kugelsymmetrischen OH-Streuzentrums an, dessen Ladungsschwerpunkt sich an der Stelle des Sauerstoffkerns befindet [Nar79]. Wenn diese Annahme prinzipiell noch verschiedene Möglichkeiten bezüglich der Gestalt des Formfaktors dieses Streuzentrums läßt, so legt sie doch fest, daß die Streuung an neun Elektronen erfolgt. Ein anderer Extremfall ist die Annahme von Elektronenverteilungen freier Atome. In diesem Modell findet die Streuung am Sauerstoff-Streuzentrum an acht Elektronen statt. Der Gesamtzahl der Elektronen im Streuzentrum entspricht der Wert, den dessen Formfaktor bei $Q = 0$ annimmt. Der Unterschied in der angenommenen Zahl Elektronen im Sauerstoff-Streuer bewirkt zunächst einen Unterschied der ermittelten Koordinationszahlen um einen Faktor $(\frac{9}{8})^2 \approx 1,27$, der indessen durch den langsameren Abfall des atomaren Formfaktors in Q gegenüber dem OH-Formfaktor aus [Nar79] wieder etwas verringert wird.

Damit die Ergebnisse unserer Messungen mit denen von NARTEN und HABENSCHUSS auch in Hinsicht auf die Besetzung der Sauerstoff-Sauerstoff-Korrelationsphäre verglichen werden können und keine Annahmen in das Ergebnis einfließen, die es beeinflussen und die Vergleichbarkeit beeinträchtigen, wird folgender Weg gewählt: die radiale Gesamtdichte $\rho^x(r) = \rho_0 g^x(r)$ wird, mit $4\pi r^2$ gewichtet, über den Bereich der Koordinationsschale integriert. Eine vorherige Entfaltung findet nicht statt. Vor der Integration wird der Integrand durch ein zuvor angepaßtes Gaußprofil ersetzt.

Das Verfahren wird nur auf die Korrelationsfunktionen von Methanol angewendet, weil in Ethanol innermolekulare Korrelationen die $O \cdots O$ -Schale überlagern. Abbildung 5.10

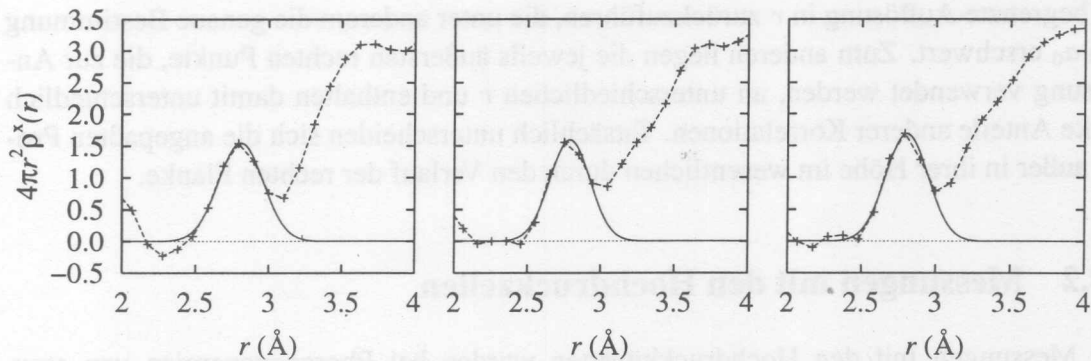


Abbildung 5.10: Die mit $4\pi r^2$ gewichtete radiale Gesamtdichtefunktion $\rho^x(r)$ für Methanol unter Atmosphärendruck und das an den Peak bei 2,8 Å angepaßte Gaußprofil, jeweils für unsere Messungen aus der ersten (*links*) und der zweiten (*Mitte*) Meßzeit am Strahl BW 5 und für die in [Nar84] angegebenen Daten (*rechts*). Die Anpassung des Profils erfolgt jeweils an sechs Datenpunkte im Intervall [2,45 Å;3,00 Å]. Die erhaltenen Parameter und die Fläche unter den Profilen sind in Tabelle 5.3 angegeben.

zeigt den Verlauf von $4\pi r^2 \rho^x(r)$ und das angepaßte Gaußprofil für unsere Daten und die aus [Nar84]. In Tabelle 5.3 stehen die Ergebnisse der Fits und der Integration. Dabei sind a_i die Parameter der angepaßten Funktion

$$\varphi(r) = a_0 e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r-a_1}{a_2}\right)^2}, \quad (5.1)$$

d. h. a_0 ist die Höhe, a_1 die Position der Mitte und a_2 die Breite des Profils. Das Integral Φ ist dann [Bro87]

$$\Phi = a_0 \int_0^\infty dr e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{r-a_1}{a_2}\right)^2} = \sqrt{2\pi} a_0 a_2. \quad (5.2)$$

Die Ergebnisse für Φ stimmen für die verschiedenen Messungen bis auf 10 Prozent überein. Der von NARTEN und HABENSCHUSS angegebene Wert von 1,8 für die O...O-Koordinationszahl würde damit bei identischen Annahmen über die Elektronenverteilung in der Hydroxylgruppe weitgehend reproduziert. Die Abweichungen sind zum einen auf

Tabelle 5.3: Parameter der an $4\pi r^2 \rho^x(r)$ für unterschiedliche Messungen an Methanol im Bereich der ersten Koordinationssphäre angefitzten Gaußkurve und Integral darüber. Die a_i beschreiben das Gaußprofil nach Gleichung 5.1, Φ ist die Fläche darunter (Gleichung 5.2). Die angegebenen Fehler sind nur die sich aus der Anpassung ergebenden Unsicherheiten; der Einfluß der Zählstatistik ist nicht explizit berücksichtigt.

Messung	$\frac{a_0}{\text{Å}^{-1}}$	$\frac{a_1}{\text{Å}}$	$\frac{a_2}{\text{Å}}$	Φ
BW 5 Meßzeit 1	1,55(4)	2,809(4)	0,153(5)	0,592(5)
BW 5 Meßzeit 2	1,59(7)	2,787(7)	0,137(8)	0,547(16)
[Nar84]	1,68(7)	2,803(7)	0,143(7)	0,606(15)

die begrenzte Auflösung in r zurückzuführen, die unter anderem die genaue Bestimmung von a_0 erschwert. Zum anderen liegen die jeweils äußersten rechten Punkte, die zur Anpassung verwendet werden, an unterschiedlichen r und enthalten damit unterschiedlich starke Anteile anderer Korrelationen. Tatsächlich unterscheiden sich die angepaßten Profile außer in ihrer Höhe im wesentlichen durch den Verlauf der rechten Flanke.

5.2.2 Messungen mit den Hochdruckzellen

Die Messungen mit den Hochdruckküvetten wurden bei Photonenenergien von etwa 80 keV durchgeführt (siehe auch Tabelle 5.4 für die genauen Werte). Die Rohdaten für beide verwendeten Zellen sind in den Abbildungen 5.11 bis 5.13 zu sehen. Sehr deutlich ist der Einfluß der störenden Braggreflexe der Küvettenwände zu sehen.

Bei der Datenreduktion wurden, wie in Abschnitt 5.1 erläutert, zur Fehlerminimierung nur Druckdifferenzen verwendet. Allerdings zeigt Abbildung 5.14, in der korrigierte und reduzierte Gesamtintensitäten aus Druckzellen-Messungen mit Messungen in einem Glasröhrchen verglichen sind, daß die Korrekturen für die dickwandigen Zellen richtig sind.

Der Bereich des Impulsübertrages Q , in dem Daten für die Transformation in den Ortsraum verwendbar sind, wird nach oben begrenzt durch die Lage des ersten Braggreflexes der Zellenwand. Doch ist aus den Daten für größere Q an denjenigen Stellen, wo kei-

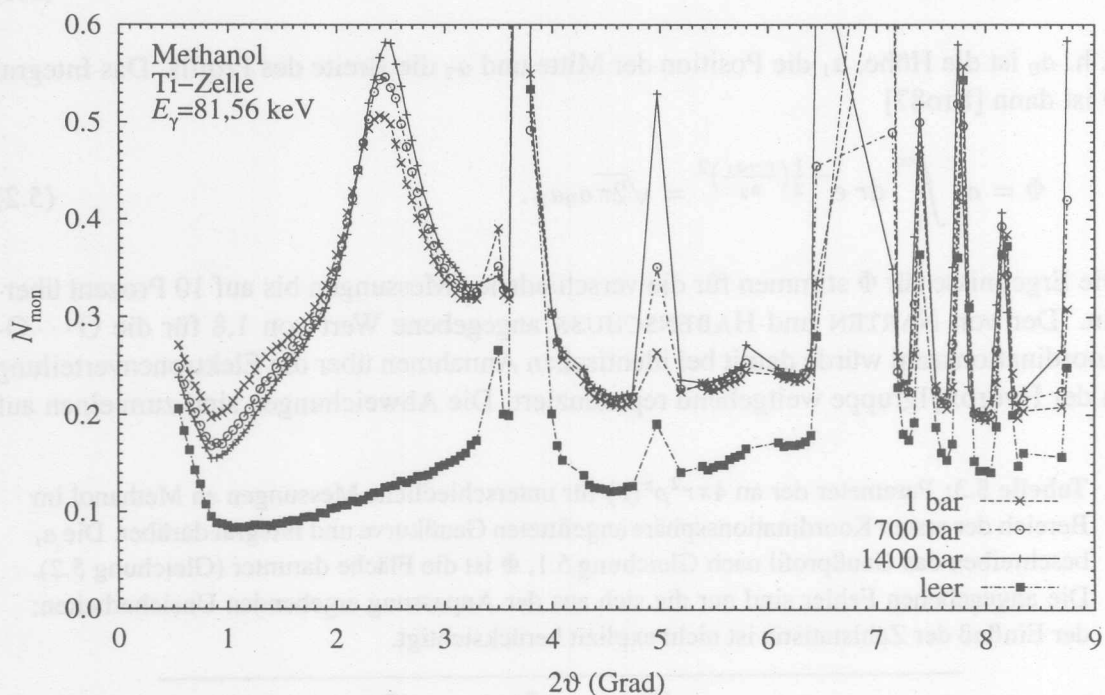


Abbildung 5.11: Rohdaten aus den Messungen an Methanol in der Titan-Zelle in der ersten Meßzeit am Strahl BW 5, korrigiert auf Totzeit, Polarisation und Raumwinkeländerung. Aufgetragen ist der Quotient N_{mon} aus der Zahl der vom Hauptdetektor und der vom Monitordetektor registrierten Ereignisse. Zur Wahrung der Lesbarkeit sind die Daten nicht für alle realisierten Drücke eingezeichnet.

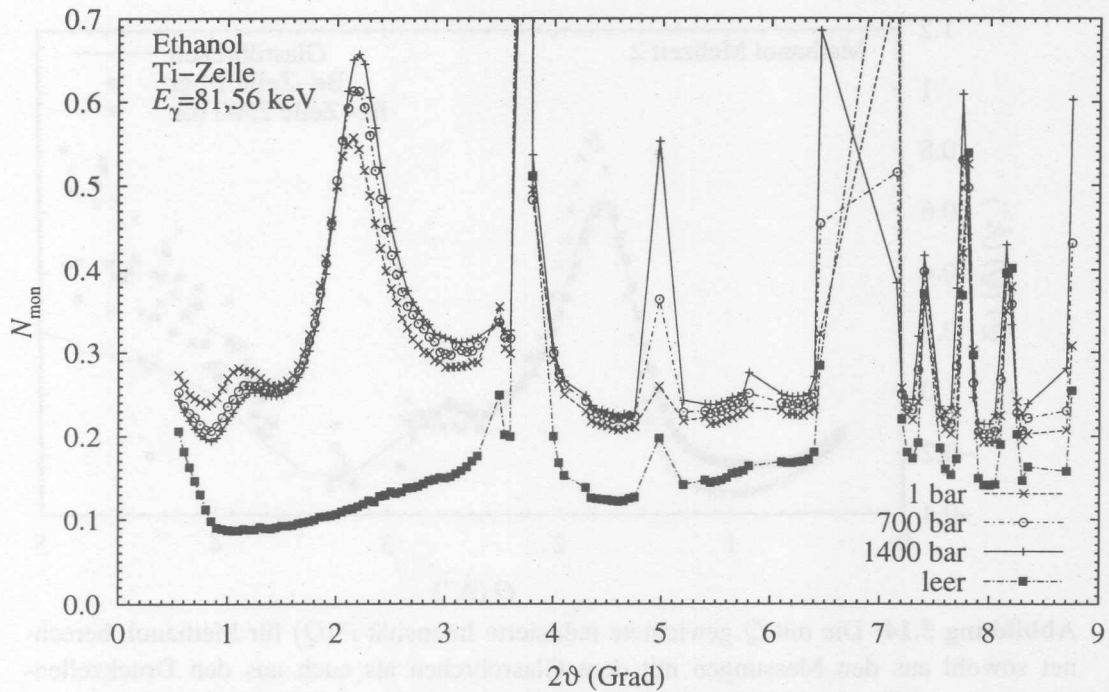


Abbildung 5.12: Rohdaten aus den Messungen an Ethanol in der Titan-Zelle in der ersten Meßzeit am Strahl BW 5 (siehe auch Bildunterschrift 5.11).

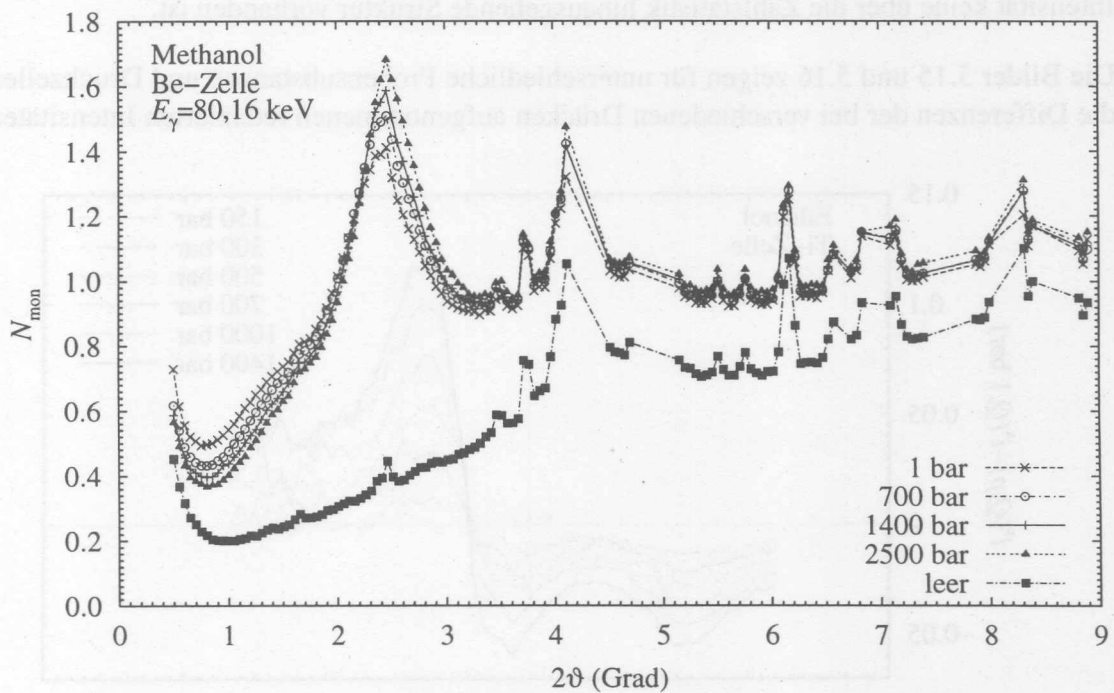


Abbildung 5.13: Rohdaten aus den Messungen an Methanol in der Beryllium-Zelle in der zweiten Meßzeit am Strahl BW 5, versehen mit denselben Korrekturen wie die Rohdaten aus der ersten Meßzeit. Auch hier ist nur eine Auswahl der untersuchten Drücke aufgeführt.

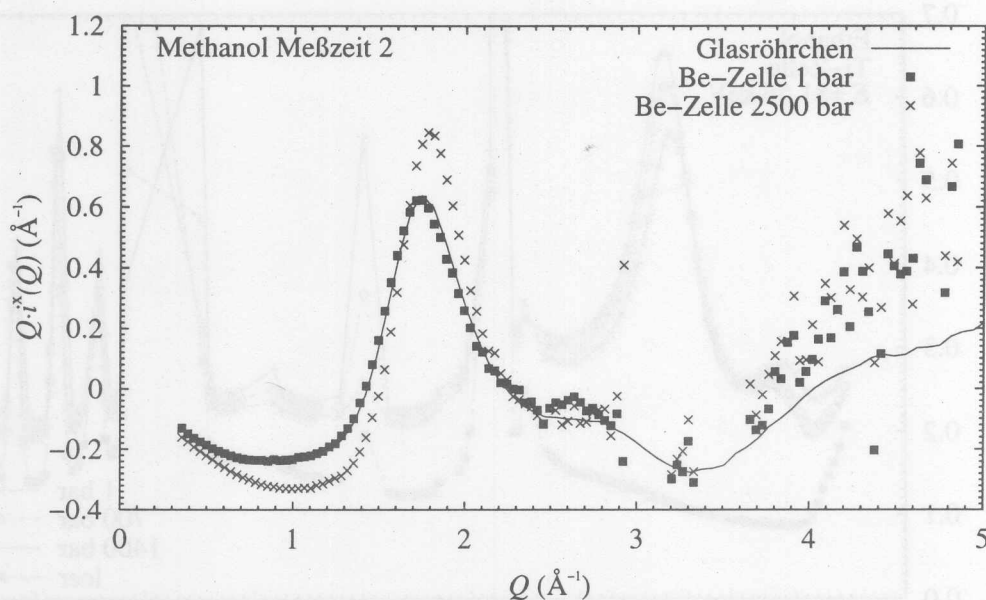


Abbildung 5.14: Die mit Q gewichtete reduzierte Intensität $i^x(Q)$ für Methanol, berechnet sowohl aus den Messungen mit dem Glasröhrchen als auch aus den Druckzellen-Messungen. Offensichtlich sind die Fehler in den Korrekturen für die dickwandige Druckzelle bis zu $Q \approx 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ sehr klein. Die Änderung von $i^x(Q)$ mit steigendem Druck ist hier deutlich zu erkennen.

ne Braggreflexe stören, zu erkennen, daß dort in den Druckdifferenzen der reduzierten Intensität keine über die Zählstatistik hinausgehende Struktur vorhanden ist.

Die Bilder 5.15 und 5.16 zeigen für unterschiedliche Probensubstanzen und Druckzellen die Differenzen der bei verschiedenen Drücken aufgenommenen reduzierten Intensitäten

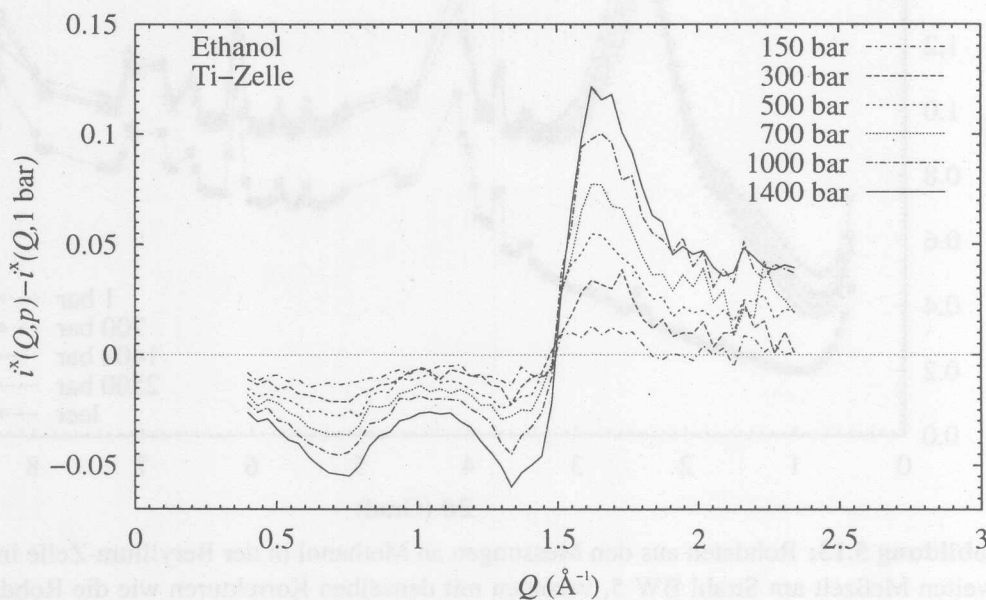


Abbildung 5.15: $\Delta i^x(Q, p) = i^x(Q, p) - i^x(Q, 1 \text{ bar})$ für Ethanol, gemessen in der ersten Meßzeit mit der Titanzelle.

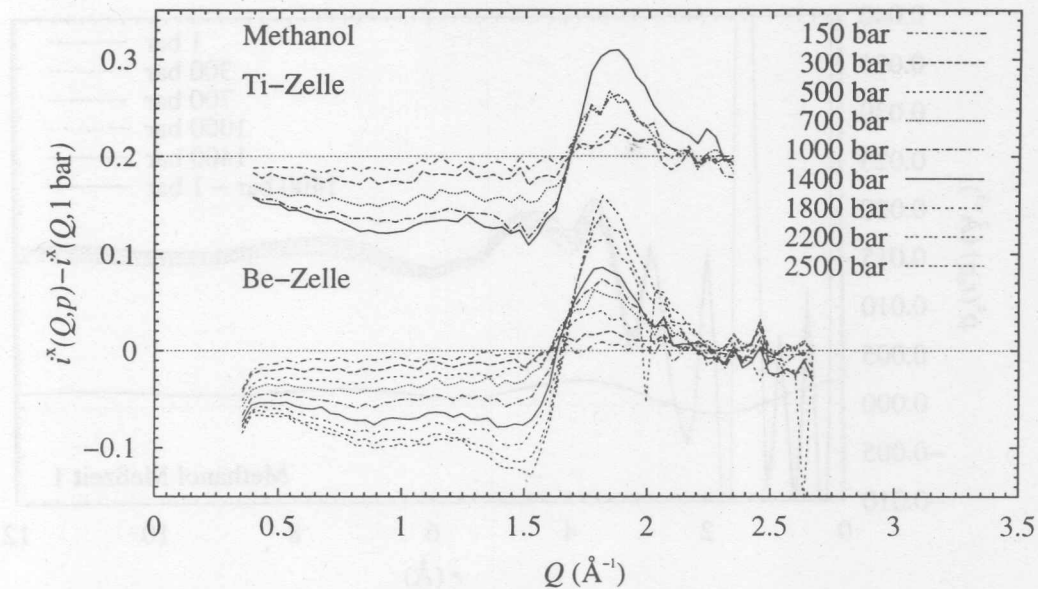


Abbildung 5.16: $\Delta i^x(Q, p)$ für Methanol aus beiden Meßzeiten, gemessen mit unterschiedlichen Druckzellen. Die Daten aus den Messungen mit der Titanzelle sind entlang der y -Achse um 0,2 Einheiten verschoben.

$i^x(Q, p)$ zu der bei Atmosphärendruck aufgenommenen. Die Darstellung geht jeweils bis zu dem größten Impulsübertrag Q_{\max} , der noch für die Fouriertransformation verwendet wird. Q_{\max} ist bei der Titanzelle kleiner als bei der Berylliumzelle, weil deren Braggreflexe bei größeren Q liegen. Die genauen Werte sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Die Ermittlung der lokalen Gesamt-Dichtefunktion $\rho^x(r, p)$ für jeden gemessenen Druck erfolgt dann durch Addition der Fourier-Transformierten $\Delta\rho^x(r, p)$ der druckinduzierten Intensitätendifferenzen $\Delta i^x(Q, p)$ auf die aus den Glasröhrchen-Daten bestimmte radiale Gesamtdichte $\rho^x(r)$ bei Atmosphärendruck. Die Ergebnisse sind in den Bildern 5.17 bis 5.19 zu sehen, wo außerdem die Dichtedifferenz $\Delta\rho^x(r, p_{\max})$ für den maximalen verwendeten Druck eingezeichnet ist.

Es fällt auf, daß $\Delta\rho^x(r, p_{\max})$ für kleine r nicht, wie es physikalisch sinnvoll wäre, verschwindet. Da die nullte Fourierkomponente einer Funktion identisch mit dem Mittelwert der Funktion ist, entspricht das unphysikalische Verhalten von $\Delta\rho$ für $r \lesssim \pi Q_{\max}^{-1}$ offenbar einem konstanten additiven Fehler der Druckdifferenzen $\Delta i^x(Q, p)$. Ein solcher Fehler kann zum Teil erklärt werden durch die Zählstatistik, die eine Abweichung

Tabelle 5.4: Photonenergien E_γ für die Röntgenmessungen mit den Hochdruckzellen und Abbruchstellen Q_{\max} bei der Fouriertransformation

Druckzelle	Probe	$\frac{E_\gamma}{\text{keV}}$	$\frac{Q_{\max}}{\text{\AA}^{-1}}$
Titan	CH ₃ OH	81,56	2,35
	C ₂ H ₅ OH	81,56	2,35
Beryllium	CH ₃ OH	80,16	2,70

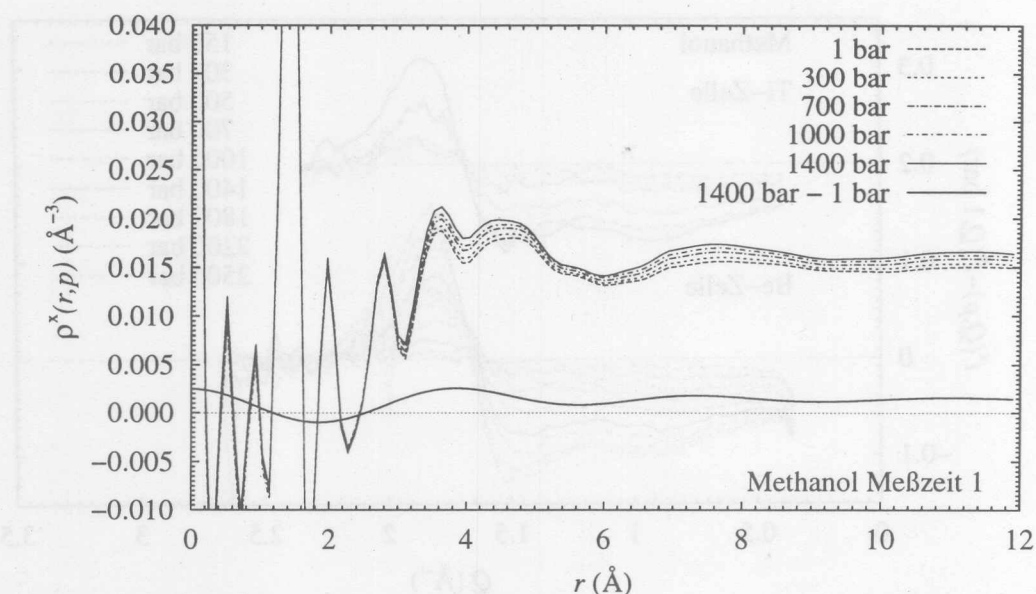


Abbildung 5.17: Radiale röntgengewichtete Gesamtdichte $\rho^x(r,p)$ für Methanol bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Drücken, zusammengesetzt aus der mit Messungen im dünnwandigen Behälter in der ersten Meßzeit an BW 5 ermittelten lokalen radialen Gesamtdichte bei Atmosphärendruck und den Druckdifferenzen aus den Messungen in der Titan-Hochdruckzelle. Außerdem ist die Druckdifferenz $\rho^x(r, p_{\max}) - \rho^x(r, 1 \text{ bar})$ zwischen dem höchsten realisierten Druck und der Atmosphärendruckmessung in der Hochdruckzelle angegeben. Die entsprechenden Differenzen für die übrigen Drücke liegen monoton darunter und verlaufen qualitativ gleich.

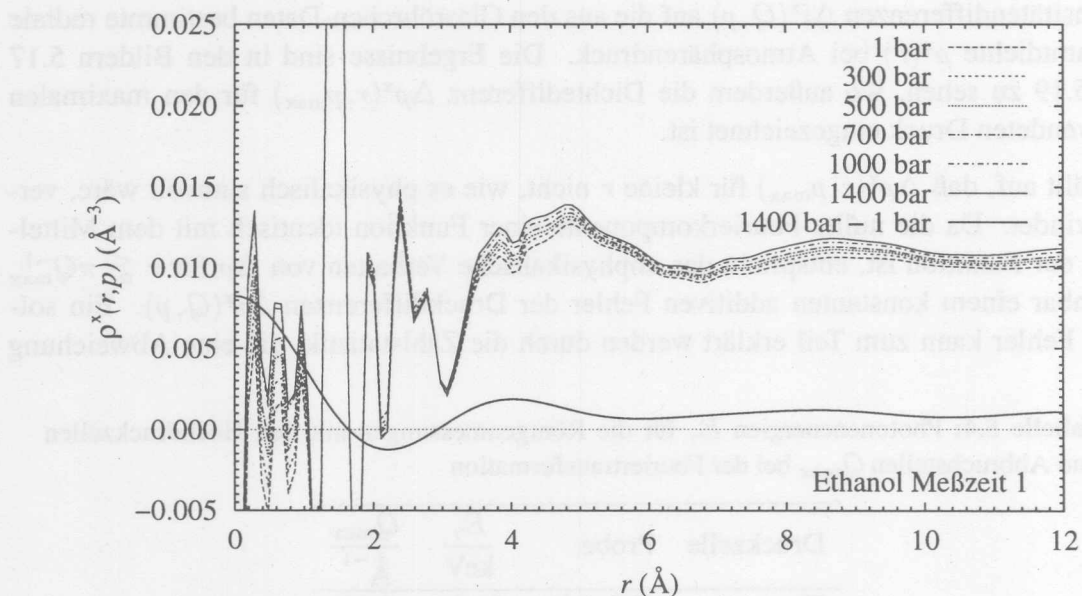


Abbildung 5.18: Radiale röntgengewichtete Gesamtdichte für Ethanol bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Drücken, genauso ermittelt wie die in Abbildung 5.17 präsentierten Daten für Methanol.

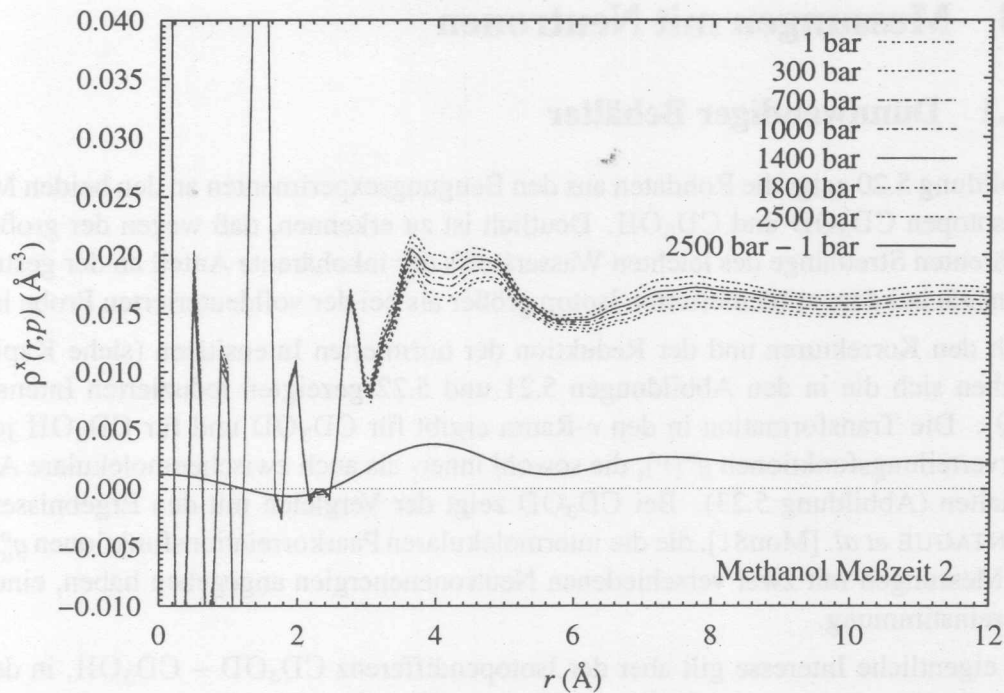


Abbildung 5.19: Druckabhängigkeit der radialen Gesamt-Dichtefunktion von Methanol, wie sie sich aus den Daten der zweiten Meßzeit, in der die Berylliumzelle benutzt wurde, ergibt.

des gemessenen Mittelwertes von dem wahren Betrag verursacht. Die niedrigsten Fourierkomponenten des statistischen Fehlers in $i^x(Q)$, also solche bei kleinen r , kommen in $g^x(r)$ besonders stark zur Geltung, weil das Ermitteln dieser Funktion eine Division durch r beinhaltet (Gleichung 4.18).

Allerdings ist bei Ethanol, wo der Effekt besonders stark ist, in den Impulsraum-Daten (Abbildung 5.15) zu sehen, daß die additive Konstante nicht nur auf statistische Fluktuationen zurückzuführen ist. Die genaue Ursache ist unbekannt. Möglich sind Fehler in der Dichtekorrektur der gemessenen Intensitäten, die z. B. die Volumenerweiterung der Probenzelle bei wachsendem Druck nicht berücksichtigt. Der Bereich $r \gtrsim \pi Q_{\max}^{-1}$ ist indessen von einem konstanten additiven Fehler in den Intensitäten nicht betroffen.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Wasserstoffbrückenbindungen im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig erhalten bleiben. Die Koordination in der ersten Schale bleibt unverändert. Erst in den weiteren Koordinationssphären tritt die Dichteerhöhung zutage.

5.3 Messungen mit Neutronen

5.3.1 Dünnwandiger Behälter

Abbildung 5.20 zeigt die Rohdaten aus den Beugungsexperimenten an den beiden Methanolisotopen CD_3OD und CD_3OH . Deutlich ist zu erkennen, daß wegen der großen inkohärenten Streulänge des leichten Wasserstoffs der inkohärente Anteil an der gestreuten Intensität bei dem teildeutierten Isotop größer als bei der volldeutierten Probe ist.

Nach den Korrekturen und der Reduktion der normierten Intensitäten (siehe Kapitel 4) ergeben sich die in den Abbildungen 5.21 und 5.22 gezeigten reduzierten Intensitäten $i^n(Q)$. Die Transformation in den r -Raum ergibt für CD_3OD und für CD_3OH jeweils Paarverteilungsfunktionen $g^n(r)$, die sowohl inner- als auch zwischenmolekulare Anteile enthalten (Abbildung 5.23). Bei CD_3OD zeigt der Vergleich mit den Ergebnissen von MONTAGUE *et al.* [Mon81], die die intermolekularen Paarkorrelationsfunktionen $g_{\text{inter}}^n(r)$ aus Messungen mit zwei verschiedenen Neutronenenergien angegeben haben, eine gute Übereinstimmung.

Das eigentliche Interesse gilt aber der Isotopendifferenz $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CD}_3\text{OH}$, in der nur noch die Korrelationen des Hydroxyl-Wasserstoffs mit anderen Kernen erscheinen. Die reduzierte Intensität ergibt sich aus den korrigierten Intensitäten $I_{\text{CD}_3\text{OD}}(Q)$ und $I_{\text{CD}_3\text{OH}}(Q)$ für jedes Isotop zu

$$i^n(Q) = \frac{I_{\text{CD}_3\text{OD}}(Q) - I_{\text{CD}_3\text{OH}}(Q) - b_{\text{D,koh}}^2 + b_{\text{H,koh}}^2}{\left(\sum_{\alpha} b_{\alpha,\text{koh}}\right)^2 - \left(\sum_{\beta} b_{\beta,\text{koh}}\right)^2}, \quad (5.3)$$

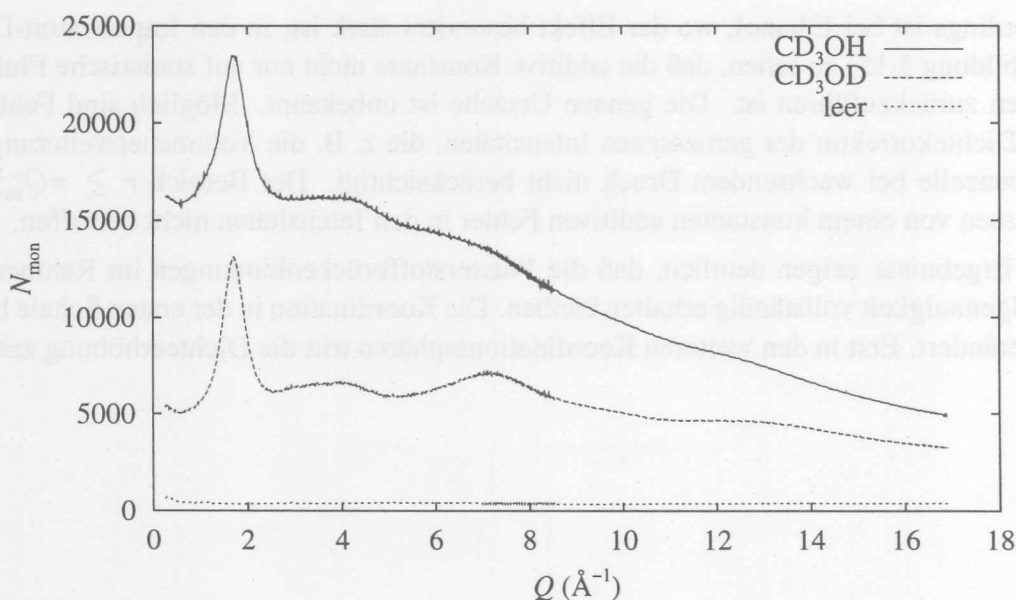


Abbildung 5.20: Rohdaten aus der Neutronenbeugung an voll- und teildeutiertem Methanol in einem dünnwandigen Vanadiumröhrchen. Auf der Ordinatenachse sind die von den Hauptdetektoren erfaßten und auf die Monitorzählrate normierten Ereignisse aufgetragen.

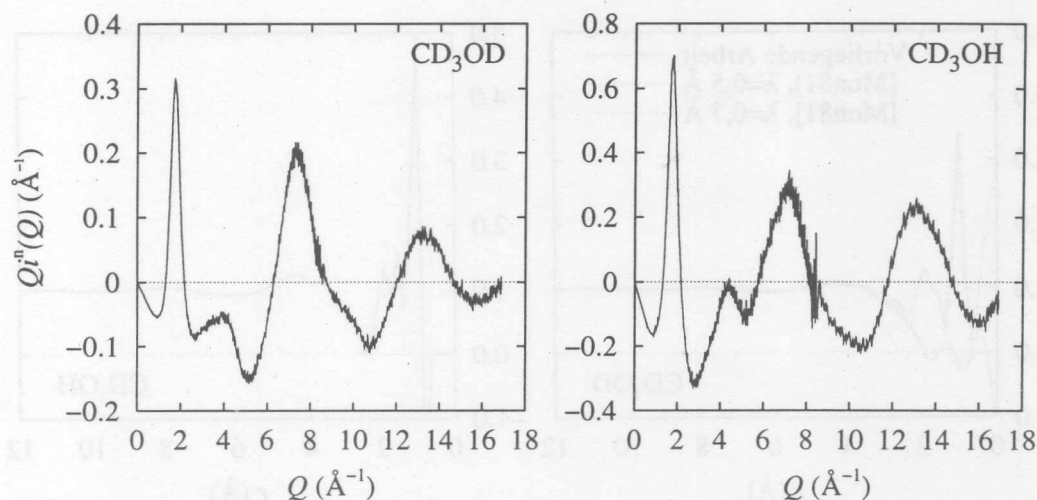


Abbildung 5.21: Q -gewichtete reduzierte Intensität der beiden verwendeten Methanolisotope bei Atmosphärendruck, aufgenommen in einem dünnwandigen Vanadiumröhrchen (siehe Text).

wobei die Laufvariablen α und β jeweils über die Atomkerne im CD_3OD - bzw. im CD_3OH -Molekül zu führen sind. Die Fouriertransformation des Ausdrucks liefert dann die Paarkorrelationsfunktion $g^n(r)$ für die Isotopendifferenz.

Der Gewinn von Information über die Wasserstoffbrückenbindung in Methanol aus Neutronenbeugungsexperimenten ist mit größeren Schwierigkeiten verbunden als bei Röntgendaten. In der Intensitätsverteilung gestreuter Neutronen manifestieren sich die Wasserstoffbrückenbindungen durch die $\text{O} \cdots \text{H}_\text{H}$ -Korrelation zwischen dem Sauerstoffkern

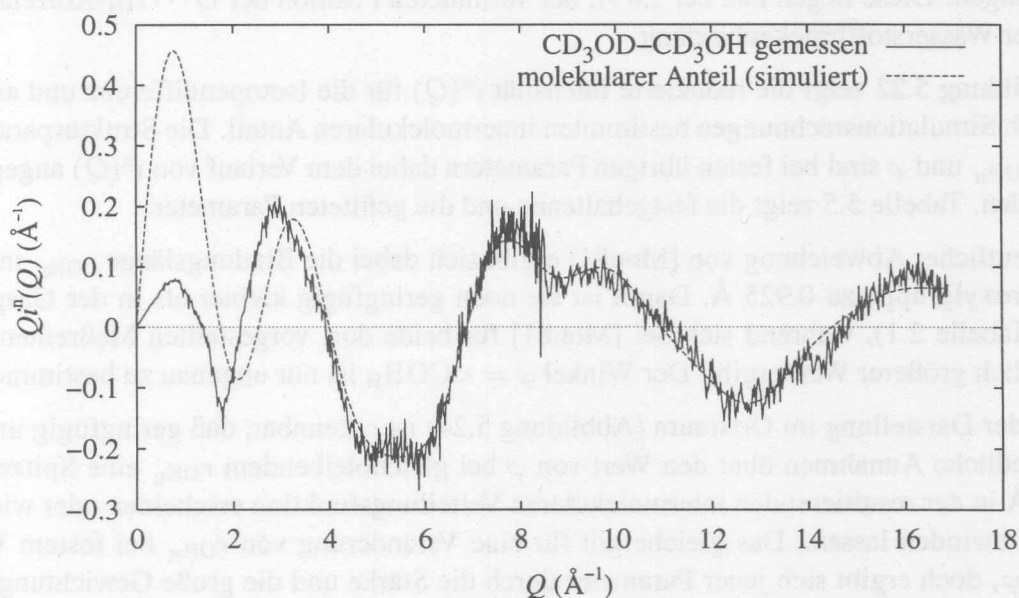


Abbildung 5.22: $Q_i^n(Q)$ für die Differenz aus Neutronenbeugung an unterschiedlichen Methanol-Isotopen in dünnwandiger Vanadiumzelle unter Atmosphärendruck und der daran angepaßte, numerisch bestimmte innermolekulare Anteil.

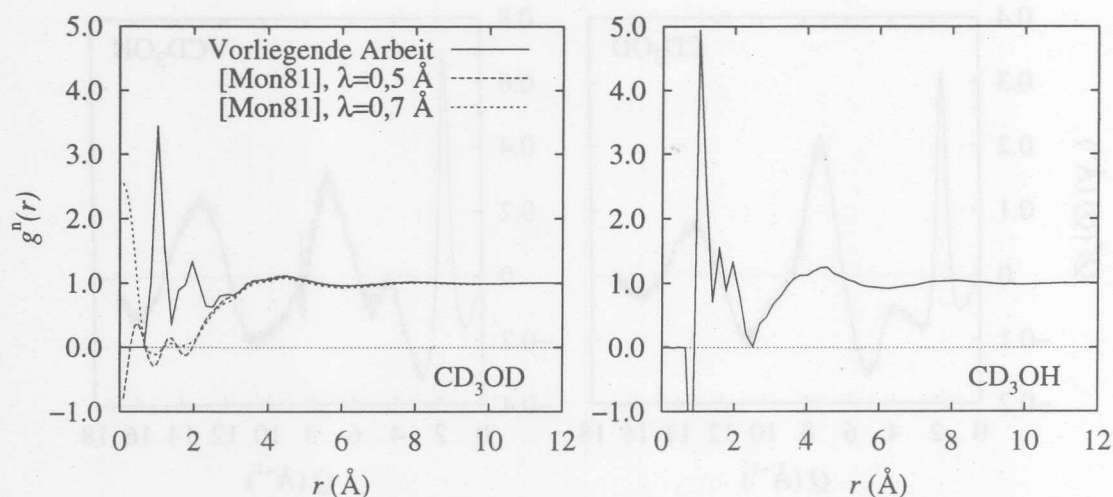


Abbildung 5.23: Paarverteilungsfunktionen $g^n(r)$ für CD_3OD (links) und CD_3OH (rechts). Für die volldeuterierte Probe sind zudem die von MONTAGUE *et al.* aus Messungen mit unterschiedlichen Neutronenwellenlängen λ ermittelten intermolekularen Verteilungsfunktionen angegeben.

eines Moleküls und dem Hydroxyl-Wasserstoffkern eines Nachbarmoleküls. Diese ist aber von den innermolekularen Abständen $O \cdots H_M$ und $C \cdots H_H$ überlagert.

Die Ermittlung des innermolekularen Anteils ist aus den vorliegenden Daten nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich. Auch die in der Literatur angegebenen Ergebnisse früherer Messungen für die molekularen Strukturparameter (Tabelle 2.1 auf Seite 29) sind nicht konsistent. Von besonderem Einfluß auf die scheinbare $O \cdots H_H$ -Korrelation ist dabei der Winkel $\varphi = \angle COH_H$, von dem die innermolekularen Abstände r_{CH_H} und r_{OH_M} abhängen. Diese liegen nah bei 1,8 Å, der vermuteten Position der $O \cdots H_H$ -Korrelation in der Wasserstoffbrückenbindung.

Abbildung 5.22 zeigt die reduzierte Intensität $i^n(Q)$ für die Isotopendifferenz und einen durch Simulationsrechnungen bestimmten innermolekularen Anteil. Die Strukturparameter r_{OH_H} und φ sind bei festen übrigen Parametern dabei dem Verlauf von $i^n(Q)$ angepaßt worden. Tabelle 5.5 zeigt die festgehaltenen und die gefitteten Parameter.

In deutlicher Abweichung von [Mon81] ergibt sich dabei die Bindungslänge r_{OH_H} in der Hydroxylgruppe zu 0,925 Å. Damit ist sie noch geringfügig kleiner als in der Gasphase (Tabelle 2.1), während sich bei [Mon81] für beide dort vorgestellten Meßreihen ein deutlich größerer Wert ergibt. Der Winkel $\varphi = \angle COH_H$ ist nur ungenau zu bestimmen.

Bei der Darstellung im Ortsraum (Abbildung 5.24) ist erkennbar, daß geringfügig unterschiedliche Annahmen über den Wert von φ bei gleichbleibendem r_{OH_H} eine Spitze bei 1,8 Å in der resultierenden intermolekularen Verteilungsfunktion erscheinen oder wieder verschwinden lassen. Das gleiche gilt für eine Veränderung von r_{OH_H} bei festem Wert von φ , doch ergibt sich jener Parameter durch die Stärke und die große Gewichtung der zugehörigen Partialstruktur mit größerer statistischer Genauigkeit.

Die Richtigkeit der ermittelten Hydroxyl-Bindungslänge r_{OH_H} wird indessen möglicherweise verfälscht durch die systematischen Fehler bei der Abschätzung des inkohärenten

Tabelle 5.5: Strukturparameter von Methanol, wie sie zur numerischen Bestimmung des in Abbildung 5.22 gezeigten intramolekularen Anteils an der Isotopendifferenz $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CD}_3\text{OH}$ verwendet worden sind. Bis auf r_{OH_H} und $\varphi = \angle\text{COH}_\text{H}$ sind die Parameter dabei, soweit möglich, der Literatur (Tabelle 2.1) entnommen, für die übrigen wurden realistische Annahmen gemacht. Die Bindungslänge r_{OH_H} und der Winkel φ sind an den Verlauf der Gesamtintensität angepaßt. Die Größenbezeichnungen sind wie in Kapitel 2 gewählt.

Größe x	\bar{x}	$\sqrt{(x - \bar{x})^2}$
r_{CH_M}	1,091 Å	0,068 Å
r_{OH_H}	0,925 Å	0,06 Å
r_{CO}	1,437 Å	0,04 Å
φ	103,4°	5°
$\angle\text{H}_\text{M}\text{CO}$	109,5°	5°
$\angle\text{H}_\text{M}\text{CH}_\text{M}$	120,0°	5°

Streuanteils, die in Abschnitt 4.1.2 besprochen sind. Weil die Näherung durch ein Polynom zweiten Grades in Q^2 für die teildeuterierte Probe Fourierkomponenten im Bereich $r \approx 1$ Å erzeugt und damit die scheinbare Lage des OH_H -Abstandes beeinflusst, ist der inkohärente Anteil durch die Fourierkomponenten der gesamten Streuung (inklusive des inkohärenten Anteils) für $r \lesssim 0,85$ Å abgeschätzt worden.

Die unterschiedliche Abschätzung des inkohärenten Streuanteils ist der wesentliche Grund für die Diskrepanz zu den r_{OH_H} -Werten aus [Mon81], wo eine Polynomnäherung

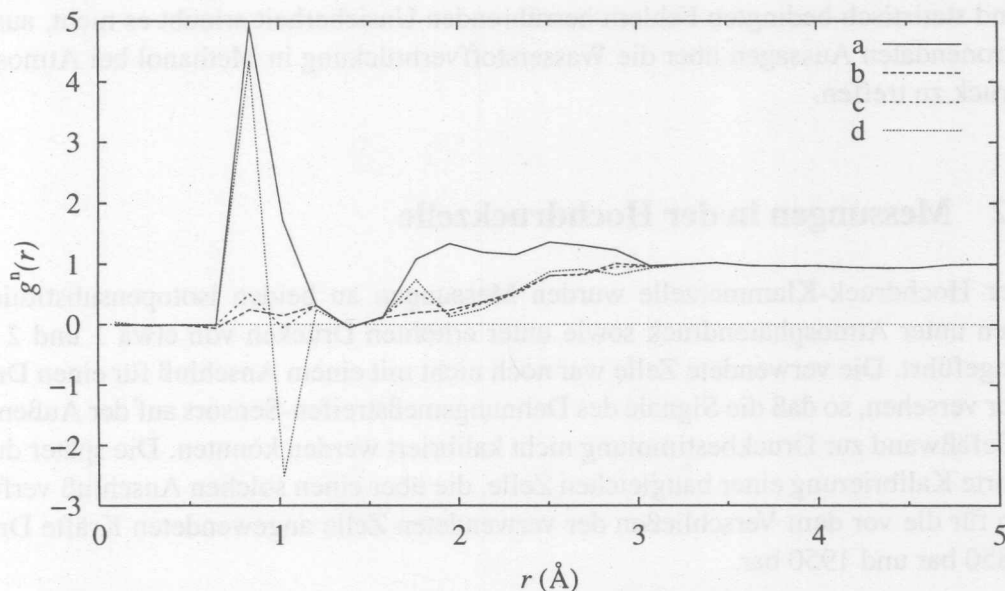


Abbildung 5.24: Paarkorrelationsfunktionen aus der Differenz der Streubilder von CD_3OD und CD_3OH . Durchgezogene Linie (a): Gesamtverteilungsfunktion $g^n(r)$. Übrige Linien: Intermolekulare Verteilungsfunktionen $g_{\text{inter}}(r)$ für verschiedene Bindungslängen r_{OH_H} der Hydroxylgruppe und Winkel $\varphi = \angle\text{COH}_\text{H}$, und zwar (b) $r_{\text{OH}_\text{H}} = 0,925$ Å; $\vartheta = 106,0^\circ$; (c) $r_{\text{OH}_\text{H}} = 0,925$ Å; $\vartheta = 109,5^\circ$; (d) $r_{\text{OH}_\text{H}} = 1,027$ Å, $\vartheta = 106,0^\circ$.

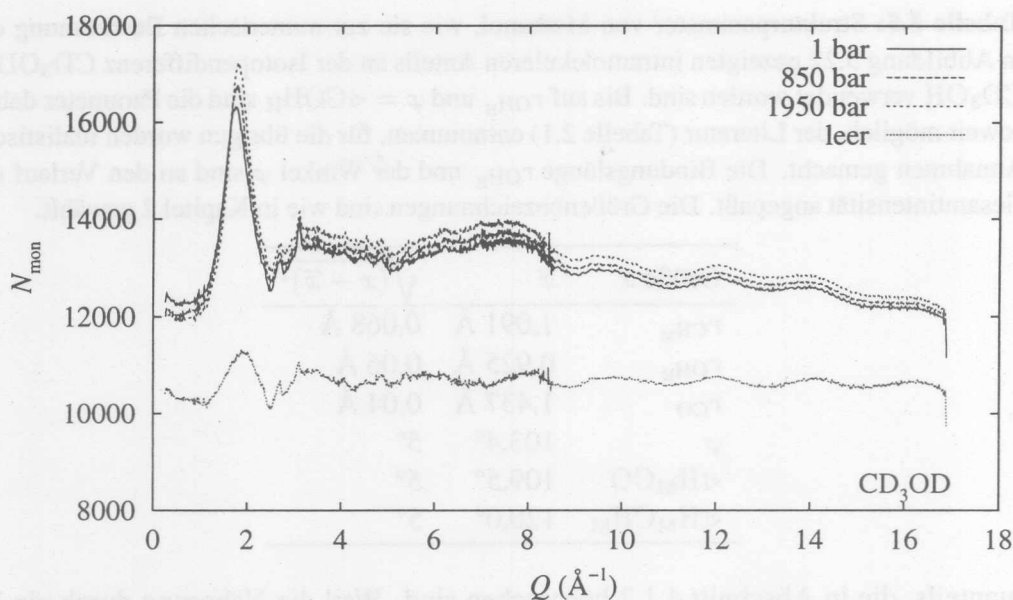


Abbildung 5.25: Rohdaten aus Neutronenbeugung an volldeutertem Methanol in der Titan-Zirkon-Hochdruckzelle. Auf der Ordinatenachse ist die monitornormierte Zählrate angegeben. Die Abszissenwerte sind bereits in den Impulsübertrag Q umgerechnet.

benutzt wurde. Bei dieser Methode ergibt sich aus den hier vorgestellten Daten eine Hydroxyl-Bindungslänge von etwa $1,01 \text{ \AA}$.

Der oben beschriebene qualitativ entscheidende Einfluß einer Veränderung der innermolekularen Strukturparameter in der Größenordnung ihrer aus Unzulänglichkeiten der Theorie und statistisch bedingten Fehlern herrührenden Unsicherheit erlaubt es nicht, aus den Neutronendaten Aussagen über die Wasserstoffverbrückung in Methanol bei Atmosphärendruck zu treffen.

5.3.2 Messungen in der Hochdruckzelle

In der Hochdruck-Klammerzelle wurden Messungen an beiden isotopensubstituierten Proben unter Atmosphärendruck sowie unter erhöhten Drücken von etwa 1 und 2 kbar durchgeführt. Die verwendete Zelle war noch nicht mit einem Anschluß für einen Drucksensor versehen, so daß die Signale des Dehnungsmeßstreifen-Sensors auf der Außenseite der Gefäßwand zur Druckbestimmung nicht kalibriert werden konnten. Die später durchgeführte Kalibrierung einer baugleichen Zelle, die über einen solchen Anschluß verfügte, ergab für die vor dem Verschließen der verwendeten Zelle angewendeten Kräfte Drücke von 850 bar und 1950 bar.

Die Rohdaten sind in den Abbildungen 5.25 und 5.26 gezeigt. Auch hier ist der große inkohärente Anteil an der Streuintensität bei der teildeuterten Probe sichtbar.

Nach Korrektur und Reduktion der Daten erhält man für jede Probe die reduzierten Intensitäten $i^n(Q, p)$. Wie schon bei den Röntgendaten, so werden auch hier nur die Differenzen $\Delta i^n(Q, p) = i^n(Q, p) - i^n(Q, 1 \text{ bar})$ verwendet. Abbildung 5.27 zeigt die $\Delta i^n(Q, p)$

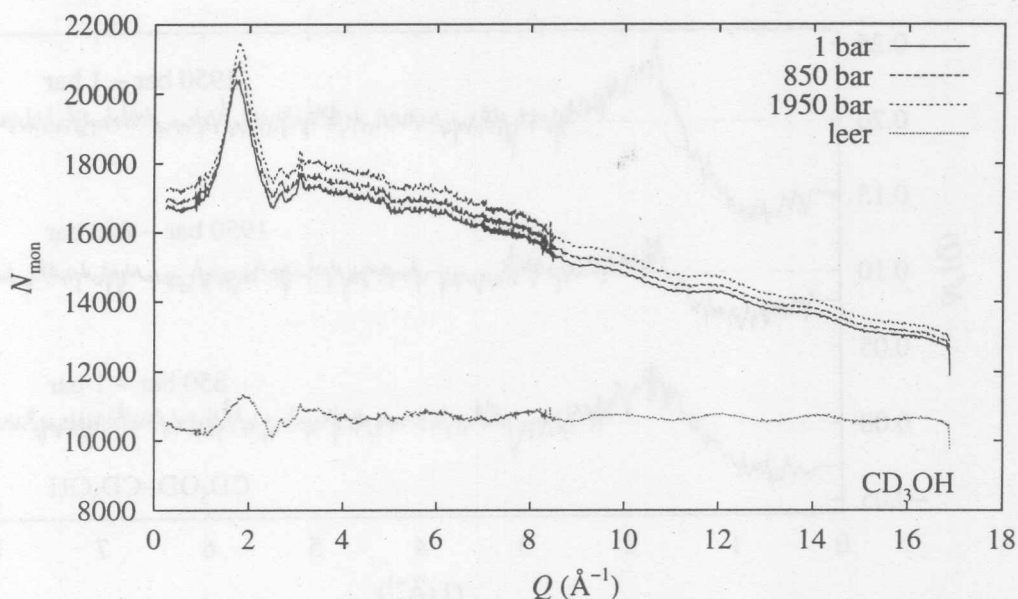


Abbildung 5.26: Rohdaten aus der Neutronenbeugung an teildeutertem Methanol CD_3OH in der Hochdruckzelle (siehe auch Bildunterschrift 5.25).

jeweils für die beiden verwendeten Isotope, in Abbildung 5.28 sind sie für die Differenz aus den Messungen mit den beiden Isotopen zu sehen.

Da die verwendete Titan-Zirkon-Zelle Neutronen nicht kohärent streut und somit keine Braggreflexe aufweist, ist der gesamte mit dem Diffraktometer zugängliche Bereich des Impulsübertrags Q auswertbar. Es ist aber in den Abbildungen 5.27 und 5.28 zu erkennen, daß jenseits von $Q \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ in $i^n(Q)$ keine von den statistischen Fehlern zu trennenden Strukturen mehr vorhanden sind. Aus diesem Grund sind die Daten nur bis $Q_{\text{max}} = 2,50 \text{ \AA}^{-1}$ fouriertransformiert worden. Anders als bei den Daten aus den Rönt-

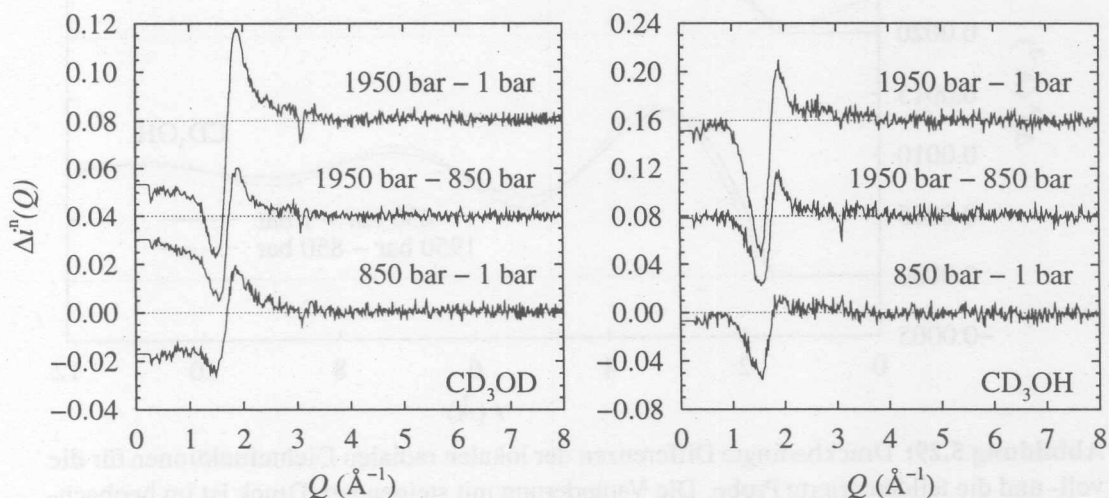


Abbildung 5.27: Druckbedingte Differenzen der reduzierten Intensitäten für voll- (links) und teildeutertem Methanol (rechts). Die oberen Kurven sind zur besseren Lesbarkeit in y -Richtung verschoben.

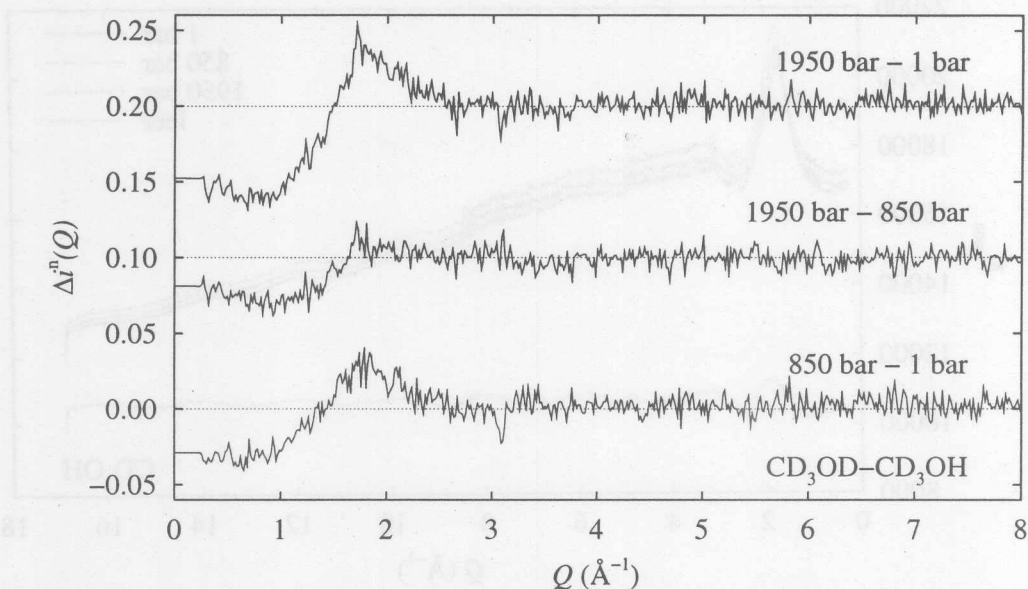


Abbildung 5.28: Isotopendifferenz der in Abbildung 5.27 gezeigten druckbedingten Differenzen der reduzierten Intensitäten.

genmessungen sind hier transformationsbedingte Abbrucheffekte in den Realraumdaten durch Addition einer Konstanten zu $\Delta i^n(Q, p)$ (siehe Abschnitt 4.4) unterdrückt worden.

Die Ergebnisse der Fouriertransformation sind in den Bildern 5.29 und 5.30 in Form der Änderungen der lokalen radialen Dichte mit dem Druck dargestellt. In Abbildung 5.31

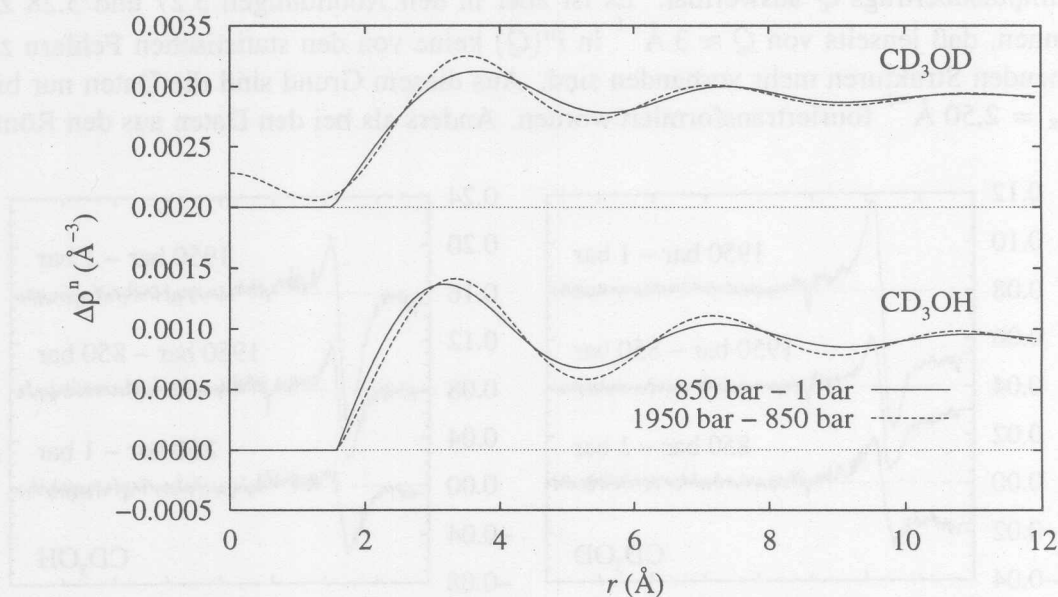


Abbildung 5.29: Druckbedingte Differenzen der lokalen radialen Dichtefunktionen für die voll- und die teildeuterierte Probe. Die Veränderung mit steigendem Druck ist im beobachteten Druckbereich nahezu proportional dem Druck. Die Ordinaten für CD_3OD sind um $0,002 \text{ \AA}^{-3}$ verschoben. Negative Werte für kleine Abstände sind abgeschnitten, weil bei kleinen Abständen Artefakte aus der Transformation überwiegen.

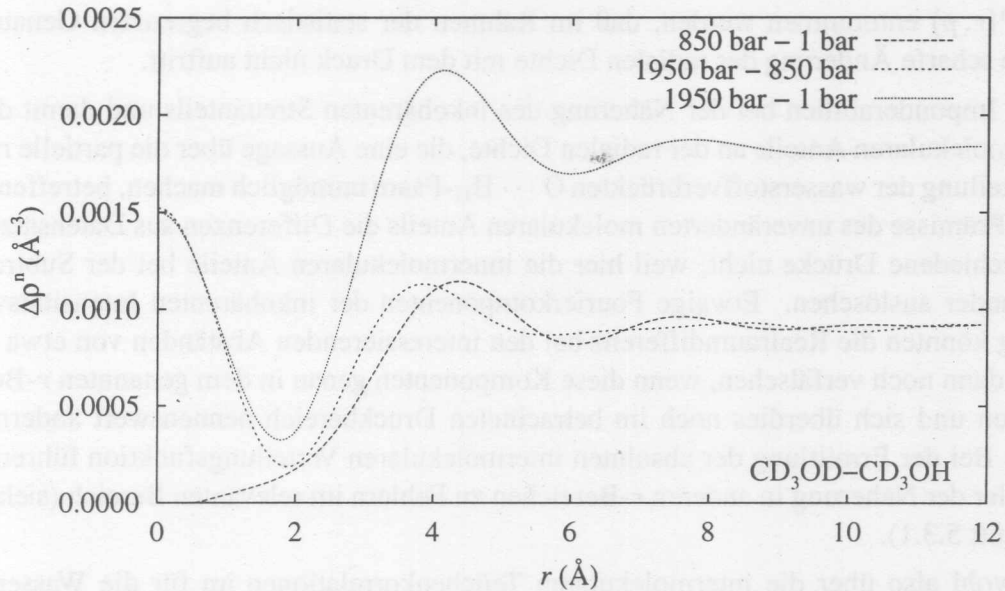


Abbildung 5.30: Druckbedingte Differenzen der radialen Dichte für die Isotopendifferenz $\text{CD}_3\text{OD} - \text{CD}_3\text{OH}$. Hier ist die aus der Fouriertransformation entstehende künstliche Struktur bei Abständen nahe null in der Darstellung belassen.

sind für die Isotopendifferenz die Differenzen $\Delta\rho^n(r, p) = \rho^n(r, p) - \rho^n(r, 1 \text{ bar})$ zu der lokalen Dichte bei Atmosphärendruck addiert.

Nimmt man an, daß die innermolekulare Struktur aufgrund der hohen Bindungsenergien sich im Bereich der untersuchten Werte des Drucks nicht ändert, so kann $\Delta i^n(Q, p)$ und

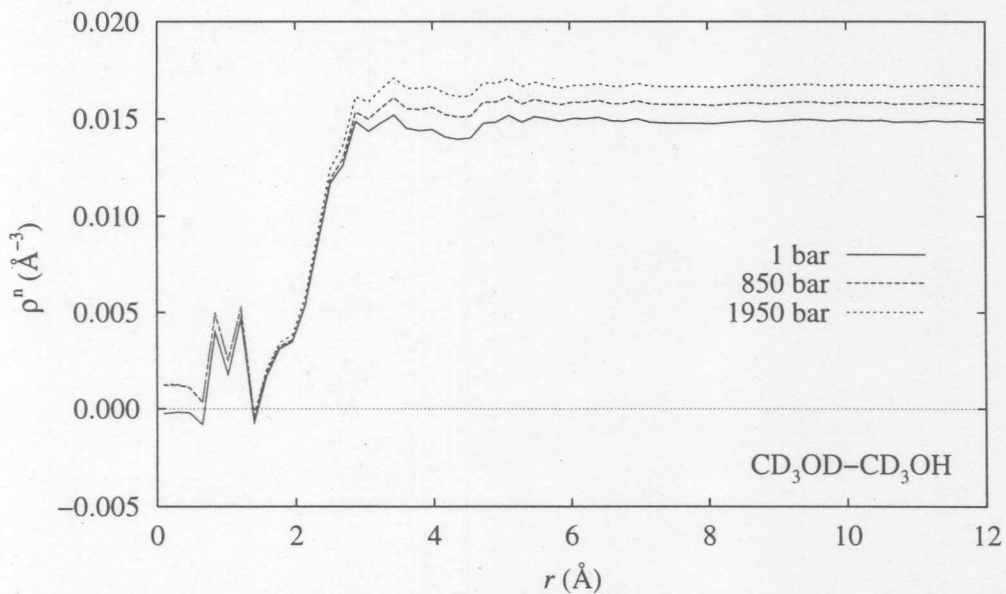


Abbildung 5.31: Radiale Dichte der Isotopendifferenz für die untersuchten Drücke, ermittelt durch Addition der in Abbildung 5.30 gezeigten Druckdifferenzen auf die aus den Messungen in dünnwandigem Behälter ermittelte radiale Dichte bei Atmosphärendruck (Abbildung 5.24). Der innermolekulare Teil ist abgezogen.

$\Delta\rho^n(r, p)$ entnommen werden, daß im Rahmen der statistisch begrenzten Genauigkeit eine scharfe Änderung der radialen Dichte mit dem Druck nicht auftritt.

Die Imponderabilien bei der Näherung des inkohärenten Streuanteils und damit des intermolekularen Anteils an der radialen Dichte, die eine Aussage über die partielle radiale Verteilung der wasserstoffverbrückten $O \cdots H_H$ -Paare unmöglich machen, betreffen unter der Prämisse des unveränderten molekularen Anteils die Differenzen aus Datensätzen für verschiedene Drücke nicht, weil hier die innermolekularen Anteile bei der Subtraktion einander auslöschen. Etwaige Fourierkomponenten der inkohärenten Intensitätsverteilung könnten die Realraumdifferenz bei den interessierenden Abständen von etwa $1,8 \text{ \AA}$ nur dann noch verfälschen, wenn diese Komponenten genau in dem genannten r -Bereich liegen und sich überdies noch im betrachteten Druckbereich nennenswert ändern sollten. Bei der Ermittlung der absoluten intermolekularen Verteilungsfunktion führen auch Fehler der Näherung in anderen r -Bereichen zu Fehlern im relevanten Bereich (siehe Abschnitt 5.3.1).

Obwohl also über die intermolekularen Teilchenkorrelationen im für die Wasserstoffbrückenbindung relevanten Abstandsbereich von etwa $1,8 \text{ \AA}$ mit den verfügbaren Methoden zur Abschätzung der inkohärenten Streuung aus den vorliegenden Daten keine absoluten Aussagen abgeleitet werden können, läßt sich doch mit einiger Sicherheit entnehmen, daß die Korrelationsfunktion in diesem Bereich bei isothermer Verdichtung auf etwa 2000 bar keine nennenswerten Änderungen erfährt.



Abbildung 5.11: Radiale Dichte der intermolekularen für die untersuchten Drücke, erzieht sich durch Subtraktion der in Abbildung 5.10 gegebenen Druckdifferenzen aus der aus Abbildung 5.10 ermittelten Dichte bei Atmosphärendruck (Absolutdruck). Die intermolekulare Teilchenkorrelation ist unabhängig von der Verdichtung.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Beugungsexperimente mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung an flüssigem Methanol und Ethanol sowie mit heißen Neutronen an zwei isotopensubstituierten Methanolproben jeweils bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck und bei erhöhten Drücken bis 2500 bar durchgeführt worden. Für die Experimente mit Synchrotronstrahlung sind eine Hochdruckapparatur für Betriebsdrücke bis 4000 bar und zwei Titan-Hochdruckzellen konstruiert und erfolgreich betrieben worden.

Aus den gemessenen Intensitätsverteilungen sind die radialen Paarverteilungsfunktionen bestimmt worden. Das Hauptaugenmerk bei der Auswertung galt dabei den durch Wasserstoffbrückenbindungen bedingten intermolekularen Korrelationen.

Die bei Atmosphärendruck aufgenommenen Daten reproduzieren sehr gut die in der Literatur angegebenen Werte. Bei der Datenreduktion indessen zeigt sich, daß Unterschiede in den einfließenden theoretischen Annahmen die Ergebnisse empfindlich beeinflussen können.

Besonders gravierend tritt ein solcher Effekt bei den Neutronendaten auf, wo unterschiedliche, physikalisch gleichermaßen berechnete Annahmen über die Gestalt des inkohärenten Streuteils die sich ergebenden molekularen Strukturparameter und damit auch die resultierende zwischenmolekulare Paarkorrelationsfunktion so stark verändern, daß keine Aussagen über die Lokalisierung der wasserstoffverbrückten Paare aus Hydroxylwasserstoff- und Sauerstoffatomen möglich sind.

Bei der Auswertung der Daten aus Röntgenbeugungsexperimenten sind die verwendeten intramolekularen Strukturparameter besser bekannt. Die Parametrisierung selbst ist jedoch relativ grob und gibt damit den molekularen Anteil an Streuintensität und Paarverteilungsfunktion ebenfalls nur mäßig genau an. Bei Methanol ist das für die Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindung irrelevant, weil die entsprechende Sauerstoff-Sauerstoff-Korrelation nicht von innermolekularen Abständen überlagert ist. Die Messungen reproduzieren hier sehr gut frühere Ergebnisse aus der Literatur, die eine stark lokalisierte O...O-Korrelation bei 2,8 Å zeigen. Quantitative Aussagen über die Besetzung dieser Korrelationssphäre werden jedoch durch überlagerte intermolekulare Korrelationen und durch Unsicherheiten bezüglich der angenommenen Formfaktoren der Streuzentren erschwert.

Bei Betrachtung der Strukturunterschiede für verschiedene Drücke löschen sich die systematischen Unsicherheiten aus. Die Qualität der Ergebnisse ist dann im wesentlichen durch die Zählstatistik begrenzt, bei der Röntgenbeugung überdies durch die Braggreflexion in den Zellenwänden, an deren Stellen im Q -Raum das Signal nicht brauchbar ist.

Im Rahmen dieser Grenzen zeigt sich, daß es in dem untersuchten Druckbereich keine großen lokalisierten Änderungen in den Paarkorrelationen gibt. Ein nennenswerter Zusammenbruch von Wasserstoffbrücken, wie er für Wasser im überkritischen Bereich in der Literatur dokumentiert ist, findet in den Alkoholen Methanol und Ethanol in dem hier betrachteten Bereich von Temperatur und Dichte nicht statt.

Die gewonnenen Ergebnisse liefern die Grundlage für eine eingehende Bestimmung der räumlichen Struktur des Methanols durch numerische Suche nach solchen Konfigurationen, die zu sämtlichen gewonnenen Daten, d. h. zu den Röntgen- und den Neutronendaten für unterschiedliche Isotope, kompatibel sind. Aus diesen Strukturen können wiederum Potentialmodelle konstruiert werden. Die Arbeiten auf diesem Gebiet haben begonnen.

Experimentelle Herausforderungen liegen zum einen in der Weiterentwicklung der verwendeten Hochdrucktechnik hin auf eine bessere Auflösung der Informationen im Ortsraum sowie auf höhere Drücke für die Untersuchung verschiedener Substanzen.

Zur Verbesserung der Ortsauflösung müssen neue Materialien für den Küvettenbau gefunden werden. Die Erhöhung der erreichbaren Drücke ist mit den gegenwärtig verwendeten Werkstoffen möglich. Die Schwierigkeiten liegen dabei sowohl in der Dichtungstechnik als auch in der Bruchfestigkeit der verwendeten Materialien. So sind bei jüngst durchgeführten Experimenten mit Methanol unerwartete Stabilitätsprobleme mit dem Zellenmaterial $\text{Ti}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}$ aufgetreten [Neu98]. Diese Messungen lassen zudem darauf schließen, daß die druckinduzierte Strukturänderung von Methanol gegenüber Atmosphärendruck bis etwa 9 Kilobar proportional zur Dichte weiter steigen; qualitative Änderungen gegenüber den hier präsentierten Ergebnissen sind nicht erkennbar.

Zur Ermittlung der Partialstrukturen des Wasserstoffs in der Wasserstoffbrückenbindung bei Atmosphärendruck ist die Methode der doppelten Differenzen bei Neutronenbeugung mit isotopensubstituierten Substanzen geeignet. Sie ermöglicht die Isolierung einer einzigen Partialstruktur. Ein solches Experiment zur Ermittlung der $\text{H}_\text{H} \cdots \text{H}_\text{H}$ -Korrelationsfunktion ist unmittelbar vor der Fertigstellung dieser Arbeit durchgeführt worden [Neu98]. Die vorläufige Auswertung zeigt eine stark lokalisierte Korrelation bei 2,35 Å, entsprechend einem mittleren Winkel $\langle \text{H}_\text{H} - \text{O} \cdots \text{H}_\text{H} \rangle$ von etwa 111 Grad. Die Nähe dieses Wertes zum Tetraederwinkel ($109,5^\circ$) entspricht der Vorstellung von der Beteiligung eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs an der Wasserstoffbrückenbindung.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zur Berechnung des Streuvektors aus dem Streuwinkel	11
1.2	Zur Definition des differentiellen Wirkungsquerschnitts	13
1.3	Typischer Verlauf einer Paarverteilungsfunktion	15
1.4	Röntgenformfaktoren für Atome und Atomgruppen	20
2.1	Dimensionen einer typischen O – H ··· O-Wasserstoffbrückenbindung . .	27
2.2	Struktur des Methanol-Moleküls	28
2.3	Struktur des Ethanol-Moleküls	29
2.4	Intermolekulare Strukturmodelle für Methanol und Ethanol	30
3.1	Aufbau eines Zweiachsen-Diffraktometers	32
3.2	Aufbau des Diffraktometers D4b am ILL	34
3.3	Aufbau des Diffraktometers BW 5 bei HASYLAB	35
3.4	Hochdruck-Klammerzelle für Neutronenmessungen am ILL	36
3.5	Zeichnung der Hochdruckapparatur am BW 5	38
3.6	Schaltbild der Hochdruckapparatur am BW 5	39
3.7	Hochdruck-Pumpstand	40
3.8	Vakuumdurchführung der Hochdruckleitung	41
3.9	Hochdruckzelle aus Titan für Röntgenbeugung	42
3.10	Zur Abschätzung des Anteils der Zellenwand an der Streuintensität	44
3.11	Lage der Braggreflexe von Titan und Beryllium	45
4.1	Geometrie des Diffraktometers BW 5	48
4.2	Modelle für den intramolekularen Röntgen-Streubeitrag bei Methanol . .	55
5.1	Rohdaten aus Röntgenbeugung an Methanol in Glasröhrchen (Meßzeit 1)	60
5.2	Rohdaten aus Röntgenbeugung an Ethanol in Glasröhrchen	61
5.3	Rohdaten aus Röntgenbeugung an Methanol in Glasröhrchen (Meßzeit 2)	61
5.4	Reduzierte Intensität $i^x(Q)$ für Methanol unter Atmosphärendruck	62

5.5	Reduzierte Intensität $i^x(Q)$ für Ethanol unter Atmosphärendruck	62
5.6	Röntgen-Paarverteilungsfunktion für Methanol	63
5.7	Röntgen-Paarverteilungsfunktion für Ethanol	63
5.8	Ausschnitt aus der Methanol-Paarverteilungsfunktion	65
5.9	Zu dem Peak bei 2,0 Å in der Paarverteilungsfunktion von Methanol . . .	66
5.10	O . . . O-Korrelation in Methanol und angepaßtes Gaußprofil	67
5.11	Rohdaten aus Röntgenbeugung an Methanol in der Titan-Druckzelle . . .	68
5.12	Rohdaten aus Röntgenbeugung an Ethanol in der Titan-Druckzelle	69
5.13	Rohdaten aus Röntgenbeugung an Methanol in der Beryllium-Druckzelle	69
5.14	Reduzierte Röntgenintensität von Methanol aus Messungen in dünn- und in dickwandigem Behälter	70
5.15	Druckbedingte Intensitätsänderung bei Röntgenbeugung an Ethanol . . .	70
5.16	Druckbedingte Intensitätsänderung bei Röntgenbeugung an Methanol . .	71
5.17	Radiale röntgengewichtete Gesamtdichte für Methanol bei verschiedenen Drücken	72
5.18	Radiale röntgengewichtete Gesamtdichte für Ethanol bei verschiedenen Drücken	72
5.19	Druckabhängigkeit der radialen Dichtefunktion von Methanol aus Rönt- genbeugung	73
5.20	Rohdaten aus der Neutronenbeugung an voll- und teildeutერიertem Me- thanol in einem dünnwandigen Vanadiumröhrchen	74
5.21	Reduzierte Intensität der beiden verwendeten Methanolisotope bei Atmo- sphärendruck	75
5.22	Reduzierte Intensität für die Differenz aus Neutronenbeugung an unter- schiedlichen Methanol-Isotopen unter Atmosphärendruck	75
5.23	Paarverteilungsfunktionen aus Neutronenbeugung an CD ₃ OD und CD ₃ OH	76
5.24	Paarkorrelationsfunktionen aus der Differenz der Streubilder von CD ₃ OD und CD ₃ OH	77
5.25	Rohdaten aus Neutronenbeugung an CD ₃ OD in der Hochdruckzelle . . .	78
5.26	Rohdaten aus Neutronenbeugung an CD ₃ OH in der Hochdruckzelle . . .	79
5.27	Druckbedingte Differenzen der reduzierten Intensitäten für CD ₃ OD und CD ₃ OH	79
5.28	Druckbedingte Differenzen der reduzierten Intensitäten für die Isotopen- differenz CD ₃ OD – CD ₃ OH	80
5.29	Druckbedingte Differenzen der radialen Dichtefunktionen für CD ₃ OD und CD ₃ OH	80
5.30	Druckbedingte Differenzen der radialen Dichte für die Isotopendifferenz .	81
5.31	Intermolekulare radiale Dichte der Isotopendifferenz für die untersuchten Drücke	81

Tabellenverzeichnis

2.1	Molekulare Strukturparameter von Methanol	29
2.2	Molekulare Strukturparameter von flüssigem Ethanol	30
3.1	Eigenschaften heißer Neutronen und hochenergetischer Synchrotronstrahlung	33
3.2	Röntgenwirkungsquerschnitte von Beryllium, Titan, Methanol und Ethanol	43
3.3	Verhältnis von Wand- zu Probenstreuung für die Titanzellen	44
3.4	Maße der Einheitszellen von Beryllium und Titan	45
3.5	Festigkeitskennwerte von Beryllium und Titan	46
3.6	Berst- und Betriebsdrücke der Küvetten	46
4.1	Geometrie des Diffraktometers BW 5	49
4.2	Neutronenwellenlänge, -energie und Geschwindigkeit	51
4.3	Neutronenwirkungsquerschnitte	52
4.4	Druckabhängigkeit der Dichte von Methanol und Ethanol	57
5.1	Verwendete Proben	59
5.2	Photonenenergien für die Röntgenmessungen in dünnwandigen Behältern und Abbruchstellen bei der Fouriertransformation	64
5.3	Parameter des Verlaufs der radialen Dichte im Bereich der ersten Koordinationsschale	67
5.4	Photonenenergien für die Röntgenmessungen mit den Hochdruckzellen und Abbruchstellen bei der Fouriertransformation	71
5.5	Intramolekulare Strukturparameter von Methanol aus der Isotopendifferenz bei Neutronenbeugung	77

Literaturverzeichnis

- [Alo91] J. Alonso, F. J. Bermejo, M. García-Hernández, J. L. Martínez, W. S. Howells: *J. Mol. Struct.* **250** (1991) 147–170
- [Alc90] N. W. Alcock: *Bonding and Structure: Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*, Ellis Horwood, New York 1990
- [All89] M. P. Allen, D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1989
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, Orlando 1976
- [Ben96] C. J. Benmore, P. A. Egelstaff: *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) 9429–9432
- [Ble65] I. A. Blech, B. L. Averbach: *Phys. Rev. A* **137** (1965) 1113–1115
- [Bou98] R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neufeind, H.-B. Neumann, H. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J. R. Schneider, J. Süßenbach, M. v. Zimmermann: *J. Synchrotron Radiation* (1998) (zur Veröffentlichung angenommen)
- [Bre91] H. Breuer: *Atlas zur Chemie*, Deutscher Taschenbuch Verlag, München 1991
- [Bre95] T. Breitenstein: *Röntgenbeugung an flüssigem Ethanol unter erhöhten Drücken*, Diplomarbeit an der RWTH Aachen, Aachen 1995
- [Bri31] P. W. Bridgman: *The Physics of High Pressure*, Dover Publications, New York 1970 (unveränderte Wiederveröffentlichung des zuerst im Jahr 1931 bei G. Bell and Sons erschienenen Werks)
- [Bro87] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew: *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, 23. Aufl., Thun und Frankfurt (Main) 1987
- [Bru96] F. Bruni, M. A. Ricci, A. K. Soper: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11876–11879
- [Buc67] H. H. Buchter: *Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik*, Springer-Verlag, Berlin 1967
- [CRC87] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 68. Auflage, Chemical Rubber Publishing, Boca Raton 1987

- [Don73] J. D. H. Donnay, H. M. Ondik (eds.): *Crystal Data Determinative Tables, Vol. II: Inorganic Compounds*, 3rd ed., U. S. Department of Commerce, keine Ortsangabe, 1973
- [Gre88] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988
- [Hau87] M. Haughney, M. Ferrario, I. R. McDonald: *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 4934–4940
- [Hub75] J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer, R. J. Howerton: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4** (1975) 471–521
- [Iba90] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1990
- [Ibe94] K. Ibel (Hrsg.): *Guide To Neutron Research Facilities At The ILL*, ILL, Grenoble 1994, S. 50–51
- [ILL97] H. Fischer: *D4*, <http://www.ill.fr/YellowBook/D4/>, 30.5.1997
- [Jor86] W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1276–1284
- [Kim59] K. Kimura, M. Kubo: *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 151–158
- [Kle29] O. Klein, Y. Nishina: *Z. Phys.* **57** (1929) 853–868
- [Lee68] R. M. Lees, J. G. Baker: *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 5299–5318
- [Lov84] S. W. Lovesey: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. I: Nuclear Scattering*, Clarendon Press, Oxford 1984
- [Mag82] M. Magini, G. Paschina, G. Piccaluga: *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 2051–2056
- [Mon81] D. G. Montague, I. P. Gibson, J. C. Dore: *Mol. Phys.* **44** (1981) 1355–1367
- [Mon82] D. G. Montague, I. P. Gibson, J. C. Dore: *Mol. Phys.* **47** (1982) 1405–1416
- [Mon84] D. G. Montague, J. C. Dore, S. Cummings: *Mol. Phys.* **53** (1984) 1049–1066
- [Mun97] A. Munter: *Neutron Scattering Lengths and Cross Sections*, <http://ne43.ne.uiuc.edu/n-scatter/n-lengths/list.html>, 2.9.1997. Die dort genannten Daten sind entnommen aus *Neutron News* **3** Nr. 3 (1992) 29–37
- [Nar79] A. H. Narten: *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 299–304
- [Nar84] A. H. Narten, A. Habenschuss: *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 3387–3391
- [Neu94] J. Neufeind: *Die Struktur des flüssigen N-Methylformamids durch Beugungsexperimente mit Neutronen und energiereicher Synchrotronstrahlung*, Verlag Mainz, Aachen 1994

- [Neu96] H.-B. Neumann, J. R. Schneider, J. Süßenbach, S. R. Stock, Z. U. Rek: Nucl. Instr. Meth. A **372** (1996) 551–555
- [Neu98] J. Neufeind, T. Weitkamp: ILL Annual Report (1998) Experiment Nr. 6-02-180 (noch nicht erschienen)
- [Paa62] H. H. Paalman, C. J. Pings: J. Appl. Phys. **33** (1962) 2635–2639
- [Pos93] P. Postorino, R. H. Tromp, M.-A. Ricci, A. K. Soper, G. W. Neilson: Nature **366** (1993) 668–670
- [Pou95a] H. F. Poulsen, J. Neufeind: Nucl. Instr. Meth. B **95** (1995) 509–514
- [Pou95b] H. F. Poulsen, J. Neufeind, H.-B. Neumann, J. R. Schneider, M. D. Zeidler: J. Non-Cryst. Sol. **188** (1995) 63–74
- [Rou70] K. D. Rouse, M. J. Cooper, E. J. York, A. Chakera: Acta Cryst. A **26**, 682–691
- [Sax75] N. I. Sax: *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1975, S. 450–452
- [Sar93] S. Sarkar, R. N. Joarder: J. Chem. Phys. **99** (1993) 2032–2039
- [Sar94] S. Sarkar, R. N. Joarder: J. Chem. Phys. **100** (1994) 5118–5122
- [Sch95] J. R. Schneider: Synchrotron Radiation News **8**, Nr. 2 (1995) 26–33
- [Smi83] C. J. Smithells: *Smithells Metals Reference Book*, 6th ed. (ed. E. A. Brandes), Butterworth & Co., London 1983
- [Sop97a] A. K. Soper, F. Bruni, M. A. Ricci: J. Chem. Phys. **106** (1997) 247–254
- [Sop97b] A. K. Soper: ISIS Annual Report 1997, RB 8608 (nur als CD-ROM verfügbar)
- [Sto88] P. F. W. Stouten, J. Kroon: J. Mol. Struct. **176** (1988) 467–475
- [Svi94] I. M. Svishchev, P. G. Kusalik: J. Chem. Phys. **100** (1994) 5165–5171
- [Tau52] K. J. Tauer, W. N. Lipscomb: Acta Cryst. **5** (1952) 606–612
- [War69] B. E. Warren: *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading 1969
- [Wel51] W. Weltner, Jr., K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 2606–2610
- [Yam96] T. Yamaguchi, K. Hidaka, A. K. Soper: ISIS Annual Report 1996, RB 7041, A251
- [Yam97] T. Yamaguchi, A. K. Soper, C. Benmore: ISIS Annual Report 1997, RB 8167 (nur als CD-ROM verfügbar)

Anhang A

Fourier-Transformation einer kugelsymmetrischen Funktion

Die Fourier-Transformierte $\tilde{F}(\mathbf{Q})$ einer beliebigen kugelsymmetrischen Funktion

$$F(\mathbf{r}) = F(r, \vartheta, \varphi) = F(r) \quad (\text{A.1})$$

ist wieder kugelsymmetrisch, und zwar ist

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}) = \frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty dr r F(r) \sin Qr. \quad (\text{A.2})$$

Beweis: $F(\mathbf{Q})$ ist definiert als

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}) = \int d^3r F(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{A.3})$$

Wählt man die Achsen des Koordinatensystems so, daß die z-Achse parallel zu \mathbf{Q} ist, so gilt

$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} = Qr \cos \vartheta \quad (\text{A.4})$$

$$\leadsto \tilde{F}(\mathbf{Q}) = \int dr d\vartheta d\varphi r^2 \sin \vartheta F(r) e^{iQr \cos \vartheta}. \quad (\text{A.5})$$

Nun substituiert man: $a = \cos \vartheta$, $\frac{d\vartheta}{da} = \frac{1}{-\sin \vartheta}$.

$$\leadsto \tilde{F}(\mathbf{Q}) = - \int_0^\infty dr \int_{+1}^{-1} da \int_0^{2\pi} d\varphi r^2 F(r) e^{iQra} \quad (\text{A.6})$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dr \int_{-1}^{+1} da r^2 F(r) e^{iQra} \quad (\text{A.7})$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dr r^2 F(r) \int_{-1}^{+1} da e^{iQra}. \quad (\text{A.8})$$

Nun ist

$$\int_{-1}^{+1} d\xi e^{i\kappa\xi} = \int_{-1}^{+1} d\xi \cos \kappa\xi + i \cdot \underbrace{\int_{-1}^{+1} d\xi \sin \kappa\xi}_0 = 2 \frac{\sin \kappa}{\kappa}. \quad (\text{A.9})$$

Mit $\xi = a$ und $\kappa = Qr$ ergibt dies eingesetzt in Gleichung A.8

$$\tilde{F}(\mathbf{Q}) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 F(r) \cdot 2 \frac{\sin Qr}{Qr} \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty dr r F(r) \sin Qr, \quad (\text{A.11})$$

was zu beweisen war.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, zuallererst bei Herrn Professor Jochen R. Schneider, in dessen Arbeitsgruppe „Hochenergetische Photonen“ am HASYLAB ich diese Arbeit durchführen konnte.

Für die erstklassige Betreuung der Arbeit, für stete Hilfsbereitschaft, häufige wissenschaftlich interessante und für mich überaus lehrreiche Diskussionen und nicht zuletzt für seine Geduld schulde ich Herrn Dr. Jörg Neufeind besonderen Dank.

Die Lösung der technischen Probleme wäre nicht möglich gewesen ohne die Sachkenntnis und Hilfsbereitschaft von Frau Dipl.-Ing. Anja Swiderski und Herrn Dipl.-Ing. Rüdiger Nowak. Die vorgenannten sowie alle anderen Mitglieder der Gruppe „Hochenergetische Photonen“ haben zudem durch das angenehme Arbeitsklima entscheidenden Anteil an der Fertigstellung.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Professor Manfred D. Zeidler vom Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen und seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Herrn Dr. Markus Hakes, für wissenschaftliche Unterstützung, Einführung in die Hochdrucktechnik sowie die Bereitstellung von technischem Gerät. Auch bei den Werkstatteleitern Herrn O. Palm (Physikalische Chemie Aachen) und Herrn J. Brehling (HASYLAB) sowie den Mitarbeitern der mechanischen Werkstätten der beiden Institute möchte ich mich herzlich bedanken.

Die Neutronenmessungen wären unmöglich gewesen ohne die Hilfe und das Engagement von Herrn Louis Mélési und Herrn Dr. Henry Fischer (ILL Grenoble), dem ich überdies für fruchtbare wissenschaftliche Diskussionen danke.

Bei Herrn Professor Günter Huber von der Universität Hamburg möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur bedanken.

Mein besonderer Dank gilt schließlich meinen Eltern, deren stete moralische und materielle Unterstützung mir das Studium der Physik erst ermöglicht haben.

