

- [184] M. Klingenberg in P. N. Campbell, F. Dickens: Essays in Biochemistry, Vol. 6. Academic Press, New York 1970, S. 119.
- [185] M. Klingenberg in [22a], Vol. 3, S. 383.
- [186] P. V. Vignais, Biochim. Biophys. Acta 456, 1 (1976).
- [187] P. Riccio, H. Aquila, M. Klingenberg, FEBS Lett. 56, 129 (1975).
- [188] H. Hackenberg, M. Klingenberg, Biochemistry 19, 548 (1980).
- [189] M. Klingenberg, M. Buchholz, Eur. J. Biochem. 38, 346 (1973).
- [190] E. Pfaff, M. Klingenberg, H. W. Heldt, Biochim. Biophys. Acta 104, 312 (1965).
- [191] M. J. Weidemann, H. Erdelt, M. Klingenberg, Eur. J. Biochem. 16, 313 (1970).
- [192] M. Klingenberg, M. Buchholz, Eur. J. Biochem. 38, 346 (1973).
- [193] M. Klingenberg in L. Ernster et al.: Dynamics of Energy Transducing Membranes. Elsevier, Amsterdam 1974, S. 511.
- [194] E. Pfaff, M. Klingenberg, Eur. J. Biochem. 6, 66 (1968).
- [195] M. Klingenberg, Trends in Biochem. Sci., Nov. 1979, S. 1.
- [196] R. Krämer, M. Klingenberg, FEBS Lett. 82, 363 (1977).
- [197] R. Krämer, M. Klingenberg, Biochemistry 19, 556 (1980).
- [198] R. N. Johnson, J. B. Chappell, Biochem. J. 134, 769 (1973).
- [199] W. A. Coty, P. L. Pedersen, J. Biol. Chem. 249, 2593 (1974).
- [200] A. Fonyo, E. Ligeti, F. Palmieri, E. Quagliariello in: Biomembranes, Structure and Function. Elsevier – North-Holland, Amsterdam 1975, S. 287.
- [201] W. A. Coty, P. L. Pedersen, J. Biol. Chem. 250, 3515 (1975).
- [202] P. Hadvary, B. Kadenbach, Eur. J. Biochem. 67, 573 (1976).
- [203] S. Touraille, Y. Briand, R. Durand, FEBS Lett. 84, 119 (1977).
- [204] J. D. McGivan, M. Klingenberg, Eur. J. Biochem. 20, 392 (1971).
- [205] A. Alexandre, A. L. Lehninger, J. Biol. Chem. 254, 11555 (1979).
- [206] T. Pozzan, V. Miconi, F. Di Virgilio, G. F. Azzone, J. Biol. Chem. 254, 10200 (1979).
- [207] G. F. Azzone, T. Pozzan, F. Di Virgilio, J. Biol. Chem. 254, 10206 (1979).
- [208] G. F. Azzone, T. Pozzan, M. Bragadin, V. Miconi, J. Biol. Chem. 254, 10213 (1979).
- [209] H. Rottenberg, M. Gutman, Biochemistry 16, 3220 (1977).
- [210] C. M. Sorgato, S. L. Ferguson, D. B. Kell, P. John, Biochem. J. 174, 237 (1978).
- [211] J. Himms-Hagen, Annu. Rev. Physiol. 38, 315 (1976).
- [212] D. G. Nicholls, Biochim. Biophys. Acta 549, 1 (1979).
- [213] D. G. Nicholls, Eur. J. Biochem. 50, 305 (1974).
- [214] J. Rafael in L. Girardier, J. Seydoux: Effectors of Thermogenesis. Birkhäuser, Basel 1978, S. 25.
- [215] B. A. Afzelius in O. Lindberg: Brown Adipose Tissue. Elsevier, Amsterdam 1970, S. 1.
- [216] C. S. Lin, M. Klingenberg, FEBS Lett. 113, 299 (1980); C. S. Lin, H. Hackenberg, M. Klingenberg, FEBS Lett. 113, 304 (1980).
- [217] H. J. Hohorst, J. Rafael, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 349, 268 (1968).
- [218] J. Rafael, H. J. Ludolph, H. J. Hohorst, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 350, 1121 (1969).
- [219] G. M. Heaton, D. G. Nicholls, Biochem. Soc. Trans. 5, 210 (1977).
- [220] L. Ernster, Annu. Rev. Biochem. 46, 955 (1977); P. P. Slonimski in [90a].
- [221] P. N. T. Unwin, R. Henderson, J. Mol. Biol. 94, 425 (1975).
- [222] R. Henderson, J. S. Judds, S. Whytock, J. Mol. Biol. 123, 259 (1978).

Struktur einfacher molekularer Flüssigkeiten

Von Manfred D. Zeidler^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Struktur einer Flüssigkeit wird durch die Paarkorrelationsfunktion beschrieben. Falls die Flüssigkeitsteilchen Moleküle sind, hängt die entsprechende Korrelationsfunktion von Abstands- und mehreren Winkelvariablen ab, so daß man der Übersichtlichkeit wegen zu einer symmetrieangepaßten Darstellung übergehen muß. Die wichtigsten Strukturparameter dieser Molekülparkorrelationsfunktion können durch Kombination mehrerer Streuexperimente, wie Neutronen- (unter Verwendung verschiedener Isotope), Röntgen- und Elektronenstreuung näherungsweise bestimmt werden. Auch Lichtstreuung, dielektrische und kernmagnetische Relaxation ermöglichen, allerdings weniger direkt, einen Zugang. Ergebnisse solcher Messungen werden für Chloroform mitgeteilt. Möglichkeiten zur theoretischen Berechnung dieser Strukturparameter werden ebenfalls behandelt.

1. Einleitung

Es ist kaum nötig hervorzuheben, welche eine wichtige Rolle Flüssigkeiten bei chemischen Experimenten spielen, denn die meisten chemischen Umsetzungen werden in der flüssigen Phase durchgeführt. Dabei denkt man neben Wasser wohl zuerst an organische Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel verwendet werden. Offenbar interessieren in der Chemie in erster Linie molekulare Flüssigkeiten, die man gegenüber atomaren Flüssigkeiten (flüssige Edelgase) abgrenzen kann.

Leider bietet der Flüssigkeitsbereich, der zwischen dem wohlgeordneten festen Zustand und dem ungeordneten Gaszustand liegt, dem theoretischen Verständnis besonders große Schwierigkeiten. In den letzten drei Jahrzehnten konnten

bei den atomaren Flüssigkeiten bemerkenswerte Fortschritte erzielt werden, während die molekularen Flüssigkeiten im gegenwärtigen Zeitpunkt noch viele Schwierigkeiten bereiten.

Aus diesem Grund ist verständlich, daß man sich zunächst auf möglichst einfache molekulare Flüssigkeiten beschränken muß, d. h. auf Moleküle mit weniger als ca. zehn Atomen, mit hoher Symmetrie und ohne interne Flexibilität, welche die klassische statistische Mechanik befolgen.

Das Ziel einer Flüssigkeitstheorie ist die Berechnung von thermodynamischen Daten sowie von Transportgrößen aus vorgegebenen zwischenmolekularen Potentialen. Der erste Punkt ist dabei noch der einfachere, denn hier beschränkt man sich auf Gleichgewichtseigenschaften (Statistische Thermodynamik), während die Transportgrößen mit der Nichtgleichgewichts-Statistischen-Mechanik berechnet werden müssen.

Die Bedeutung von Strukturuntersuchungen im Zusammenhang mit statistisch-mechanischen Theorien besteht darin, daß man auf dem Weg zwischen Eingabe des Potentials

[*] Prof. Dr. M. Zeidler
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Schloßplatz 4, D-4400 Münster
beurlaubt vom Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie der Universität
D-7500 Karlsruhe

und Ausgabe der thermodynamischen Daten einen experimentellen Zwischentest einschalten kann; eine Theorie ist selbstverständlich nur dann akzeptabel, wenn sie die richtige Struktur ergibt.

2. Zwischenmolekulares Potential

Bereits der Eingabeparameter für die Theorie bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Es ist klar, daß das zwischenmolekulare Potential von vielen Parametern abhängt. Abbildung 1 zeigt ein Molekülpaar, d. h. zwei nichtsphärische Teilchen,

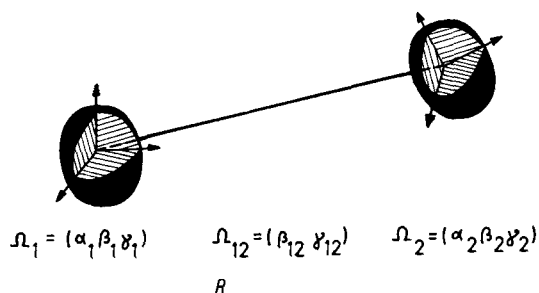


Abb. 1. Koordinaten für ein Paar nichtsphärischer Teilchen.

im Raum. Jedes Teilchen hat ein eigenes molekülfestes Koordinatensystem, das beliebig gewählt werden kann, geschickterweise jedoch so gelegt wird, daß die Achsen mit Symmetrieachsen des Moleküls übereinstimmen. Dadurch kann man bei der späteren Beschreibung die Molekülsymmetrie zur Vereinfachung theoretischer Zusammenhänge ausnutzen. Wie in Abbildung 1 angedeutet, braucht man zwei Sätze Eulerscher Winkel (jeder Satz Ω besteht aus drei Winkeln α , β und γ), um die Orientierung beider Teilchen in einem beliebigen Bezugssystem zu beschreiben, außerdem einen entarteten Satz Eulerscher Winkel (mit nur zwei Winkeln β und γ) zur Angabe der Orientierung des Verbindungsvektors der beiden Teilchen. Als weiterer Parameter für das Potential geht der Abstand der Teilchen voneinander, d. h. die Länge des Verbindungsvektors, in die Beschreibung ein. Der aufmerksame Leser wird gemerkt haben, daß eigentlich drei Winkel zuviel eingeführt wurden, denn statt eines beliebigen Bezugssystems hätten wir das molekülfeste Koordinatensystem eines der beiden Partner als Referenzsystem nehmen können. Der Sinn für Symmetrie sagt uns jedoch, daß eine derartige Bevorzugung eines Teilchens möglichst vermieden werden sollte, da sie auch die Symmetrie in den theoretischen Beziehungen zerstören könnte. Außerdem kann man das zunächst beliebig bewählte Bezugssystem bei Bedarf mit dem durch eine physikalische Meßvorrichtung definierten System identifizieren. Auf jeden Fall ist klargestellt, daß das zwischenmolekulare Paarpotential von sechs unabhängigen Parametern, dem Abstand R und fünf Winkeln, abhängt.

Damit ergibt sich sofort die Frage, wie eine Funktion so vieler Variabler überhaupt darstellbar ist. Diese Frage ist in allgemeinerem Zusammenhang mit jeder orientierungsabhängigen Größe zu sehen: Sie stellt sich stets, wenn man von den sphärischen Atomen zu den Molekülen fortschreitet. Eine kurze Überlegung zeigt, daß eine tabellarische Angabe wenig Sinn hat, denn bei einer etwas genaueren Dokumentation, z. B. einer Unterteilung der Winkelbereiche ($0-180^\circ$ für β , $0-360^\circ$ für α und γ) in 5° -Schritte und des Abstandsbe-

reichs ($0.8-3$ für R/σ , wobei σ der Abstand ist, bei dem das Paarpotential infolge Kompensation repulsiver und attraktiver Beiträge gerade Null ist) in Einheiten von 0.1 , erhält man bereits 10^{10} Eintragungen. Bei theoretischen Arbeiten benötigt man jedoch einigermaßen übersichtliche, analytische Ausdrücke.

Wie stets bei komplizierten Gegebenheiten benutzt man symmetrieangepaßte Beschreibungen, um hier weiterzukommen. Offenbar ist das zwischenmolekulare Potential unabhängig von der Lage des Molekülpaars im Raum; wir sagen, es verhält sich totalsymmetrisch gegenüber infinitesimalen Drehungen des Paares im dreidimensionalen Raum. Haben die Partner außerdem moleküleigene Symmetrien, sind z. B. die Moleküle tetraedrisch aufgebaut, so muß das zwischenmolekulare Potential auch gegenüber den Symmetrioperationen dieses Tetraeders totalsymmetrisch sein. Auch hier gibt es wieder Drehungen unter den Symmetrioperationen, allerdings sind es diesmal endliche statt infinitesimaler Drehungen. Jedoch sind endliche Drehungen als Summe infinitesimaler Drehungen anzusehen. Wie oben die Orientierungen, werden auch die Drehungen im dreidimensionalen Raum durch Eulersche Winkel beschrieben, denn durch eine Drehung entsteht aus einer Anfangsorientierung eine neue Orientierung. Man kann nun Drehungen mathematisch formulieren, indem man Transformationsmatrizen angibt, welche die durch Eulersche Winkel ausgedrückten Koordinaten vor und nach der Drehung verknüpfen. Zwar kann man beliebige Koordinaten, d. h. Funktionen der Eulerschen Winkel, wählen, doch ist derjenige Funktionensatz, bei dem die Transformationsmatrix die einfachste mögliche Struktur annimmt, besonders ausgezeichnet. Wer mit der mathematischen Formulierung der Symmetrietheorie, der Gruppentheorie^[1], vertraut ist, erkennt, daß man die Basis für die irreduziblen Darstellungen der kontinuierlichen dreidimensionalen Drehgruppe auswählt. Diese Basisfunktionen, deren expliziten Zusammenhang mit den Eulerschen Winkeln wir hier nicht benötigen, schreiben wir $\Phi_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})$, wobei die Indices l_i von 0 bis ∞ und die Indices m_i von $-l_i$ bis $+l_i$ in ganzzahligen Schritten laufen. Bei der Konstruktion dieser Funktionen wurde die Invarianz des Potentials gegenüber Drehungen des Molekülpaars bereits berücksichtigt, deshalb tauchen nur noch fünf Indices statt acht (entsprechend fünf bzw. acht Winkeln) auf. Es ist ein typisches Merkmal von Basisfunktionen für irreduzible Darstellungen in der Gruppentheorie, daß sie zueinander orthogonal sind; das ist deshalb eine wichtige Eigenschaft auch dieser Φ -Funktionen.

Wir definieren nun mit diesen Φ -Funktionen gewichtete und über alle Orientierungen gemittelte Potentiale:

$$u_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}(R) = \int \int \int u(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) \Phi_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})^* d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_{12} \quad (1)$$

wobei $*$ das konjugiert Komplexe angibt (die Φ -Funktion kann komplex werden). Wir werden diese Größen kurz als u -Koeffizienten benennen; jeder durch fünf Indices gekennzeichnete Koeffizient ist nur noch vom Abstand R abhängig. Kennt man nun alle diese Koeffizienten, so kann man das Potential gemäß

$$u(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12}) = \sum_{l_1 l_2 l_{12}} \sum_{m_1 m_2} u_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})} \cdot \Phi_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})} \quad (2)$$

zusammensetzen. Man fragt sich natürlich sofort, wieviele Terme der Reihe benötigt werden. Das hängt jedoch davon ab, wie genau man die Winkelabhängigkeit kennen möchte. Aus der Gruppentheorie weiß man, daß die Anzahl der Symmetrieoperationen, zusammengefaßt in bestimmte Klassen, gleich der Anzahl der irreduziblen Darstellungen in einer Symmetriegruppe ist. Um feine Orientierungsunterschiede zu erfassen, benötigt man folglich mehr Drehoperationen und damit mehr irreduzible Darstellungen als zur Erfassung grober Unterschiede, d. h. bei feinen Unterschieden enthält die Reihe (2) mehr Terme. Insofern entspricht die benutzte Entwicklung einer Fourier-Transformation für den Winkelraum. Je stärker isotrop also das Potential ist, umso rascher konvergiert die Reihe (2). Bei völlig isotropem Potential gibt es nur den Term $u_{00}^{(000)}$. Aus einer Unschärferelation der Art

$$l_{\max} = 2\pi/\Delta\varphi \quad (3)$$

folgt, bis zu welchem Term mit dem Index l die Entwicklung benötigt wird, wenn man eine Unschärfe $\Delta\varphi$ im Orientierungswinkel in Kauf nimmt.

Um die endgültige Zahl der Terme bis zum vorgegebenen l angeben zu können, sind noch einige Symmetriebetrachtungen erforderlich, mit denen sich die verschwindenden Terme rasch bestimmen lassen. Wie erwähnt, muß das Paarpotential invariant gegen Symmetrieoperationen, speziell Drehungen, der beiden Moleküle sein. Die geschickte Wahl der molekülfesten Achsen erleichtert diese Betrachtungen. Hat ein Molekül eine K -zählige Symmetrieachse, so wählen wir diese als Bezugsachse für den ersten Eulerschen Winkel; dann muß der Index m (für das betreffende Molekül 1 oder 2) ein ganzzahliges Vielfaches dieser Zähligkeit sein. Beispielsweise sind bei dreizähligen Achsen nur Terme mit dem Index $m=0, 3, 6, 9, \dots$ ungleich Null, bei unendlichzähligen Achsen (lineare Moleküle) nur solche mit $m=0$. Entsprechendes gilt für die zweite, senkrecht zur eben diskutierten Drehachse liegende molekülfeste Achse, die die möglichen Werte von l (für das betreffende Molekül 1 oder 2) beeinflusst. Bei linearen Molekülen mit einer zweizähligen Symmetrieachse senkrecht zur unendlichzähligen Achse kann l also nur geradzahlige Werte annehmen.

Liegt eine Drehspiegelachse vor, so ist m zwar wie bisher durch die Zähligkeit der echten Drehachse bestimmt, die Zähligkeit der Drehspiegelachse beeinflusst aber die möglichen Werte von l . So kann beim Tetraeder mit einer vierzähligen Drehspiegelachse, die mit einer echten zweizähligen Achse zusammenfällt, die Summe $l+2m/4$ nur geradzahlig sein, wobei m selbst auch nur geradzahlig sein kann. Sind schließlich beide Partner im Paar gleichartige Moleküle, so kann eine Vertauschung der Indices l_1 mit l_2 und m_1 mit m_2 bis auf den trivialen Faktor $(-1)^{l_1+l_2}$ keine Änderung bewirken. Außerdem ist dann noch zu beachten, daß die möglichen Werte l_{12} durch die Vorgaben von l_1 und l_2 eingeschränkt sind; es gilt $|l_1 - l_2| \leq l_{12} \leq l_1 + l_2$; zusätzlich muß die Summe $l_1 + l_2 + l_{12}$ geradzahlig sein. Diese letzteren Zusammenhänge ergeben sich aus der Rotationsinvarianz des Paarpotentials im Bezugssystem.

Diese Betrachtungen lassen erkennen, in welchen Fällen mit einer übersichtlichen Angabe einer orientierungsabhängigen Größe auf der Basis einer zu Gl. (2) analogen Entwicklung gerechnet werden kann. Auf jeden Fall kommen wir im Vergleich zur erwähnten Tabelle mit ihrer astronomischen Anzahl von Eintragungen zu handhabbaren Zahlenmengen.

Eine Entwicklung nach Art von Gl. (2) wurde wahrscheinlich von *Jepsen* und *Friedman*^[2] zuerst benutzt; verwandte, aber weniger allgemeine Formulierungen sind auch schon früher diskutiert worden^[3-5]. Ins einzelne gehende Behandlungen sind in^[6-9] zu finden.

Die u -Koeffizienten können für bestimmte Modelle berechnet werden. Eines der populärsten und physikalisch verständlichsten ist das Atom-Modell, bei dem die Atome als Zentren der Wechselwirkung angesehen werden. Für diese Wechselwirkung macht man darum meist einen empirischen Ansatz des Lennard-Jones-Typs:

$$u(R) \sim \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^\alpha - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^\beta \right] \quad (4)$$

wobei die vier Parameter ϵ , σ , α und β der Potentialwert beim Minimum, der Potentialnulldurchgang, der Repulsions- bzw. der Attraktionsexponent sind. Häufig benutzte Werte sind $\alpha=12$ und $\beta=6$, zumindest der letztere Wert ist theoretisch begründbar. Mit obigem Ansatz erhält man dann für die u -Koeffizienten des Molekülpotentials^[9, 10]:

$$u_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}(R) \sim \sum_{AB} Y_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2)}(\theta_A, \varphi_A, \theta_B, \varphi_B) \cdot E_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{R} \right)^{\alpha_{AB}} X^{(l_1 l_2 l_{12})} \left(\alpha_{AB}, \frac{r_A}{R}, \frac{r_B}{r_A} \right) - \left(\frac{\sigma_{AB}}{R} \right)^{\beta_{AB}} X^{(l_1 l_2 l_{12})} \left(\beta_{AB}, \frac{r_A}{R}, \frac{r_B}{r_A} \right) \right] \quad (5)$$

Gl. (5) gilt nur im Bereich $R > r_A + r_B$; zu ihrer Anwendung benötigt man lediglich die Polarkoordinaten r , θ und φ der Atome im molekülfesten System. Über alle Paarwechselwirkungen AB muß summiert werden. Die Funktionen X und Y können leicht berechnet werden; dabei enthält X eine konvergierende Reihe.

Das Atom-Modell hat den Nachteil, daß die Verschiebungen der Elektronen beim Knüpfen der Bindungen nicht berücksichtigt werden. Man kann dem Rechnung tragen, indem man die elektrischen Multipolwechselwirkungen nachträglich hinzufügt. Das geht insofern recht einfach, als die Multipolentwicklung der Entwicklung gemäß Gl. (2) entspricht; insbesondere gilt^[2, 11] im nichtüberlappenden Bereich

$$u_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}(R) \approx \frac{M_{l_1} \cdot M_{l_2}}{R^{l_1 + l_2 + 1}} \quad (6)$$

wobei M_l das entsprechende Multipolmoment ist (M_1 = Dipolmoment, M_2 = Quadrupolmoment, M_3 = Oktupolmoment usw.). Induktions- und Dispersionsbeiträge lassen sich ähnlich leicht berücksichtigen. Wenn die Multipolmomente der Moleküle aus anderen Messungen bekannt sind, bereitet die Berechnung dieser Beiträge keine Schwierigkeiten.

Eine Überprüfung des gewählten Molekülpotentials anhand experimenteller Größen ist nur sinnvoll, wenn der Zusammenhang zwischen beiden zweifelsfrei gesichert ist. Dies trifft sicherlich für den 2. Virialkoeffizienten zu, in dem nur die Paarwechselwirkung auftritt. Der Zusammenhang lautet

$$B(T) = 2\pi N_A \left(\frac{1}{8\pi^2} \right)^3 \iiint [1 - e^{-u(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})/kT}] R^2 dR d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_{12} \quad (7)$$

Nach Berücksichtigung von Gl. (2) und Ausführung der Winkelintegrationen kann der 2. Virialkoeffizient mit den u -Koeffizienten in Zusammenhang gebracht werden.

3. Beschreibung der Struktur

Bei einem Festkörper befinden sich die Bausteine an bestimmten Punkten im Raum; dadurch ergibt sich ein Gitter, dessen Struktur man beschreiben kann. Bei einer Flüssigkeit dagegen können die Teilchen fast beliebig angeordnet sein; lediglich an manchen Raumpunkten ist die Anzahl der Teilchen etwas erhöht oder auch etwas verringert. Eine Strukturangabe in der Art wie beim Festkörper ist folglich nicht möglich. Stattdessen bedient man sich einer in der Statistik üblichen Beschreibung, einer Korrelationsfunktion. Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeitsdichte eine ins Auge gefaßte Konfiguration von h Teilchen vorkommt, d. h. ein Satz von h Koordinaten, die ihrerseits z. B. wieder in mehrere Abstands- und Orientierungskordinaten unterteilt werden könnten. Besteht die gesamte Probe aus N Teilchen, so ist die N -Teilchen-Korrelationsfunktion mit der potentiellen Energie über den Boltzmann-Faktor verknüpft:

$$g_N(q^N) \sim e^{-U(q^N)/kT} \quad (8)$$

q vertritt hier den zusammengefaßten Satz von Ein-Teilchen-Koordinaten, q^N ist eine Abkürzung für den gesamten Koordinatensatz aller N Teilchen. Greift man eine Teilmenge von h Teilchen aus der Gesamtmenge der N Teilchen heraus, so führt man sinnvollerweise die reduzierten Korrelationsfunktionen

$$g_h(q^h) = \frac{1}{(N-h)!} \int g_N(q^N) dq^{N-h} \quad (9)$$

ein, die durch Integration über alle Koordinaten der nicht zur Teilmenge gehörenden $(N-h)$ Teilchen erhalten werden.

Die potentielle Energie in Gl. (8) wird nun bei fast allen Anwendungen vereinfachend als Summe über die im letzten Abschnitt behandelten Zwei-Teilchen-Potentiale angesetzt. Dabei ist über sämtliche Paare zu summieren, von denen es insgesamt $(1/2)(N^2 - N)$ gibt, wie eine einfache Überlegung zeigt. Diese fundamentale Annahme führt dann zur Paartheorie der Flüssigkeiten, über die hinauszugehen beim jetzigen Stand der Theorie noch nicht recht lohnt. Die sicherlich vorhandenen Abweichungen von der Paarnäherung, die bei wenigen Prozent liegen, können in einem späteren Durchlauf bereinigt werden.

In der Paartheorie spielt die Paarkorrelationsfunktion verständlicherweise eine ganz besonders wichtige Rolle. Dies ist die reduzierte Korrelationsfunktion mit $h=2$. Im folgenden werden wir, da wir es ausschließlich mit dieser Funktion zu tun haben, den Index 2 weglassen. Die relevanten Koordinaten q sind die gleichen wie schon für das Paarpotential, so daß wir die Funktion als $g(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})$ schreiben. Sämtliche im vorigen Abschnitt besprochenen Aspekte einer orientierungsabhängigen Größe sind auch hier zutreffend, eine analoge Entwicklung wie Gl. (2) führt zu g -Koeffizienten. Diese g -Koeffizienten dienen somit zur quantitativen Beschreibung der Struktur einer Flüssigkeit^[5-7].

4. Vom zwischenmolekularen Potential zur Struktur

Die einzige zuverlässige Methode für die Berechnung von g -Koeffizienten aus einem vorgegebenen zwischenmolekularen Potential ist die Computer-Simulation^[12]. Von den beiden gängigen Verfahren, der Moleküldynamik und der Monte-Carlo-Methode, wird das erstere wegen der Möglichkeit, neben Gleichgewichtsdaten auch Transportgrößen zu berechnen, am häufigsten benutzt. Bei diesem Verfahren werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein Vielteilchen-System (typisch sind Teilchenzahlen im Bereich $4 \cdot 10^3$ bis $4 \cdot 10^6$) numerisch gelöst, d. h. man berechnet die auf ein Teilchen wirkende Kraft aus der sich durch Summation aller Paarpotentiale ergebenden gesamten potentiellen Energie, daraus die Beschleunigung, Geschwindigkeit und schließlich Position als Funktion der Zeit, wobei man optimale Zeitinkremente für die Rechnungen benutzt. Trotz geschickter Programmieretechnik und Rationalisierung, besonders bei der Berechnung der Kraft, werden für molekulare Flüssigkeiten auf modernen Großrechenanlagen typische Rechenzeiten von mehreren Minuten bis zu mehreren Stunden pro Simulationslauf benötigt. Eine besondere Schwierigkeit bietet die Rotationsbewegung, da die diesbezüglichen Bewegungsgleichungen, formuliert mit Eulerschen Winkeln, numerische Instabilitäten enthalten. Deshalb sind mehrere andere Wege versucht worden (Zusammenstellung siehe^[13]). Neuerdings haben Ryckaert et al. eine besonders attraktive Methode entwickelt^[14]. Dabei werden die Atome eines Moleküls zunächst als voneinander unabhängig aufgefaßt, d. h. sie dürfen eine unabhängige Translationsbewegung durchführen. Auf diese Weise kann man die für atomare Flüssigkeiten altbewährten Verfahren der Computer-Simulation weiterverwenden. Natürlich dürfen die Moleküle im Laufe der Zeit nicht zerfallen; deshalb müssen zusätzlich eingeführte Zwangskräfte die Moleküleinheit anschließend wiederherstellen.

Interessierende Eigenschaften, in unserem Fall also die Paarkorrelationsfunktion, erhält man durch Bildung von Zeitmittelwerten. Dazu berechnet man z. B. 2000 Konfigurationen; bei einem typischen Zeitinkrement von $5 \cdot 10^{-15}$ s verfolgt man den zeitlichen Verlauf des Systems somit über 10 ps. Zur Mittelung wird dann nur jede 10. bis 20. Konfiguration benutzt; man wartet also, bis eine merkliche Änderung eingetreten ist. Zur Berechnung der g -Koeffizienten gemäß Gl. (1) muß beachtet werden, daß der Quotient $g_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})} / g_{00}^{(000)}$ den Winkelmittelwert der Funktion $\Phi_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}$ an der Stelle R definiert (wegen $\Phi_{00}^{(000)} = 1$). Bei jeder Konfiguration rechnet man sich für jedes Molekülpaar den Zentrenabstand R und mit den Eulerschen Winkeln die Funktionen $\Phi_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}$ aus; die jeweiligen Ergebnisse für gleich indizierte Φ -Funktionen innerhalb eines diskreten ΔR -Bereichs werden dann addiert. Schließlich wird die Gesamtsumme über alle ausgewählten Konfigurationen gebildet und das Ergebnis geeignet normiert. So muß man die Summe im jeweiligen ΔR -Bereich durch das Volumen $4\pi R^2 \Delta R$ dividieren, um zur Teilchendichte zu kommen, aus der man dann durch Division mit der „makroskopischen“ Teilchendichte ρ die Wahrscheinlichkeitsdichte erhält.

g-Koeffizienten wurden bisher durch Computer-Simulation für einige Modell-Potentiale berechnet: Zweizentren-Harte-Kugeln^[15], Zweizentren-Lennard-Jones ohne^[16, 17] und mit Quadrupolwechselwirkung^[18, 19] sowie Dreizentren-

Lennard-Jones^[20]. Die Modelle sollten die Moleküle N₂, F₂, Cl₂, Br₂, CO₂ und CS₂ annähern. Abbildung 2 zeigt Ergebnisse für Cl₂ nach Singer et al.^[17].

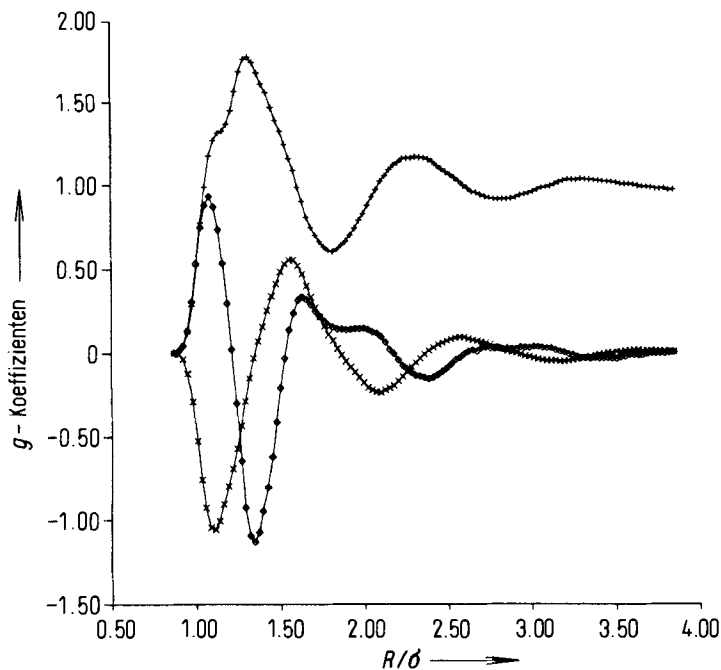


Abb. 2. Entwicklungskoeffizienten der Molekülpaarkorrelationsfunktion, berechnet durch Computer-Simulation. Für die Rechnungen wurde ein Zweizentren-Lennard-Jones-Potential mit dem Abstand $(r_A + r_B)/\sigma = 0.63$ (entsprechend Cl₂) benutzt. Die Ergebnisse gelten für die Dichte $\rho = 0.539 \sigma^{-3}$ und die Temperatur $T = 1.00 \cdot \epsilon k^{-1}$.

$$(+ \cdots +) g_{(00)}^{(000)}; (\times \cdots \times) \frac{1}{15} g_{(00)}^{(202)};$$

$$(\bullet \cdots \bullet) \frac{1}{15} g_{(00)}^{(220)} - \left| \frac{2}{35} g_{(00)}^{(222)} + \left| \frac{2}{35} g_{(00)}^{(224)} \right. \right. \text{ (nach [17]).}$$

Neben diesen Computer-Simulationen gibt es mehrere, bisher nicht recht erfolgreiche Versuche, analytische Methoden zur Berechnung der g-Koeffizienten zu finden. Solche Methoden müssen natürlich schneller und weniger aufwendig als die Simulationen sein. Für atomare Flüssigkeiten stehen analytische Methoden zur Verfügung. Der sinnvollste Weg zur Erweiterung auf molekulare Systeme sind hier die Störungsmethoden, bei denen die Eigenschaft des interessierenden Systems aus der entsprechenden bekannten Eigenschaft eines Referenzsystems entwickelt wird. Damit die Theorie einfach bleibt, sollte man mit einer Störungsrechnung erster oder höchstens zweiter Ordnung auskommen.

Bei atomaren Flüssigkeiten ist folgendes Verfahren sehr erfolgreich: Man wählt als Referenzsystem eine Harte-Kugel-Flüssigkeit, deren Paarkorrelationsfunktion aus Computer-Simulationen sehr genau in Abhängigkeit von der Dichte bekannt ist. Statt hier auf Tabellen zurückzugreifen, kann man auch eine empirische, analytische Formel benutzen, der die Percus-Yevick-Theorie zugrunde liegt^[21-23] und die auf die Simulationsergebnisse empirisch angepaßt ist^[24]. Um nun die Paarkorrelationsfunktion einer Lennard-Jones-Flüssigkeit zu bekommen, nimmt man zunächst aus dem durch Gl. (4) gegebenen Potential nur den Repulsionsbeitrag $u_R (= (\sigma/R)^{12})$ heraus, da praktisch nur dieser die Struktur bestimmt. Abbildung 3 zeigt die genaue Art der Aufteilung; sie wurde erstmalig von Weeks, Chandler und Andersen^[25] vorgeschlagen. Dann legt man den Durchmesser σ_{HK} der harten

Kugeln fest, die man als Referenzflüssigkeit nehmen will; als objektives Kriterium für diese Festlegung dient die Forderung, daß die Flächen unter den Paarkorrelationsfunktionen für Referenzsystem und gesuchtes System (dieses ist also nur durch den abgetrennten Repulsionsterm u_R charakterisiert) gleich sein sollen. Verlet und Weiss^[24] haben ein einfaches Iterationsverfahren zur Bestimmung dieses effektiven Durchmessers entwickelt. Abschließend braucht man nur noch die wie oben angegeben berechnete Paarkorrelationsfunktion des Harte-Kugel-Systems $g_{HK}(R)$ mit dem Boltzmann-Faktor $\exp[-u_R(R)/kT]$ zu multiplizieren. Es ist klar, daß im Gegensatz zum Harte-Kugel-System, bei dem $g_{HK}(R)$ an der Stelle $R = \sigma_{HK}$ sprunghaft Null wird, für das Lennard-Jones-System keine Sprungstelle auftauchen darf. Man muß deshalb $g_{HK}(R)$ stetig zu Werten $R < \sigma_{HK}$ extrapolieren, bevor man mit dem Boltzmann-Faktor multipliziert, was jedoch keine Probleme bereitet^[26]. Der benötigte Extrapolationsbereich ist ohnehin nur klein, da durch das rasche Anwachsen von u_R mit abnehmendem R , wie Abbildung 3 zeigt, der Boltzmann-Faktor selbst schnell sehr klein wird. Sämtliche Schritte dieses beschriebenen Verfahrens können bequem mit einem programmierbaren Taschenrechner^[*] ausgeführt werden; die Ergebnisse sind von denen einer aufwendigeren Computer-Simulation kaum unterscheidbar. Abbildung 4 zeigt derartige Ergebnisse für eine Lennard-Jones-Flüssigkeit ($\alpha = 12$, $\beta = 6$) bei der Dichte $\rho = 0.85 \cdot \sigma^{-3}$ und der Temperatur $T = 1.273 \cdot \epsilon k^{-1}$; $g_{HK}(R)$ des entsprechenden Referenzsystems wurde mit dem Harte-Kugel-Durchmesser $\sigma_{HK} = 1.0026 \cdot \sigma$ berechnet. Zum Vergleich sind Ergebnisse der Computer-Simulation^[27] eingezeichnet.

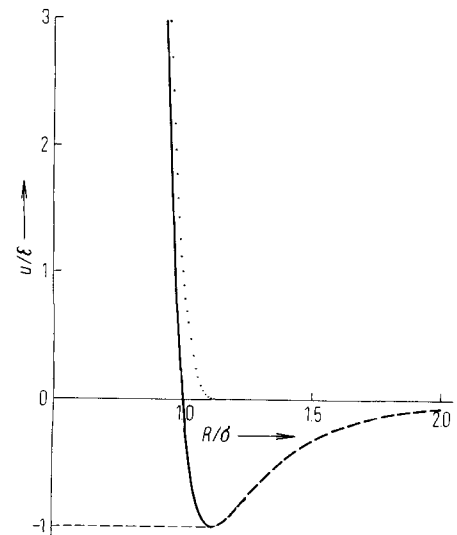


Abb. 3. Lennard-Jones-Potential (—) und dessen Aufteilung in einen Repulsionsbeitrag (·····) und einen Attraktionsbeitrag (---); vgl. Gl. (4) (nach [25]).

Für molekulare Flüssigkeiten gibt es keine vergleichbar elegante Methode. Die bisherigen Versuche in dieser Richtung sollen kurz vorgestellt werden (ausführliche Zusammenstellung siehe^[28]). In den meisten Fällen geht man bei den Störungsrechnungen von einem sphärischen Referenzsystem aus, um so den Anschluß an das eben besprochene Ver-

[*] Der Autor stellt auf Wunsch ein Programm für den TI-59 zur Verfügung.

fahren bei atomaren Systemen herzustellen. Der Nachteil liegt darin, daß die interessierenden anisotropen Systeme meist zu stark vom isotropen Referenzsystem abweichen, so daß die Störungsmethode erster oder selbst zweiter Ordnung nicht ausreicht. Auf der Basis von Gl. (2) kann man nun $u_{00}^{(000)}$ aus der Reihe herausnehmen, um das Referenzsystem zu definieren. Die entsprechende Störungsrechnung für die

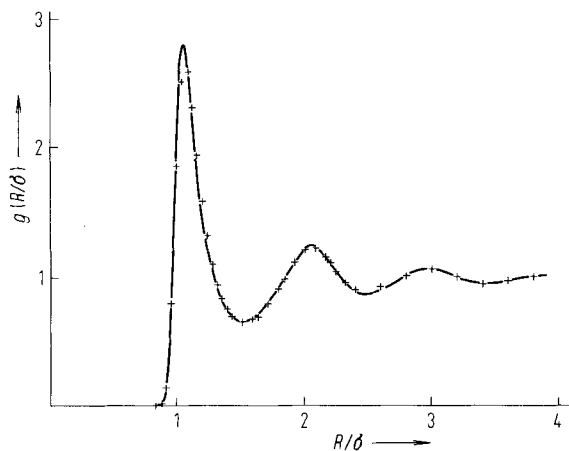


Abb. 4. Paarkorrelationsfunktion für eine Lennard-Jones-Flüssigkeit bei der Temperatur $1,273 \cdot \epsilon k^{-1}$ und der Dichte $0,85 \sigma^{-3}$. Die durchgezogene Kurve wurde nach der beschriebenen Störungsmethode berechnet, die Kreuze geben Resultate der Computer-Simulation [27] wieder.

Paarkorrelationsfunktion wurde bis zur zweiten Ordnung durchgeführt^[29]. Eine andere Möglichkeit für die Wahl des Referenzsystems bietet sich an, wenn man u in Gl. (2) durch den Boltzmann-Faktor $\exp[-u/kT] = f$ ersetzt und aus der analogen Entwicklung wieder den isotropen Term $f_{00}^{(000)}$ verwendet. Man beachte, daß $f_{00}^{(000)}$ nicht ausschließlich durch $u_{00}^{(000)}$ bestimmt ist; ein Blick auf Gl. (1) zeigt, daß alle u -Koeffizienten hineinspielen. Über den Ansatz $f_{00}^{(000)} = \exp[-u_{\text{ref}}/kT]$ läßt sich nun wieder das durch u_{ref} charakterisierte Referenzsystem definieren und mit diesem die Störungsrechnung durchführen^[30]. In Analogie zum atomaren Fall kann man auch allein den repulsiven Anteil des Potentials berücksichtigen und mit dem entsprechenden Term $f_{00}^{(000)}$ ein effektives Harte-Kugel-Potential definieren, das dann als Referenz dient^[31]. Der nächste logische Schritt besteht darin, vom sphärischen zum nichtsphärischen Referenzsystem überzugehen. Dieses Verfahren erfordert zusätzlichen Rechenaufwand: Man muß die Störungstheorie zweimal anwenden, um zum endgültigen System zu gelangen^[32,33].

5. Von der Struktur zur Thermodynamik

Ein weiterer Vorteil der Entwicklung gemäß Gl. (2) besteht darin, daß die altbekannten statistisch-mechanischen Ausdrücke für thermodynamische Größen^[34–40] für jeden einzelnen Entwicklungsterm benutzt werden können. Als Beispiel diene der Konfigurationsanteil zur inneren Energie, der bei direkter Übertragung der bekannten Beziehung

$$E_{m_1 m_2}^{(11)2(12)} = \frac{1}{2} N_A \cdot \rho \int_0^{\infty} u_{m_1 m_2}^{(11)2(12)}(R) \cdot g_{m_1 m_2}^{(11)2(12)}(R) \cdot 4\pi R^2 dR \quad (10)$$

ergibt. Die einzelnen Beiträge werden addiert, um zur inneren Energie zu kommen. Analog kann man den Druck berechnen.

In einigen Fällen ist die thermodynamische Größe durch nur einen einzigen Term der Entwicklung gegeben, es tritt sozusagen eine Auswahlregel in Kraft. Dies trifft zu für die Ausdrücke

$$G^{(1)} - 1 \sim \rho \int_0^{\infty} [g_{00}^{(110)}(R) - \delta_{10}] 4\pi R^2 dR \quad (11)$$

speziell ist $G^{(0)}/(\rho kT)$ die isotherme Kompressibilität, $G^{(1)}$ der Kirkwoodsche Korrelationsfaktor, der in die Theorie der Dielektrizitätszahl eingeht^[41], und $G^{(2)}$ der Kerrsche Korrelationsfaktor, der bei der Theorie der Lichtstreuung auftritt^[42].

In der Regel sind also bei molekularen Flüssigkeiten die höheren Entwicklungskoeffizienten von gleicher Wichtigkeit wie im Fall atomarer Systeme der isotrope Term.

6. Experimentelle Strukturbestimmungen

6.1. Neutronen- und Röntgenstreuung

Bei Strukturbestimmungen nutzt man die Interferenz von Wellen aus, um Abstände zwischen zwei Beugungszentren auszumessen. Voraussetzung für einen Erfolg dieses Verfahrens ist die Bedingung, daß die Wellenlänge etwa die gleiche Größenordnung wie der zu bestimmende Abstand hat. Wie die Abbildungen 2 und 4 zeigen, liegen die intermolekularen Abstände im Bereich von 10^{-10} m (dies gilt natürlich auch für intramolekulare Abstände, die uns in diesem Zusammenhang aber nicht interessieren, sondern lediglich störende zusätzliche Interferenzen ergeben), so daß Röntgen- und Neutronenstrahlung die genannte Bedingung erfüllen. Die Wellenlänge λ der Neutronen hängt über die De-Broglie-Gleichung

$$h = \lambda \cdot mv = \lambda \cdot \sqrt{2mE} \quad (12)$$

mit der Neutronengeschwindigkeit v und der Neutronenenergie E zusammen; m ist die Neutronenmasse. Um eine Wellenlänge von $7 \cdot 10^{-11}$ m (dies ist die gleiche Wellenlänge wie die der oft benutzten $\text{MoK}\alpha$ -Röntgenstrahlung) zu erhalten, braucht man Neutronen mit Geschwindigkeiten von 5651 ms^{-1} oder Energien von 167 meV. Die Neutronenenergie ist also viel höher als die thermische Energie kT bei 25°C , die ca. 25 meV beträgt; deshalb spricht man von „heißen“ Neutronen. Die aus einem Reaktor austretenden Neutronen müssen für die zu besprechenden Experimente folglich aufgeheizt werden. Aus dem Vergleich zwischen den Geschwindigkeiten der Neutronen und der Röntgenquanten (letzte haben Lichtgeschwindigkeit, d. h. $3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$) wird verständlich, daß die Strukturbestimmung mit Neutronen Schwierigkeiten mit sich bringt, weil sich die Moleküle in Flüssigkeiten mit ähnlichen Geschwindigkeiten bewegen. Gerade aus diesem Grund verwendet man ja Neutronen, um dynamische Prozesse zu studieren. Hier führt der Dopplereffekt, der auf die Bewegung der Beugungszentren zurückgeht, zu einer merklichen Energieänderung der gestreuten Neutronen (inelastische Streuung), die dann analysiert wird. Bei Strukturbestimmungen mit Neutronen interessiert man sich nicht für die Dynamik. Deshalb verzichtet man auf die Energieanalyse und bestimmt lediglich die Anzahl der gestreuten Neutronen unabhängig von deren Energie. Jedoch müssen die Energieänderungen bei der Datenauswertung be-

rücksichtigt werden; dies geschieht durch die Placzek-Korrektur.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen Beugungsexperimenten mit Röntgenstrahlen und Neutronen betrifft die Beugungszentren. Röntgenstrahlen werden an den Elektronenhüllen der Atome gebeugt, während die Neutronen bis zum Atomkern durchdringen und an diesem gestreut werden. Daraus ergeben sich zwei Folgerungen: 1) Bei einer einzigen Atomsorte sind die Beugungszentren für Röntgenstrahlen alle gleich, während sie für Neutronen wegen des Auftretens verschiedener Kernisotope und auch wegen der möglichen Existenz eines Kernspins, der dann mit dem Neutronenspin unterschiedlich koppeln kann, durchaus verschieden sein können. Unterschiedliche Streuzentren zerstören aber die Interferenzfähigkeit der Strahlung zum Teil, so daß die Streustrahlung kohärente (interferenzfähige) und inkohärente (nicht interferenzfähige) Anteile enthält. Je nach Ursache unterscheidet man Isotopen- und Spininkohärenz; nur den ersten Effekt kann man (durch Verwendung isotonenreiner Proben) unterdrücken, während bei zu starker Spininkohärenz eines Isotops möglicherweise auf dessen Anwendung verzichtet werden muß. Ein wichtiger Grenzfall ist das ¹H-Isotop, das zu 98% inkohärent streut (s. u.). 2) Die räumliche Ausdehnung der Beugungszentren ist sehr verschieden. Die Zentren für Röntgenstrahlen sind etwa ebenso groß wie die Wellenlänge der Strahlung; bei der Neutronenstreuung kann man dagegen von Punktzentren sprechen. Für die Winkelverteilung der Streustrahlung bedeutet das, daß Röntgenstrahlen anisotrop und Neutronen isotrop am Atom gestreut werden.

Die Streuung am isolierten Atom wird quantitativ durch die Streulänge beschrieben, d. h. die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Zentrum. Sie hat für beide Strahlungen die Größenordnung von 10⁻¹⁵ m, entspricht also der Dimension eines (klassischen) Elektrons oder Kerns. Man unterscheidet kohärente und inkohärente Streulängen; erstere sind für Strukturuntersuchungen von besonderem Interesse und sollen mit *f* bezeichnet werden. Wie oben dargelegt, ist *f* bei Neutronen eine winkelunabhängige, bei Röntgenstrahlung eine winkelabhängige Größe. Eine Auswahl von Streulängen mehrerer Isotope (im gebundenen Zustand) bei der Neutronenstreuung zeigt Tabelle 1^[43-45], während Streulängen für Röntgenstreuung in Abbildung 5 dargestellt sind^[46].

Geht man von einzelnen Atomen nun zunächst zur atomaren Flüssigkeit über, so wird die Streustrahlung wegen möglicher Interferenzen nicht mehr isotrop sein. Man mißt dann die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung und schließt aus den Resultaten auf die Struktur der Flüssigkeit. In Abbildung 6 ist der prinzipielle Aufbau eines Streuexperimentes skizziert. Die aus einer Quelle für monochromatische Strahlung kommenden Quanten mit dem Impuls $\hbar\vec{k}_0$ und der Energie *E*₀ treffen auf die senkrecht zur Zeichenebene angeordnete zylinderförmige Probe *P* und werden von dieser gestreut. Nach dem Streuprozess haben die Quanten den Impuls $\hbar\vec{k}$ und die Energie *E*. Sie werden von einem unter dem Streuwinkel 2θ aufgestellten Detektor gezählt. Statt der gezeigten Transmissionsgeometrie benutzt man bei Röntgenstreuexperimenten auch oft die Reflektionsgeometrie; dabei ist die Probenoberfläche eben, und die Winkelhalbierende zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl steht stets senkrecht zur Oberfläche. Man erreicht dies durch syn-

Tabelle 1. Streulängen für Neutronenstreuung.

Ordnungszahl	Isotop	Kohärente Streulänge <i>f</i> [a] [10 ⁻¹⁵ m]
1	¹ H	-3.74
	² H	6.67
6	¹² C	6.65
	¹³ C	6.0
7	¹⁴ N	9.36
	¹⁵ N	6.44
8	¹⁶ O	5.80
	¹⁷ O	5.78
	¹⁸ O	6.00
9	¹⁹ F	5.66
15	³¹ P	5.13
16	³² S	2.80 [b]
	³³ S	4.74
	³⁴ S	3.48
17	³⁵ Cl	11.70 [c]
	³⁷ Cl	3.08
18	³⁶ Ar	24.3
	⁴⁰ Ar	1.82
35	⁷⁹ Br	6.78 [d]
	⁸¹ Br	6.80
53	¹²⁷ I	5.28

[a] Bei der Neutronenstreuung wird diese Streulänge für Isotope im gebundenen Zustand gewöhnlich mit *b* bezeichnet. [b] L. Koester, K. Knopf, W. Waschkowski, Z. Phys. A 289, 399 (1979). [c] L. Koester, K. Knopf, W. Waschkowski, Z. Phys. A 282, 371 (1977). [d] L. Koester, persönliche Mitteilung.

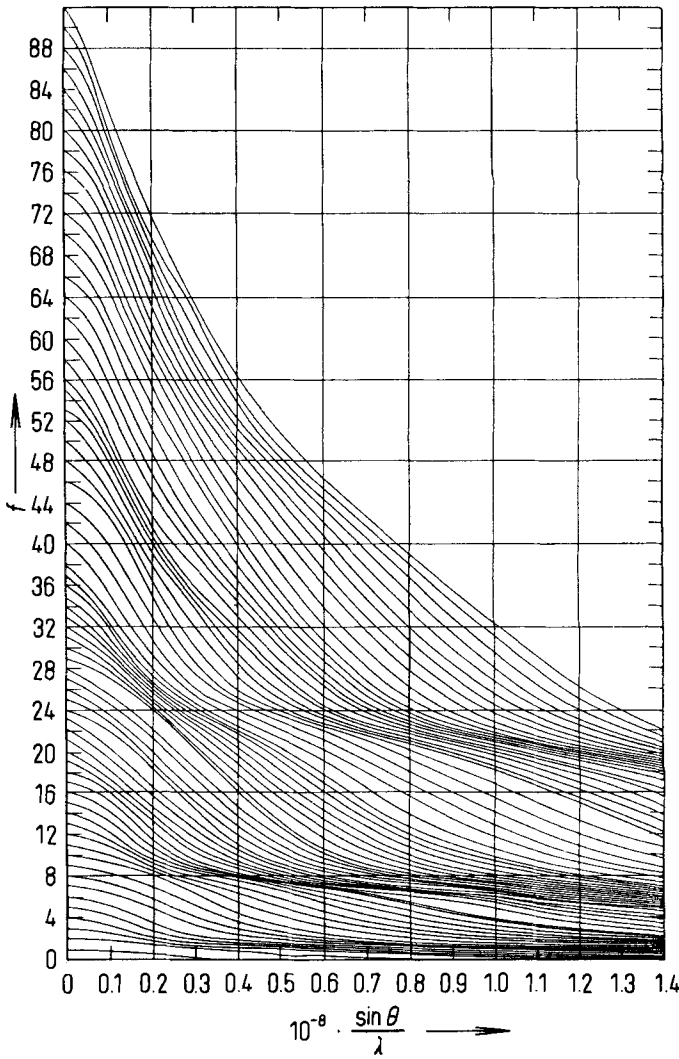


Abb. 5. Streulängen *f* von neutralen Atomen für Röntgenstrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ und von der Wellenlänge λ. Bei θ = 0 ist *f* mit der Ordnungszahl des Elements identisch, so daß sich die Kurven sofort den Elementen zuordnen lassen (nach [46]).

chrone Drehungen von Quelle und Detektor oder von Probe und Detektor. Die Flüssigkeitsküvette muß so beschaffen sein, daß sie möglichst wenig Untergrundstreuung ergibt; bei

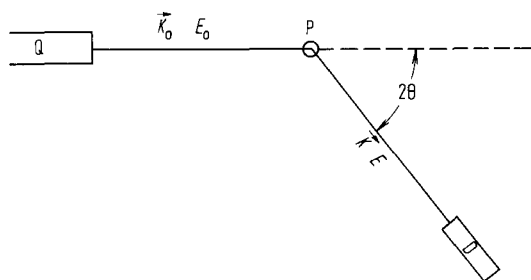


Abb. 6. Prinzipielle Anordnung eines Streuexperiments. Q: Quelle für monochromatische Strahlung, P: Probe, D: Detektor, \vec{K}_0 : Wellenvektor der einfallenden Strahlung, \vec{K} : Wellenvektor der gestreuten Strahlung, E_0 : Energie der einfallenden Strahlung, E : Energie der gestreuten Strahlung, 2θ : Streuwinkel.

Neutronenstreuung sind Vanadiumküvetten, bei Röntgenstreuung Berylliumküvetten geeignet. Man mißt nun die Intensität der in einen differentiellen, durch die Detektoröffnung gegebenen Raumwinkel gestreuten Strahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel, indem man den Detektor um die Probe herumschiebt. Hierbei kann man durch Verwendung von Bänken mit mehreren Detektoren viel Zeit sparen, da die gestreute Strahlung an den einzelnen Detektoren unter verschiedenen Winkeln gleichzeitig gemessen wird. In Abbildung 7 sind Meßergebnisse für Röntgen- und Neutronenbeugung an Dichlormethan zu sehen^[47].

Vernachlässigt man zunächst die Energieänderung beim Streuprozess, so beträgt die Impulsänderung bei elastischer Streuung

$$\hbar \vec{\kappa} = \hbar \vec{k}_0 - \hbar \vec{k} \quad (13)$$

oder für den Betrag

$$\kappa = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \theta \quad (14)$$

wenn man den Cosinussatz anwendet, $k = k_0$ beachtet und die De-Broglie-Gleichung (12) einsetzt. In diesem Fall hängt die Impulsänderung lediglich von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und dem Streuwinkel ab. Wie bereits erwähnt, führt die merkliche Energieänderung bei der Neutronenstreuung dazu, daß die Messung bei gegebenem Streuwinkel nicht einer Messung bei konstantem κ entspricht, was dann zur Placzek-Korrektur Anlaß gibt. Mit der Umrechnung (14) können wir nun die Streuintensität als Funktion des Impulsänderung κ angeben.

Die allgemeine Streutheorie für atomare Flüssigkeiten^[43, 45, 46, 48, 49] verknüpft nun diese Streuintensität mit der Paarkorrelationsfunktion, welche die Flüssigkeitsstruktur beschreibt. Der Zusammenhang lautet

$$I_{\text{koh}}(\kappa) \sim f^2 \left\{ 1 + \rho \int_0^\infty [g(R) - 1] j_0(\kappa R) 4\pi R^2 dR \right\} \quad (15)$$

Hier interessiert nur der kohärente Anteil der Streustrahlung (Index koh); der inkohärente Anteil muß zunächst abgezogen werden. Man kann ihn aus Tabellenwerten für inkohärente Streulängen errechnen. Der Ausdruck in geschweiften

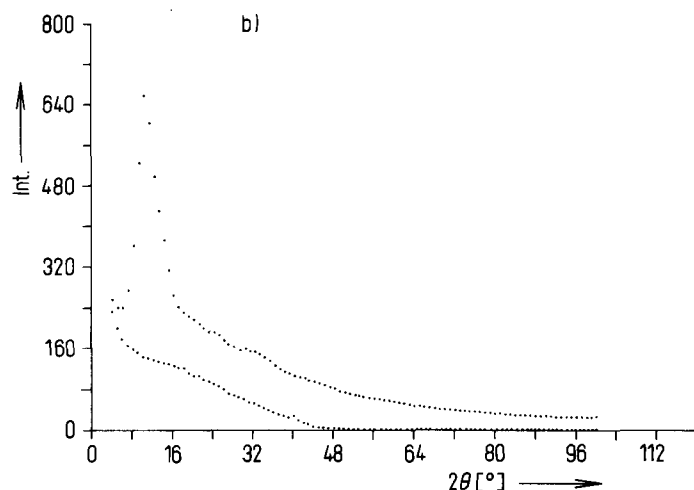
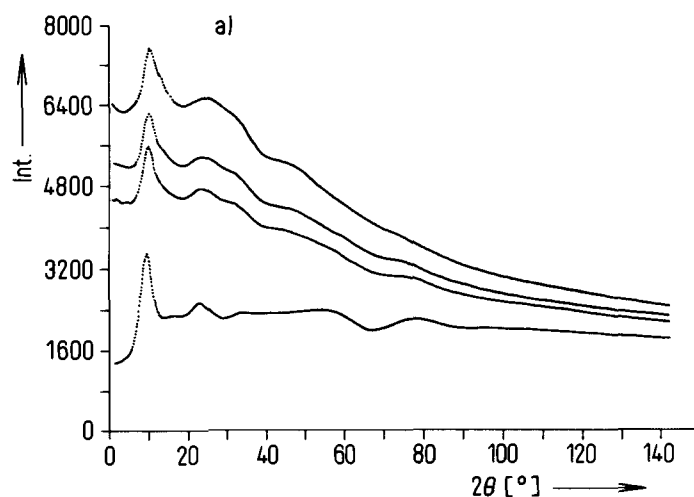


Abb. 7. Ergebnisse a) der Neutronen- und b) der Röntgenstreuung an Dichlormethan. Aufgetragen ist die Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel. a) Kurven von oben nach unten: CH_2Cl_2 , $0.64 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 + 0.36 \text{ CD}_2\text{Cl}_2$ (bei dieser Zusammensetzung ist die mittlere kohärente Streulänge des Wasserstoffs Null!), $0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 + 0.5 \text{ CD}_2\text{Cl}_2$ (Angaben in Molenbrüchen) und CD_2Cl_2 . Der starke Intensitätsabfall der ^1H -haltigen Proben mit zunehmendem Streuwinkel ist durch inelastische Streueffekte bedingt und muß in der Placzek-Korrektur berücksichtigt werden. b) Obere Kurve: mit CH_2Cl_2 gefüllte Küvette, untere Kurve: leere Berylliumküvette.

Klammer heißt Strukturfaktor; sein zweiter Summand modifiziert also die durch f^2 gegebene Atomstreuung. j_0 ist die sphärische Besselfunktion nullter Ordnung. Der Ausdruck in eckiger Klammer enthält die um ihren Grenzwert bei großem R verminderte Paarkorrelationsfunktion; der Kontinuumsanteil trägt nämlich nur zur Streuintensität bei extrem kleinen Winkeln bei und kann ohnehin nicht gemessen werden, weil der unabgelenkte Strahl bei $2\theta = 0$ dominiert.

Wir gehen nun zu den molekularen Flüssigkeiten über. Da die Streuzentren jetzt entweder zu demselben Molekül oder zu verschiedenen Molekülen gehören können, müssen intramolekulare und intermolekulare Streubeiträge unterschieden werden. Außerdem muß die orientierungsabhängige Molekülparkorrelationsfunktion $g(R, \Omega_1, \Omega_2, \Omega_{12})$ in den Zusammenhang mit der Intensität der intermolekularen kohärenten Streuung eingehen. Ein Vorteil der Entwicklung der Molekülparkorrelationsfunktion gemäß Gl. (2) besteht darin, daß die für atomare Flüssigkeiten bekannten Zusammenhänge termweise übernommen werden können. Deshalb gelangt man unter Beachtung von Gl. (15) zum Ergebnis^[6, 7, 50, 51]

$$I_{\text{koh}}^{(l_1 l_2 l_3)} \sim a_{m_1}^{(l_1)}(\kappa) a_{m_2}^{(l_2)}(\kappa) \cdot \left\{ 1 + \rho \int_0^\infty [g_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_3)}(R) - \delta(l, m; 0)]_{j_{l_1 l_2}}(\kappa R) 4\pi R^2 dR \right\} \quad (16)$$

Die Beiträge werden addiert, um zur Streuintensität zu kommen. Überträgt man Gl. (15) für atomare Systeme sinngemäß, so ist $a_m^{(l)}(\kappa)$ jetzt die Streulänge der Moleküle; wegen gleicher Größenordnung des Moleküls und der Wellenlänge der Strahlung ist $a_m^{(l)}$ nun auch bei der Neutronenstreuung winkelabhängig. Die beiden Summanden in der geschweiften Klammer sind der intramolekulare und der intermolekulare Anteil. Gl. (16) vereinfacht sich für den isotropen Term $g_{00}^{(000)}$ zu Gl. (15); das Kroenecker-Symbol $\delta(l, m; 0)$ ergibt nur in diesem Fall Eins, sonst ist es Null. Um die Streulängen der Moleküle zu erhalten, setzt man voraus, daß die atomaren Streulängen durch die Molekülbildung nicht verändert werden. Das trifft bei der Neutronenstreuung sicherlich zu, während bei der Röntgenstreuung, weil sie an den Elektronenhüllen stattfindet, diese Voraussetzung zweifelhaft ist. Dann benötigt man zur Berechnung von $a_m^{(l)}$ lediglich die atomaren Streulängen sowie die Koordinaten der Atome innerhalb des molekülfesten Koordinatensystems.

Um nun mit Streuexperimenten zur Struktur einer molekularen Flüssigkeit zu gelangen, muß man Gl. (16) anwenden und möglichst viele g -Koeffizienten zu bestimmen versuchen. Neben den üblichen, mehr oder weniger routinemäßigen Korrekturverfahren für Streuexperimente (Korrekturen für Untergrund, Absorption, Mehrfachstreuung, im Neutronenexperiment zusätzlich Placzek-Korrektur) ist also zuerst eine Aufteilung in kohärente und inkohärente sowie in intramolekulare und intermolekulare Anteile vorzunehmen. Bei der letzteren Aufteilung macht man sich die Tatsache zunutze, daß die Molekülstruktur beim Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase praktisch unverändert bleibt. Man gibt die aus der Gasphase bekannte Struktur daher vor und berechnet die Streuintensität, die bei großen Streuwinkeln mit der gemessenen übereinstimmen muß, da hier der intermolekulare Anteil bereits abgeklungen ist. Diskrepanzen kann man bereinigen, indem man geringe Strukturänderungen zuläßt.

Die Tatsache, daß die abgetrennte intermolekulare kohärente Streuintensität dann noch aus vielen Einzeltermen gemäß dem zweiten Summand in Gl. (16) besteht, braucht uns nicht allzusehr zu entmutigen. Die Anzahl der g -Koeffizienten hängt von der Ausprägtheit der Orientierungen ab; je unschärfer diese sind, um so weniger von Null verschiedene Koeffizienten existieren. Die Reduktion aufgrund von Symmetrien wurde ebenfalls schon ausführlich behandelt. Hinzu kommt, daß die in Gl. (16) nicht explizit aufgeführten Proportionalitätsfaktoren und insbesondere die Streulängen der Moleküle mit steigenden Indices rasch abnehmen. Beispielsweise stellte sich heraus, daß bei Chloroform mit der Molekülsymmetrie C_{3v} nur vier Terme einen merklichen Einfluß auf die beobachtete Intensität haben. Falls so wenige Terme von Bedeutung sind, kann man mit der gleichen Anzahl von Streuexperimenten eine experimentelle Aufteilung vornehmen, wenn man von Experiment zu Experiment die Streulängen der Moleküle variiert. Natürlich darf die Flüssigkeitsstruktur dabei nicht verändert werden. Die beiden Möglichkeiten sind: 1) Verwendung unterschiedlicher Strahlungen (Röntgen, Neutronen, neuerdings auch Elektronen^[52]), 2)

Verwendung unterschiedlicher Isotope in der Neutronenstreuung. Im zweiten Fall ist erforderlich, daß sich die kohärenten Streulängen der Isotope genügend unterscheiden. Ein Blick auf Tabelle 1 zeigt, daß speziell bei organischen Flüssigkeiten die Auswahl geeigneter Isotope sehr klein ist: Chlor ist ideal, Stickstoff recht gut, Kohlenstoff, Sauerstoff und Brom sind unbrauchbar, Fluor, Phosphor und Iod bestehen aus nur einem Isotop. Mit ^1H gibt es Schwierigkeiten, einmal weil der inkohärente Streuanteil so stark ist, zum anderen weil die Placzek-Korrektur groß ist. Dies ist aus Abbildung 7 sehr gut zu erkennen: Die Streukurven zeigen mit zunehmendem ^1H -Gehalt einen stärker werdenden monotonen Abfall zu größeren Winkeln hin, bedingt durch inelastische Streuung. Trotzdem können wir auf dieses Isotop nicht verzichten, da die Auswahl eben so gering ist. Erfolgreiche Messungen mit ^1H sind bei Chloroform kürzlich abgeschlossen worden^[53]. Selbstverständlich muß die Atomkonzentration des Elements, dessen Isotope variiert werden, im Molekül genügend hoch sein, d. h. je weniger sich die Streulängen der Isotope unterscheiden, umso größer sollte die Konzentration sein. Sind schließlich alle Bedingungen günstig, so daß genügend Streuexperimente ausgeführt werden können, so lassen sich die einzelnen Beiträge zur Streuintensität an jedem κ -Wert berechnen, indem man den resultierenden Satz simultaner Gleichungen nach diesen Termen auflöst. Wie Gl. (16) zeigt, können allerdings nur solche Terme mit diesem Verfahren separiert werden, deren Streulängen-Vorfaktor unabhängig variiert werden kann; eine Aufteilung in Terme mit gleichen l_1 und l_2 , aber verschiedenen l_3 ist demnach grundsätzlich ausgeschlossen.

Bis jetzt sind Streuexperimente mit dem Ziel der Bestimmung von g -Koeffizienten nur an wenigen Flüssigkeiten ausgeführt worden: Wasser^[52], Acetonitril^[51], Chloroform^[53, 54], Methylchlorid, -bromid, -iodid^[55] und Dichlormethan^[47]. Die Experimente am Wasser wurden mit den drei Arten von Strahlungen ausgeführt^[52, 56], während unsere Arbeitsgruppe die Neutronenstreuung unter Verwendung verschiedener Isotope bevorzugt. Bei Acetonitril wurden die Stickstoffisotope ^{14}N und ^{15}N ^[57, 58], bei Chloroform die Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl ^[54, 59] sowie die Wasserstoffisotope ^1H und ^2H ^[53], bei Dichlormethan die Wasserstoffisotope ^1H und ^2H ausgetauscht. Bei den Methylhalogeniden wurde die Abstufung von Eigenschaften innerhalb der homologen Reihe ausgenutzt, um die Streubeiträge gemäß Gl. (16) zu trennen. In allen Fällen wurde zusätzlich die Röntgenstreuung^[47, 51, 55, 60] hinzugezogen. Das am gründlichsten bearbeitete System ist Chloroform, für das es fünf unabhängige Streuexperimente gibt. Man kann, wie bei Chloroform geschehen^[59], nämlich auch Mischungen von Isotopen untersuchen, solange sämtliche Gleichungen in dem zu lösenden simultanen Gleichungssystem linear unabhängig voneinander sind, was bei drei Zusammensetzungen noch erfüllt ist. Sinnvoll ist die Untersuchung einer zusätzlichen Mischung aber nur, wenn die reinen Isotope stark unterschiedliche Streulängen haben, sonst fallen die Unterschiede in der Streuintensität zwischen einem reinen Isotop und der Mischung zu gering aus. Bei Chlorisotopen sind die Verhältnisse besonders günstig. Abbildung 8 gibt die für Chloroform bestimmten Koeffizienten $g_{00}^{(000)}$, $g_{00}^{(101)}$, $g_{00}^{(110)}$ und $g_{00}^{(202)}$ wieder^[53], wobei zu beachten ist, daß in $g_{00}^{(110)}$ noch Anteile von $g_{00}^{(112)}$ enthalten sind, die nicht abgetrennt werden können. Durch die Kombination mehrerer Experimente, die ihrerseits statistische Schwankungen

der Meßpunkte aufweisen, gelangt man zu den eingezeichneten Unsicherheiten. Es sei erwähnt, daß die Neutronenstreuung einen Hochflußreaktor erfordert; trotzdem benötigt man noch zwei bis drei Tage Meßzeit pro Isotop. Die Messungen unserer Arbeitsgruppe wurden am Reaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble ausgeführt.

Im folgenden soll eine qualitative Interpretation dieser Ergebnisse gegeben werden. Der Koeffizient $g_{00}^{(000)}$ beschreibt die Verteilung der Molekülzentren, oder richtiger der Koordinatennullpunkte des molekülfesten Systems, das, wie früher besprochen, beliebig in das Molekül gelegt werden kann. Im betrachteten Fall befindet sich der Koordinatenursprung im Kohlenstoffatom des Chloroforms, und die z-Achse ist identisch mit der dreizähligen Achse in Richtung der C—H-Bindung. $g_{00}^{(000)}$ oszilliert um Eins und zeigt im Bereich der ersten Nachbarn bei 4.5 Å ein erstes und bei 9 Å ein zweites (sehr schwaches) Maximum. Die Fläche unter dem ersten Maximum, obgleich nicht eindeutig definiert, dient zu einer Abschätzung der Anzahl nächster Nachbarn; bei Chloroform findet man ca. sechs Nachbarmoleküle um ein beliebig herausgegriffenes Molekül. Rechts vom ersten Maximum bemerkt man eine Schulter, eine bei atomaren Flüssigkeiten unbekannte Erscheinung. Die übrigen g -Koeffizienten geben Auskunft über Orientierungskorrelationen. Wie bei $g_{00}^{(000)}$, bei dem Werte über Eins auf eine bevorzugte Konfiguration hinweisen, deuten positive Produkte $g_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})} \cdot \Phi_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})}$ entsprechend Gl. (2) für die Terme höherer Ordnung auf bevorzugte Orientierungen hin (man denke daran, daß nur der $g_{00}^{(000)}$ -Term um Eins, alle höheren Terme um Null oszillieren). Die beiden Faktoren müssen gleiches Vorzeichen haben, damit ein positives Produkt resultiert. Wir müssen also das Vorzeichen der Winkelfunktion Φ kennen, speziell nur der niedrigen Entwicklungsterme $\Phi_{00}^{(01)}$ mit $l=1$ und $l=2$ sowie $\Phi_{00}^{(10)}$ mit $l=1$. Wird der Winkel zwischen der z-Achse des molekülfesten Koordinatensystems und dem intermolekularen Zentren-Zentren-Vektor mit β bezeichnet, so gilt der einfache Zusammenhang

$$\Phi_{00}^{(101)} \sim -\cos \beta \tag{17}$$

$$\Phi_{00}^{(202)} \sim \frac{3}{2} \cos^2 \beta - \frac{1}{2}$$

der in Abbildung 9 graphisch dargestellt ist. Für $\Phi_{00}^{(110)}$ gibt es identische Beziehungen, nur daß β dann den Winkel zwischen den z-Achsen zweier Moleküle beschreibt. Vergleichen wir nun Abbildung 9 mit Abbildung 8, so lassen sich die in

Tabelle 2. Orientierungskorrelationen in flüssigem Chloroform, abgeleitet aus Abb. 8 und 9.

R-Bereich [Å]	Vorzeichen von $g^{(101)}$ $g^{(202)}$		Winkelbereich für β [°] [a]
4-5	—	+	0- 55
5-6	+	—	90-125
6-7	?	+	0- 55 oder 125-180

R-Bereich [Å]	Vorzeichen von $g^{(110)}$	Winkelbereich für β [°] [b]
4-5	—	0- 90
5-6	+	90-180
6-7	—	0- 90

[a] Winkel zwischen C₃-Achse des Moleküls und intermolekularem Zentren-Zentren-Vektor. [b] Winkel zwischen den C₃-Achsen zweier Moleküle.

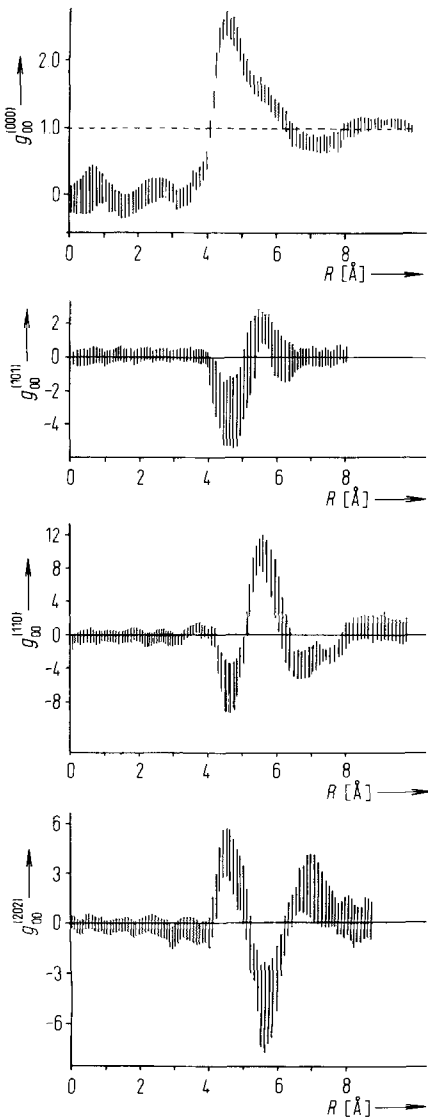


Abb. 8. Entwicklungskoeffizienten der Paarkorrelationsfunktion für Chloroform bei 25 °C (nach [53]).

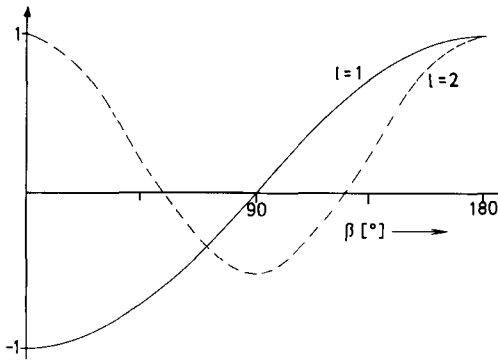


Abb. 9. Winkelfunktionen $\Phi_{00}^{(101)}$ oder $\Phi_{00}^{(110)}$ gemäß Gl. (17) für $l=1$ und $l=2$.

Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse ableiten. Es können somit allein auf qualitativer Basis recht interessante Schlüsse gezogen werden. Für stärker quantitative Interpretationen betrachtet man zweckmäßiger die Quotienten $g_{m_1 m_2}^{(l_1 l_2 l_{12})} / g_{00}^{(000)}$, die, wie bereits erwähnt, die Winkelmittelwerte der Φ -Funktionen in verschiedenen Abständen vom Referenzmolekül angeben.

6.2. Lichtstreuung, dielektrische Messungen und kernmagnetische Relaxation

Neben den Streuexperimenten mit Neutronen und Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge für Strukturuntersuchungen ideal ist, haben noch einige andere experimentelle Verfahren eine gewisse Bedeutung. Allerdings ergeben diese lediglich integrale Strukturgrößen gemäß Gl. (11), da entweder die Impulsänderung wegen zu großer Wellenlänge [siehe Gl. (14)], wie bei der Lichtstreuung, Null wird oder im Experiment überhaupt keine Impulsänderung, wie bei Messungen der Dielektrizitätszahl oder der kernmagnetischen Relaxation, registriert wird. Lichtstreuung und dielektrische Untersuchungen haben gemeinsam mit der Röntgenbeugung den Nachteil, daß die Elektronenhüllen beteiligt sind; deshalb können Polarisierungseffekte zu einer unübersichtlichen Veränderung derjenigen molekularen Eigenschaften führen, die in die entsprechenden Meßgrößen eingehen. Dies sind Dipolmoment und Polarisierbarkeit der Moleküle, zwei Eigenschaften, die sich gegenüber Moleküldrehungen wie die irreduziblen Darstellungen der kontinuierlichen dreidimensionalen Drehgruppe mit $l=1$ (Dipolmoment) und $l=2$ (Polarisierbarkeit) verhalten. Aus diesem Grund kann man diese Komponenten der Entwicklung selektiv nach Gl. (2) bestimmen, was sicherlich ein Vorteil dieser Methoden ist. Bei der kernmagnetischen Relaxation fehlt dagegen diese Selektivität. Bei dieser, aber auch bei der Lichtstreuung, kommen zusätzliche Komplikationen durch die molekulare Bewegung herein, wie wir es schon bei der Neutronenstreuung gesehen hatten.

Lichtstreuungsexperimente werden bei Wellenlängen um 5000 Å durchgeführt. Man unterscheidet hier zwischen Experimenten, bei welchen die Polarisierungsebene des einfallenden und des gestreuten Lichts parallel zueinander sind, und Experimenten, bei denen die Polarisationsvektoren des einfallenden und des gestreuten Lichts einen rechten Winkel miteinander bilden. Die polarisierte Streuung enthält eine *isotrope* Komponente, welche vom rotationsinvarianten Anteil der molekularen Polarisierbarkeit, α_0 , herrührt. Wegen der Kugelsymmetrie kann diese Streukomponente nicht von der Orientierung der Moleküle abhängen, so daß sie direkt mit dem $G^{(0)}$ -Term verknüpft ist^[6,42,61,62]:

$$I_{\text{iso}} \sim \alpha_0^2 G^{(0)} \quad (18)$$

Hier ist I die gesamte, über alle Frequenzen integrierte Streuintensität. Der *anisotrope* Anteil der molekularen Polarisierbarkeit führt zur depolarisierten Streuung. Für die Gesamtintensität I_{aniso} existiert ein analoger Zusammenhang, diesmal jedoch mit $G^{(2)}$ ^[42,62]

$$I_{\text{aniso}} \sim (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})^2 G^{(2)} \quad (19)$$

wenn man sich auf Moleküle mit drei- und mehrzähliger Symmetrieachse beschränkt. Dann sind α_{\perp} und α_{\parallel} die Polarisierbarkeitskomponenten senkrecht bzw. parallel zu dieser Achse. Es gibt eine Vielzahl älterer Untersuchungen der Gesamtintensität I_{aniso} für reine Flüssigkeiten. Die Auswertung der Streudaten für die Gesamtstreuung ist jedoch nicht unproblematisch. Einen Überblick über diese Schwierigkeiten und über die ältere Literatur geben Pecora et al.^[63]

In den letzten Jahren hat sich herausgestellt, daß der Term $G^{(2)}$ nicht nur bei der Gesamtintensität I_{aniso} auftritt. Keyes

und Kivelson^[64] fanden, daß Orientierungspaarkorrelationen auch in das Frequenzspektrum der depolarisierten Lichtstreuung eingehen. Falls sich die Moleküle in der Flüssigkeit nach dem Gesetz einer rotatorischen Diffusionsgleichung umorientieren, nimmt die depolarisierte Rayleigh-Linie die Form einer einfachen Lorentz-Kurve mit einer Halbwertsbreite

$$\Delta \nu = 1/(2\pi c \tau_{\text{LS}}) \quad (20)$$

(in Wellenzahlen: cm^{-1}) an, wobei c die Lichtgeschwindigkeit und τ_{LS} eine Korrelationszeit für die molekulare Umorientierung sind. τ_{LS} enthält im Gegensatz zur Korrelationszeit τ_s für die Umorientierung einzelner Moleküle auch Orientierungskorrelationsbeiträge und wird deshalb häufig kollektive Korrelationszeit genannt. Zwischen τ_{LS} und τ_s besteht im Grenzfall diffusiver Umorientierung der Zusammenhang

$$\tau_{\text{LS}} = \frac{G^{(2)}}{J^{(2)}} \cdot \tau_s \quad (21)$$

$J^{(2)}$ ist ein Faktor, der dynamische Korrelationen zwischen benachbarten Molekülen berücksichtigt. In Flüssigkeiten mit kleinen Molekülen, in welchen keine spezifischen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken existieren, sollte $J^{(2)} \approx 1$ sein. Dann läßt sich Gl. (21) zur Bestimmung von $G^{(2)}$ benutzen. Dazu muß in unabhängigen Experimenten τ_{LS} aus Lichtstreuungsexperimenten und τ_s aus Messungen der kernmagnetischen Relaxation oder aus Raman-Untersuchungen bestimmt werden. Pecora et al. haben experimentelle Ergebnisse für $G^{(2)}$ zusammengestellt^[63].

Die Dielektrizitätszahl ϵ ist über die Kirkwood-Fröhlich-Gleichung mit dem Term $G^{(1)}$ verknüpft^[41]:

$$\frac{(\epsilon - \epsilon^{\infty}) \cdot (2\epsilon + \epsilon^{\infty})}{\epsilon \cdot (\epsilon^{\infty} + 2)^2} = \frac{1}{9} \cdot \frac{\rho}{\epsilon_0 kT} \cdot G^{(1)} \mu_0^2 \quad (22)$$

Man muß nicht nur den statischen Wert von ϵ kennen, der üblicherweise durch Kapazitätsmessungen bei Frequenzen im Megahertz-Bereich bestimmt wird, sondern auch einen Hochfrequenzwert ϵ^{∞} , zu dem die Rotation der Dipole nicht mehr und die Molekülschwingungen noch nicht beitragen. Es ist also gar nicht so einfach, die richtige Frequenz zu finden. ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums, μ_0 das Dipolmoment des isolierten Moleküls. Neuere Bestimmungen von $G^{(1)}$ über einen größeren Dichte- und Temperaturbereich sind in^[65] zu finden.

Schließlich soll noch kurz auf den Zusammenhang zwischen der kernmagnetischen Relaxationszeit T_1 ^[66] und der Flüssigkeitsstruktur hingewiesen werden. Wie schon bei der Streuung, ist auch hier die gewünschte Information im intermolekularen Beitrag enthalten, der experimentell durch Isotopenverdünnungsexperimente abgetrennt werden kann^[67]. Es kommt hauptsächlich die Relaxation von Protonen in Frage, da bei anderen Kernen der intermolekulare Beitrag von untergeordneter Bedeutung ist. Ein Nachteil ist die Abhängigkeit sowohl von der Struktur als auch von der Dynamik; man kann auch nicht, wie bei den Streumethoden, eine Integration über alle Frequenzen zur Eliminierung der Dynamik durchführen, da der bei Flüssigkeiten normaler Viskosität interessierende Frequenzbereich technisch nicht zugänglich ist (>10 GHz, derzeit höchste erreichbare NMR-

Protonen-Frequenz 600 MHz). Folglich ist man darauf angewiesen, Bewegungsmodelle zu Hilfe zu nehmen, die bei der intermolekularen Relaxation besonders kompliziert werden, da sowohl Rotation als auch Translation der Moleküle zu berücksichtigen sind. Unter der Annahme, daß Rotation und Translation nicht gekoppelt und durch Diffusionsgleichungen beschreibbar sind, kann die intermolekulare Relaxationsgeschwindigkeit $1/T_1$ schließlich mit den g -Koeffizienten verknüpft werden^[68].

7. Schluß

In diesem Überblick über die Struktur molekularer Flüssigkeiten wurde ein konsequenter Standpunkt vertreten: Nur Arbeiten, welche die vollständige Molekülpaarkorrelationsfunktion, ausgedrückt durch die g -Koeffizienten, zugrunde legen, wurden besprochen. Da es sich um eine übergeordnete Beschreibung handelt, aus der Teilergebnisse abgeleitet werden können, ist dieser Standpunkt vertretbar. Ein bestechender Vorteil ist die einfache Übertragbarkeit der für sphärische Teilchen bekannten Zusammenhänge auf molekulare (nichtsphärische) Systeme bei Verwendung von g -Koeffizienten. Jetzt soll noch kurz auf andere Wege zur Behandlung der Struktur in molekularen Flüssigkeiten eingegangen werden.

Ein naheliegender Weg ist die Beibehaltung sphärischer, orientierungsgemittelter Atumpaarkorrelationsfunktionen auch in molekularen Flüssigkeiten (die Mittelung über die Orientierungen ist bei jeweils festem Atom-Atom-Abstand vorzunehmen). Bei einem Molekül aus n nicht äquivalenten Atomen gibt es $(1/2)(n^2 + n)$ solcher Funktionen. Man kann zwar bei Kenntnis der g -Koeffizienten alle diese Atumpaarkorrelationsfunktionen ausrechnen^[69], der umgekehrte Weg ist dagegen nicht möglich.

Mitunter ist die Berechnung thermodynamischer Daten aus diesen Funktionen äußerst kompliziert, wie beispielsweise die Beziehung für den Druck zeigt^[70]. Selbstverständlich ist die Ermittlung von Atumpaarkorrelationsfunktionen über die Computer-Simulation genauso möglich wie die Bestimmung der g -Koeffizienten; man entnimmt dem Simulationslauf eben weniger vollständige Informationen. Außer den bereits zitierten Arbeiten sind hier noch Computer-Simulationen an den Systemen H_2O , C_6H_6 , NH_3 , CCl_4 (zusammengestellt in^[71]) und CH_4 ^[72] zu nennen. Legt man den Atom-Atom-Wechselwirkungen ein Harte-Kugel-Potential zugrunde, so kann man mit einer modifizierten Percus-Yevick-Theorie (RISM-Theorie) Atumpaarkorrelationsfunktionen auch analytisch berechnen^[73]. Ein Vergleich mit Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten ist leicht durchführbar, da die Streuformeln, formuliert mit Atumpaarkorrelationsfunktionen wie in Gl. (15), einfach additiv zur gesamten Streuintensität beitragen. Durch Kombination unterschiedlicher Beugungsexperimente wie Elektronen-, Röntgen- und Neutronenstreuung oder durch Verwendung unterschiedlicher Isotope bei der Neutronenstreuung kann man wieder die Einzelbeiträge eliminieren^[52,53,56].

Um aus einem einzigen Streuexperiment oder aus einer der integralen Beziehungen für $G^{(1)}$, $G^{(2)}$ oder T_1 Strukturinformationen zu erhalten, benötigt man verständlicherweise recht detaillierte Modellvorstellungen. Auf diese Arbeiten, von denen es eine größere Anzahl gibt, wurde nicht eingegangen. Über derartige Ergebnisse aus Röntgenbeugungsun-

tersuchungen^[74] und aus Messungen der kernmagnetischen Relaxation^[75] existieren neuere Zusammenstellungen.

Es wird noch einiger Anstrengungen bedürfen, bis unsere Kenntnisse über molekulare Flüssigkeiten den Stand der Kenntnisse über atomare Flüssigkeiten erreicht haben. Die gegenwärtigen, verstärkten Forschungstätigkeiten sind allerdings recht vielversprechend. Insbesondere ist zu hoffen, daß einfach anwendbare statistisch-mechanische Strukturberechnungen entwickelt werden, damit man nicht nur auf Computer-Simulationen angewiesen ist. Erst dann wird man in verstärktem Maße durch Vergleich mit den beschriebenen Experimenten realistische Potentiale entwickeln können, aus denen sich sämtliche Meßgrößen berechnen lassen. Gegenwärtig herrscht der für den Experimentator erfreuliche Zustand, daß man auf seine Messungen noch nicht verzichten kann.

Eingegangen am 4. Juli 1979 [A 328]

- [1] F. A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory. Wiley, New York 1971.
- [2] D. W. Jepsen, H. L. Friedman, J. Chem. Phys. 38, 846 (1963).
- [3] J. A. Pople, Proc. R. Soc. London A 221, 498 (1954).
- [4] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird: The Molecular Theory of Gases and Liquids. Wiley, New York 1954.
- [5] W. A. Steele, J. Chem. Phys. 39, 3197 (1963).
- [6] L. Blum, A. J. Torruella, J. Chem. Phys. 56, 303 (1972).
- [7] L. Blum, A. H. Narten, Adv. Chem. Phys. 34, 203 (1976).
- [8] A. J. Stone, Mol. Phys. 36, 241 (1978).
- [9] J. Downs, K. E. Gubbins, S. Murad, C. G. Gray, Mol. Phys. 37, 129 (1979).
- [10] R. A. Sack, J. Math. Phys. 5, 260 (1964).
- [11] K. E. Gubbins, C. G. Gray, P. A. Egelstaff, M. S. Ananth, Mol. Phys. 25, 1353 (1973).
- [12] F. Vesely: Computereperimente an Flüssigkeiten. Physik Verlag, Weinheim 1978.
- [13] W. B. Streett, K. E. Gubbins, Annu. Rev. Phys. Chem. 28, 373 (1977).
- [14] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, J. Comput. Phys. 23, 327 (1977).
- [15] W. B. Streett, D. J. Tildesley, Proc. R. Soc. London A 348, 485 (1976).
- [16] P. S. Y. Cheung, J. G. Powles, Mol. Phys. 30, 921 (1975).
- [17] K. Singer, A. Taylor, J. V. L. Singer, Mol. Phys. 33, 1757 (1977).
- [18] P. S. Y. Cheung, J. G. Powles, Mol. Phys. 32, 1383 (1976).
- [19] W. B. Streett, D. J. Tildesley, Proc. R. Soc. London A 355, 239 (1977).
- [20] O. Steinhauser, M. Neumann, Mol. Phys. 37, 1921 (1979).
- [21] M. S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963).
- [22] G. J. Throop, R. J. Bearman, J. Chem. Phys. 42, 2408 (1965).
- [23] W. R. Smith, D. Henderson, Mol. Phys. 19, 411 (1970).
- [24] L. Verlet, J. J. Weis, Phys. Rev. A 5, 939 (1972).
- [25] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 54, 5237 (1971).
- [26] D. Henderson, E. W. Grundke, J. Chem. Phys. 63, 601 (1975).
- [27] L. Verlet, Phys. Rev. 165, 201 (1968).
- [28] P. A. Egelstaff, C. G. Gray, K. E. Gubbins in A. D. Buckingham: MTP International Review of Science. Serie II, Bd. 2. Butterworths, London 1975, S. 299.
- [29] K. E. Gubbins, C. G. Gray, Mol. Phys. 23, 187 (1972).
- [30] J. W. Perram, L. R. White, Mol. Phys. 28, 527 (1974).
- [31] S. Sung, D. Chandler, J. Chem. Phys. 56, 4989 (1972).
- [32] K. C. Mo, K. E. Gubbins, J. Chem. Phys. 63, 1490 (1975).
- [33] S. I. Sandler, Mol. Phys. 28, 1207 (1974).
- [34] P. A. Egelstaff: An Introduction to the Liquid State. Academic Press, London 1967.
- [35] F. Kohler: The Liquid State. Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [36] C. A. Croxton: Introduction to Liquid State Physics. Wiley, London 1975.
- [37] J. P. Hansen, I. R. McDonald: Theory of Simple Liquids. Academic Press, London 1976.
- [38] R. O. Watts, I. J. McGee: Liquid State Chemical Physics. Wiley, New York 1976.
- [39] D. A. McQuarrie: Statistical Mechanics. Harper & Row, New York 1976.
- [40] J. A. Barker, D. Henderson, Rev. Mod. Phys. 48, 587 (1976).
- [41] C. J. F. Böttcher: Theory of Electric Polarization. Vol. I. Elsevier, Amsterdam 1973.
- [42] A. Ben-Reuven, N. D. Gershon, J. Chem. Phys. 51, 893 (1969).
- [43] B. T. M. Willis: Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering. Oxford University Press, London 1973.
- [44] L. Koester in: Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 80. Springer, Berlin 1977.
- [45] G. E. Bacon: Neutron Diffraction. Clarendon Press, Oxford 1975.

- [46] H. P. Klug, L. E. Alexander: X-Ray Diffraction Procedures. Wiley, New York 1974.
- [47] W. Jung, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1978.
- [48] A. C. Wright, Adv. Struct. Res. Diff. Methods 5, 1 (1974).
- [49] W. Marshall, S. W. Lovesey: Theory of Thermal Neutron Scattering. Clarendon Press, Oxford 1971.
- [50] W. A. Steele, R. Pecora, J. Chem. Phys. 42, 1863 (1965).
- [51] H. Bertagnolli, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 35, 177 (1978).
- [52] E. Kálmán, G. Pálkás, P. Kovács, Mol. Phys. 34, 505 (1977).
- [53] H. Bertagnolli, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe 1979.
- [54] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, P. Chieux, Mol. Phys. 36, 1769 (1978).
- [55] M. Fitzgerald, Dissertation, Universität Karlsruhe 1979.
- [56] A. H. Narten, J. Chem. Phys. 56, 5681 (1972).
- [57] H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 32, 759 (1976).
- [58] H. Bertagnolli, P. Chieux, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 32, 1731 (1976).
- [59] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, P. Chieux, Mol. Phys. 35, 199 (1978).
- [60] H. Bertagnolli, D. O. Leicht, M. D. Zeidler, Mol. Phys. 35, 193 (1978).
- [61] L. Blum, H. L. Frisch, J. Chem. Phys. 55, 1188 (1971).
- [62] B. J. Berne, R. Pecora: Dynamic Light Scattering. Wiley, New York 1976.
- [63] D. R. Bauer, J. I. Brauman, R. Pecora, Annu. Rev. Phys. Chem. 27, 443 (1976).
- [64] T. Keyes, D. Kivelson, J. Chem. Phys. 56, 1057 (1972).
- [65] E. U. Franck in A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos: Organic Liquids. Wiley, Chichester 1978.
- [66] T. C. Farrar, E. D. Becker: Pulse and Fourier Transform NMR. Academic Press, New York 1971.
- [67] M. D. Zeidler: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 659 (1965).
- [68] M. D. Zeidler, Mol. Phys. 30, 1441 (1975).
- [69] J. S. Høye, G. Stell, J. Chem. Phys. 65, 18 (1976).
- [70] I. Aviram, D. J. Tildesley, W. B. Streett, Mol. Phys. 34, 881 (1977).
- [71] L. V. Woodcock in A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos: Organic Liquids. Wiley, Chichester 1978.
- [72] S. Murad, D. J. Evans, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. J. Tildesley, Mol. Phys. 37, 725 (1979).
- [73] D. Chandler, J. Chem. Phys. 59, 2742 (1973).
- [74] H. W. Zimmermann in A. D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos: Organic Liquids. Wiley, Chichester 1978.
- [75] H. G. Hertz, Prog. Colloid Polym. Sci. 65, 92 (1978).

Photophysikalische und photochemische Prozesse in micellaren Systemen

Von Nicholas J. Turro, Michael Grätzel und André M. Braun^[*]

Wäßrige Lösungen oberflächenaktiver Stoffe haben die faszinierende Eigenschaft, Organismen zu bilden: Oberhalb einer kritischen micellaren Konzentration (CMC) assoziieren die gelösten Detergensmoleküle spontan zu multimolekularen Einheiten von etwa kolloidaler Dimension, die Micellen genannt werden. Typisch für die Struktur dieser Agglomerate ist das hydrophobe Innere, in dem die Kohlenwasserstoffketten des Amphiphils enthalten sind, während die hydrophilen Kopfgruppen an der Grenzfläche lokalisiert sind und mit der wäßrigen Phase in Wechselwirkung stehen. Ionische Micellen besitzen naturgemäß eine geladene Oberfläche und folglich eine elektrische Doppelschicht mit einer Potentialdifferenz zwischen Pseudophase und Wasser von bis zu mehreren hundert Millivolt. Micellare Systeme haben somit mikroheterogenen Charakter: Das elektrostatische Potential und die im Innern vorherrschende Polarität sind von jenen des umgebenden Lösungsmittels klar unterscheidbar. Für photochemische Studien ist die in micellaren Systemen mögliche molekulare Organisation von Reaktanten besonders attraktiv. Durch vergleichende Studien in micellaren Systemen und in homogener Lösung können mechanistische Details einer Reaktion untersucht oder aber bestimmte Reaktionswege bevorzugt oder erschwert werden. In einfachen mikroheterogenen Systemen werden Reaktionsgeschwindigkeit und Effizienz im wesentlichen durch lokale elektrostatische Potentiale und durch die Kompartimentierung der Reaktanten in verschiedenen Zonen des Organismus bestimmt. Für die Durchführung schneller photophysikalischer oder photochemischer Prozesse ist diese Kompartimentierung und die sie beschreibende Statistik der Verteilung solubilisierter Moleküle (Sonden) von besonderer Bedeutung. Funktionalisierte Micellen unterscheiden sich von einfachen micellaren Systemen dadurch, daß das amphiphile Molekül selbst eine funktionelle Gruppe enthält, die sich an einem photochemischen Prozeß beteiligt. In derartigen Organismen lassen sich oft erstaunliche kooperative Effekte beobachten.

1. Einführung

In diesem Beitrag wird zunächst das zur Zeit gebräuchliche Modell der Micelle vorgestellt, wie sie aus ionischen oberflächenaktiven Stoffen in wäßriger Lösung entsteht.

[*] Prof. Dr. N. J. Turro

Department of Chemistry, Columbia University
New York, N. Y. 10027 (USA)

Prof. Dr. M. Grätzel, Priv.-Doz. Dr. A. M. Braun

Institut de Chimie Physique, Ecole Polytechnique Fédérale Ecublens
CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Wertvolle Informationen über Zusammensetzung, Struktur und dynamische Eigenschaften dieser Micellen sind durch Photolumineszenz-Experimente erhältlich. Wir zeigen, wie photolumineszierende und photochemische Sonden zur Erforschung der Micellstruktur und der Phasentrennung in diesen mikroheterogenen Systemen dienen können. Überdies wird darauf hingewiesen, daß sich photophysikalische und photochemische Reaktionen in micellaren Systemen von analogen Prozessen in homogener Lösung erheblich unterscheiden^[1].